

LAPPEENRANNAN-LAHDEN TEKNILLINEN YLIOPISTO LUT

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Satu Vatanen

**RASVOJEN EPÄPUHTAUKSIEN VAIKUTUS VISKOSITEETIIN JA
SUODATETTAVUUTEEN**

Tarkastajat: Professori Antti Häkkinen

DI Paula Vehmaanperä

Ohjaajat: D. Sc. (Tech.) Susanna Kuitunen

D. Sc. (Tech.) Ronny Wahlström

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT
LUT School of Engineering Science
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Satu Vatanen
Rasvojen epäpuhtauksien vaikutus viskositeettiin ja suodatettavuuteen

Diplomityö
2019

68 sivua, 32 kuvaa, 14 taulukkoa ja 8 liitettä

Tarkastajat: Professori Antti Häkkinen
DI Paula Vehmaanperä

Ohjaajat: D. Sc. (Tech.) Susanna Kuitunen
D. Sc. (Tech.) Ronny Wahlström

Avainsanat: suodatus, viskositeetti, tiheys, rasvat ja öljyt, esikäsittely, mallinnus

Tämän diplomityön tarkoitus on tutkia epäpuhtauksien vaikutusta rasvojen viskositeettiin ja suodatettavuuteen. Epäpuhtauksilla tarkoitetaan tässä tapauksessa lähinnä komponentteja, joita muodostuu esimerkiksi triglyseridien hajoamistuotteina, joita ei yleensä poisteta itse suodatuksella. Työssä on käytetty malliaineita seosten valmistamisessa sekä kolmea teknistä rasvaa. Malliaineet mahdollistivat sen, että jokaisen epäpuhtauskomponentin vaikutuksia pystyttiin tarkastelemaan yksitellen. Suodatuskokeiden lisäksi mitattiin viskositeetteja, tiheyksiä ja vesipitoisuuksia seoksista. Tarkoituksena ei ollut tutkia puhdistuksen tehokkuutta.

Tässä työssä esitellään viskositeetin ja tiheyden matemaattiset yhtälöt lämpötilan riippuvuuden ilmaisemiseksi. Lisäksi on kokeiltu kahta viskositeettimallia, joista massapohjainen viskositeettimalli osoittautui paremmaksi kuin moolipohjainen viskositeettimalli.

Saadut tulokset osoittivat, että epäpuhtauksilla on pieni vaikutus viskositeettiin, mutta niillä voi olla suuri vaikutus suodatusvastukseen. Osa epäpuhtauksista alensi seoksen viskositeettiä ja paransi suodatusominaisuuksia. Tutkituista komponenteista vain vapailta rasvahapoilla oli merkittävä vaikutus sekä viskositeettiin että suodatusvastukseen. Muutamat epäpuhtaudet hidastivat suodatusta, vaikka niiden vaikutus viskositeettiin oli pieni. Samanaikaisesti osalla epäpuhtauksilla ei ollut vaikutusta viskositeettiin tai suodatukseen tai vaikutus oli hyvin pieni. Savelle lasketut kakkujen ominaisvastukset osoittivat, että suodatukseen vaikuttaa viskositeetin ja tiheyden lisäksi myös muita tekijöitä.

ABSTRACT

Lappeenranta-Lahti University of Technology LUT
LUT School of Engineering Science
Degree Program of Chemical Engineering

Satu Vatanen

Impact of different impurity classes on viscosity and filterability of fats

Master's thesis
2019

68 pages, 32 figures, 14 tables and 8 appendices

Examiners: Professor Antti Häkkinen
DI Paula Vehmaanperä

Supervisors: D. Sc. (Tech.) Susanna Kuitunen
D. Sc. (Tech.) Ronny Wahlström

Keywords: filtration, viscosity, density, fats and oils, pretreatment, modelling

The impact of different impurities on the viscosity and filterability of fats was studied. Filtration experiments were performed using blends with model impurity compounds and three technical fat samples. In this case impurity means degradation products of triglycerides which are usually not removed by filtration. The use of model compounds enabled to examine the individual effect of the components more carefully. Viscosities, densities and moisture content were also determined. The purpose of the thesis was not to investigate the effectiveness of purification.

In this thesis, the mathematical equations of temperature dependences are presented for viscosity and density. Two different viscosity models were tested. Mass based viscosity model was found to be more accurate than mole based viscosity model.

The results showed that impurities have a small effect on viscosity but can have a significant effect on filtration resistance. Based on the experiments it can be said that some impurities lowered the viscosity and improved filtration properties. Of the impurities studied, only free fatty acids had a significant effect on the viscosity and filtration resistance. Some impurities caused a significantly slower filtration although their effect on viscosity was small and some had little or no impact on viscosity or filterability. Calculated specific cake resistances proved that filtration is influenced also by other factors than viscosity and density.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Nesteellä 1.6.–31.11.2019 välisenä aikana. Haluan kiittää työni ohjaajiani Susanna Kuitusta ja Ronny Wahlströmiä ja tarkastajina toimineita Antti Häkkistä ja Paula Vehmaanperää. Työn aihe oli mielenkiintoinen ja tarjosi haasteita. Kiitos esikäsittelylaboratorion henkilökunnalle, jolta sain aina tarvittaessa neuvoja liittyen työn kokeelliseen osuuteen.

Kiitos koulukavereilleni yhteisistä hetkistä. Kiitos ystävilleni, kun tsemppasitte juuri silloin, kun itse sitä eniten tarvitsin. Matkaan on mahtunut paljon ikimuistoisia hetkiä, jotka tekevät juuri tästä hetkestä erittäin tärkeän itselleni. Pitkä opiskelurupeama on päättymäisillään ja nyt on aika tuulten uusien.

Porvoossa 3.12.2019

Satu Vatanen

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	10
	KIRJALLISUUSOSA	12
2	RASVAT	12
2.1	Rasvat raaka-aineina	15
2.1.1	Eläinrasva.....	15
2.1.2	Kasviöljy	17
2.1.3	Jäterasvat.....	18
2.2	Rasvojen epäpuhtaudet	19
2.2.1	Kasviöljyt.....	20
2.2.2	Eläinrasvat.....	24
3	RASVAN ESIKÄSITTELY	25
4	SUODATUS	28
5	VIKOSITEETTI	33
5.1.	Viskositeetin mittaaminen	34
5.2	Tiheys- ja viskositeettikorrelointi	36
5.3	Tiheys- ja viskositeettimallit.....	38
	KOKEELLINEN OSA	40
6	TYÖN TARKOITUS JA TAVOITTEET	40
7	MATERIAALIT JA MENETELMÄT	41
7.1	Materiaalit	41
7.2	Menetelmät	42
7.2.1	Viskositeetin määrittäminen	42
7.2.2	Vesipitoisuuden määrittäminen	44
7.2.3	Tiheyden määrittäminen	44
7.2.4	Painekammiosuodatus	45
7.2.5	Laskeutumiskoe.....	47
8	TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU	47
8.1	Viskositeetin määrittäminen.....	47
8.2	Tiheyden määrittäminen.....	52
8.3	Suodatuskokeet	53
8.4	Vesipitoisuudet	60
9	JOHTOPÄÄTÖKSET	62

LÄHTEET	65
LITTEET	68

SYMBOLILUETTELO

A	suodatusmateriaalin pinta-ala, m ²
a	vakio, leikkauskohta
b	vakio, kulmakerroin
b _s	suodatusvastus, (GPa*s)/kg ²
C ₀ (T)	kalibrointivakio, s
D _p	partikkelin halkaisija, m
E _a	aktivointienergia virtaukselle, J
f	säädettävä parametri, yleensä 0,5-1,0
g ₀	gravitaatiovakio, m/s
K	kakun läpäisevyys, m ²
K ₀	Kozenyn vakio
L	pedin korkeus/kakun korkeus, m
Q	virtausnopeus, m ³ /s
R	kaasuvakio, J/(K mol)
R _m	suodatinväliaineen vastus, 1/m
R _c	suodinkakun vastus, 1/0,3048m
r	suodatinsysteemin vastus
S ₀	hiukkasten ominaispinta-ala, m ² /g
T	lämpötila, K
t	virtausaika kapillaariputkessa, s
U _m	teoreettinen virtausnopeus, m/s
w	kakun massa/pinta-ala, kg/m ²
w _i	aineen i paino-osuus, g
x _i	massaosuus, g/g
x _i	komponentin mooliosuus, mol/mol

α	kakun ominaisvastus, m/kg
$\alpha_{esikakku}$	esikakun ominaisuus, m/kg
α_{savi}	saven ominaisuus, m/kg
Δp	painehäviö, N/m ²
ε	kakun huokoisuus, -
η	kinemaattinen viskositeetti, m ² /s
μ	dynaaminen viskositeetti, Pa*s
μ_i	komponentin i viskositeetti, Pa*s
μ_m	massapohjaisen seoksen viskositeetti, Pa*s
μ_{mix}	moolipohjaisen seoksen viskositeetti; Pa*s
ρ	tiheys, g/cm ³
ρ_i	komponentin i tiheys, kg/m ³
ρ_m	fluidin tiheys, kg/m ³
ρ_s	kiinteän aineen tiheys, kg/m ³

LYHENNELUETTELO

AF	animal fat, eläinrasva
DG	diglycerides, diglyseridi
EtOH	ethanol, etanoli
FFA	free fatty acid, vapaa rasvahappo
GlyOH	glycerol, glyseroli
MG	monoglycerides, monoglyseridi
PA	phosphatidic acid, fosfatidihappo
PC	phosphatidylcholine, fosfatidylikoliini
PE	phosphatidylethanolamine, fosfatidylietanoliamiini
PI	phosphatidylinositol, fosfatidyylinositoli
PLO	palmitic-linoleic-oleic acid, palmitiini-linoleeni-oleiinihappo
PLP	palmitic-linoleic-palmitic acid, palmitiini-linoleeni-palmitiinihappo
POO	palmitic-oleic-oleic acid, palmitiini-oleiini-oleiinihappo
POP	palmitic-oleic-palmitic acid, palmitiini-oleiini-palmitiinihappo

PS	phosphatidylserine, fosfatidyyliiseriini
PLO	palmitic-linoleic-oleic acid, palmitiini-linoleeni-oleiinihappo
PLP	palmitic-linoleic-palmitic acid, palmitiini-linoleeni-palmitiinihappo
RBD PO	refined, bleached and deodorized palm oil, puhdistettu palmuöljy
TCO	technical corn oil, tekninen maissiöljy
C4:0A	butyric acid, butaanihappo

1 JOHDANTO

Öljyt ja rasvat sisältävät pääasiallisesti triglyseridejä, jotka koostuvat glyserolirungosta, johon on liittyneenä kolme rasvahappoa. Öljyistä voidaan valmistaa laajalti eri tuotteita ja niitä voidaan hyödyntää sekä elintarviketeollisuudessa että oleokemiateollisuudessa. Öljyt ja rasvat sisältävät luonnostaan epäpuhtauksia, mutta epäpuhtauksia voi muodostua lisää huonon varastoinnin seurauksena esimerkiksi väärän säilytyslämpötilan takia. Epäpuhtaudet vaihtelevat raaka-aineiden välillä riippuen öljyn alkuperästä. Kaikki rasvat käyvät läpi epäpuhtauksien poiston eli niin sanotun esikäsittelyvaiheen. Kaikki rasvat prosessoidaan jollakin tavalla, jotta rasvapitoiset jätteet ja tähteetkin saadaan hyötykäyttöön. (O'Brien et al. 2000, s. 90-91; Gupta, 2017, s. 8-9).

Öllyjen ja rasvojen fysikaaliset ominaispiirteet vaihtelevat, johon vaikuttavat muun muassa rasvahappokoostumus ja epäpuhtaudet. Kasvien rasvahappokoostumukseen vaikuttavat ilmasto, maaperän ravinteikkaus, kasvien terveys, siementen sijainti kukissa ja geneettiset variaatiot. Eläinperäisten rasvojen ominaisuuksiin puolestaan vaikuttavat eläimen laji, ruokavalio, terveys, rasvan sijainti ruhosssa ja eläimen ikä. (O'Brien et al. 2000, s. 95).

Tutkimuksia teknisten rasvojen koostumuksista ja epäpuhtauksien vaikutuksista viskositeettiin ja suodatettavuuteen löytyy kirjallisuudesta rajallisesti. Tämän työn tavoitteena on tutkia rasvojen ominaisuuksia muun muassa prosessin ja raaka-ainehallinnan optimoimiseksi. Tavoitteena on löytää sopiva viskositeettimenetelmä rasvanäytteille. Tässä työssä epäpuhtaudella tarkoitetaan muuta kuin triglyseridiä kuten etanolia, vapaita rasvahappoja, triglyseridien hajoamistuotteita ja butaanihappoa. Tarkoituksena on tutkia miten erilaiset epäpuhtauskomponentit vaikuttavat viskositeettiin ja suodatukseen. Valkaisu on yksi puhdistusmenetelmä, jossa öljyyn lisätään adsorbenttisavea, johon epäpuhtaudet imeytyvät ja lopulta savi erotetaan suodattamalla pois. Valkaisu esitellään tarkemmin luvussa 3.

Seoksen viskositeetti on yksi tärkeimmistä suodatusnopeuteen vaikuttavista tekijöistä. Joten tässä työssä viskositeetti on tarpeellista ymmärtää useissa prosesseissa. Nestevirtauksen ominaisuuksiin vaikuttaa muun muassa viskositeetti, johon pääasiassa vaikuttavat paine ja lämpötila. Viskositeettia on hyvä mitata tai arvioida mallinnuksen avulla, koska se vaikuttaa

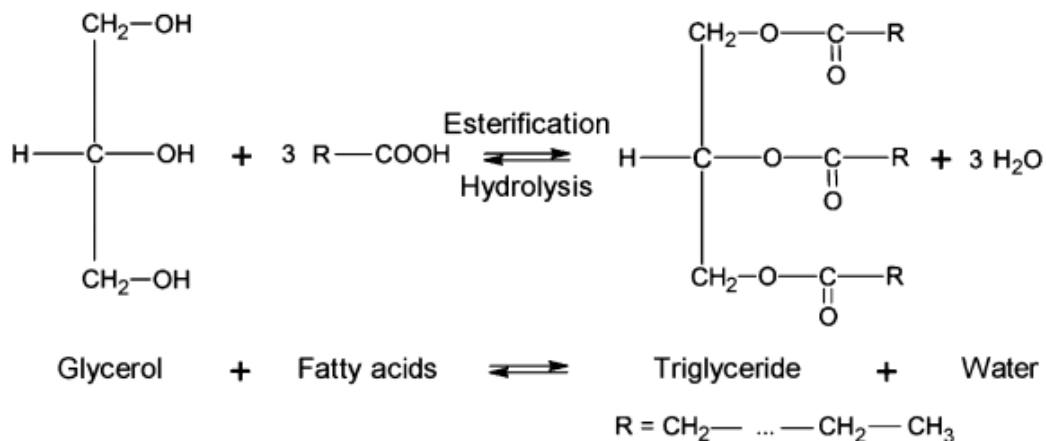
moneen asiaan esimerkiksi kemikaalin käsittelyssä kuten sekoitukseen, pumppaamiseen, kuljetukseen ja materiaalivalintoihin. (Messaâdi et al. 2015, s. 2).

Diplomityö on jaettu kirjallisuus- ja kokeelliseen osuuteen. Kirjallisuusosuudessa on esitelty rasvojen ominaisuuksia sekä tyypillisimpiä epäpuhtauksia ja niiden puhdistusmenetelmiä. Tämän jälkeen on käsitelty lyhyesti suodatusta ja viskositeetin teoriaa ja kuinka viskositeettiä ja tiheyttä voidaan korreloida ja mallintaa. Kokeellisessa osuudessa tarkastellaan valmistettujen malliaineseosten viskositeetti-, tiheys-, suodatus- ja kosteustuloksia.

KIRJALLISUUSOSA

2 RASVAT

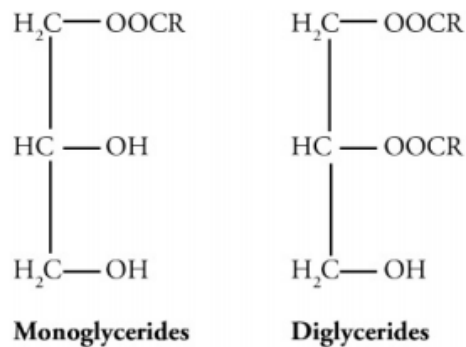
Rasvamolekyyli muodostuu glyserolista, johon on liittynyt kolme rasvahappomolekyyliä esterisidoksin (Kuva 1). Rasvahapot ovat alifaattisia monokarboxylihappoja, joiden toisesta ketjun päästä löytyy metyyliryhmä. Luonnosta löytyy useita erilaisia rasvahappoja, joista yleisimmät ovat palmitiini-, oleiini- ja linoleenihappo. Rasvahapot eroavat toisistaan hiiliketjun pituuden ja sidostyyppien mukaan sekä funktionaalisilta ryhmiltään. Tyydyttyneitä rasvahappoja löytyy hiiliketjuilla 1-32. Rasvahapot jaetaan tyydyttyneisiin ja tyydyttymättömiin rasvahappoihin. Tyypillisimmät luonnosta saatavien rasvahappojen hiiliketjupituudet vaihtelevat 4-22 hiilen välillä, joista C₁₈ on yleisin ketjun pituus. Rasvahappoja nimetään käyttämällä yksinkertaista merkitsemistapaa, jossa ensin merkitään hiilen määrä hiiliketjussa ja sen jälkeen kaksoissidosten määrä ketjussa esimerkiksi C₁₈:1, joka tarkoittaa kertatyydytynyttä oleiinihappoa. Kaksoissidoksen paikka ilmoitetaan n-x, jossa x on kaksoissidoksen paikka lähimmästä rasvahapon metyyliryhmästä laskettuna, oleiinihapolla se on n-9. (Gunstone et al. 2007, s. 1-2).



Kuva 1 Triglyseridien esteröityminen ja hydrolysoituminen. Esteröinnissä glyseroliin liittyy kolme rasvahappoa ja hydrolyysissä triglyseridi reagoi veden kanssa, jolloin muodostuu mono- ja diglyseridejä ja lopulta glyserolia riippuen hydrolyysin onnistuneisuudesta. (Kuva otettu Tenbohlen & Koch, 2010, s. 825).

Rasva luokitellaan kompleksiseksi triglyseridiksi silloin kun siihen on liittynyt erilaisia rasvahappoja, kun taas sellainen rasva, joka sisältää ainoastaan yhdentyypistä rasvahappoa

kutsutaan yksinkertaiseksi triglyseridiksi. Luonnosta saatavat öljyt ja rasvat sisältävät suurimmaksi osaksi triglyseridejä lukuun ottamatta merieläimet, jotka sisältävät eetterilipidejä. Triglyseridit voidaan jakaa rasvoihin ja öljyihin niiden olomuotonsa mukaan. Huoneenlämmössä kiinteä triglyseridi on rasva kun taas nestemäinen triglyseridi on öljy. Kuvassa 2 on esiteltyä osittaistriglyseridit, joita ovat mono- ja diglyseridit. Täydellisessä hydrolyysissä jäljelle jää vain glyseroli ja kolme rasvahappoa (Kuva 1). (O'Brien et al. 2000, s. 20 & 23-25).



Kuva 2 Osittaistriglyseridien rakennekaavat mono- ja diglyserideille, joita muodostuu hydrolyysin aikana. Monoglyseridissä on ainoastaan liittyneenä yksi esteröitynyt rasvahappo, kun taas diglyseridissä niitä on kaksi kappaletta (kuva otettu Gupta, 2017, s. 8).

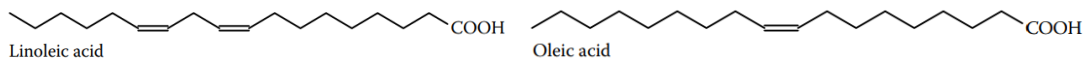
Sulamispiste vaihtelee hiiliketjun pituuden ja yksöis- ja kaksoissidosten mukaan. Sulamispiste on yleensä matalampi parittomalla hiiliketjulla verrattuna parilliseen hiiliketjuun. Taulukossa I nähdään kuinka margariinihapolla on matalampi sulamispiste palmitiinihappoon nähden. Yli 10 hiilen tyydyttynyt ketju muuttuu jo kiinteäksi huoneenlämmössä. Pääsääntöisesti voidaan sanoa mitä korkeampi sulamispiste tyydyttyneellä rasvahapolla on, sitä pidempi hiiliketju sillä on. Kahden tai useamman cis-kaksoissidoksen löytyminen rasvahaposta laskee rasvahapon sulamispistettä verrattuna yhtä pitkään tyydyttyneeseen rasvahappoon. (Gunstone et al. 2007, s. 3-4 & 6).

Taulukko I Rasvahappojen sulamispisteitä. Rasvahapon lyhytnimessä ensin hiiliketjun pituus ja sitten kaksoissidosten määrä (mukaillen Gunstone et al. 2007, s. 2, 5 ja 6).

Triviaalinimi	Rasvahappo	Saturaatti	Sulamispiste (°C)
Palmitiini	16:0	tydyttynyt	62,9
Margariini	17:0	tydyttynyt	61,3
Oleiini	18:1	tydyttymätön	16,2
Linoli	18:2	tydyttymätön	-5

Palmitiinihappo (16:0) on yleisin tyydyttynyt rasvahappo, jota esiintyy niin kasveissa, eläimissä kuin mikro-organismeissa. Palmuöljyssä on palmitiinihappoa esteröityneenä triglyseridiin 40 %, kaakaovoissa 34 %, sian rasvassa 5-24 % ja lampaan ja nautaeläinten rasvassa 6-40 %. Yleisin kertatyydyttymätön rasvahappo on oleiinihappo (18:1), jota löytyy suurimmasta osasta kasveista ja eläinrasvoista. Kasvirasvoista sitä löytyy eniten oliiviöljystä 70–75 %. (Gunstone et al. 2007, s. 4).

Monitydyttymättömillä rasvahapoilla rakenne eroaa tyydyttyneistä rasvahapoista sillä tavoin, että kahden kaksoissidoksen väliin jäävä hiili muodostaa metyleeniryhmän (-CH₂-). Linolihappo (18:2) puolestaan luokitellaan monitydyttymättömäksi rasvahapoksi, koska se sisältää useamman kuin yhden kaksoissidoksen (Kuva 3). Linolihappoa esiintyy suurimmaksi osaksi kaikissa kasveissa ja monitydyttymätöntä γ -linoleeniä löytyy eläinlipideistä. Kasviöljyt muodostavat kaksoissidoksensa eri paikkaan mitä eläinrasvat. Kasvirasvoissa kaksoissidos löytyy useimmiten $\Delta 9$, $\Delta 12$, ja $\Delta 15$ -asemista, mutta eläinrasvat muodostavat $\Delta 9$ -asemaan. Δ -merkintä kertoo mihin hiileen kaksoissidos on kiinnittynyt katsoen rasvahapon karboksyylihapoppäästä. (Gunstone et al. 2007, s. 1 & 5).



Kuva 3 Linoli- ja oleiinihapon rakennekaavat. Eroavaisuutena kaksoissidosten määrä (kuva otettu Gunstone et al. 2007, s. 4-5).

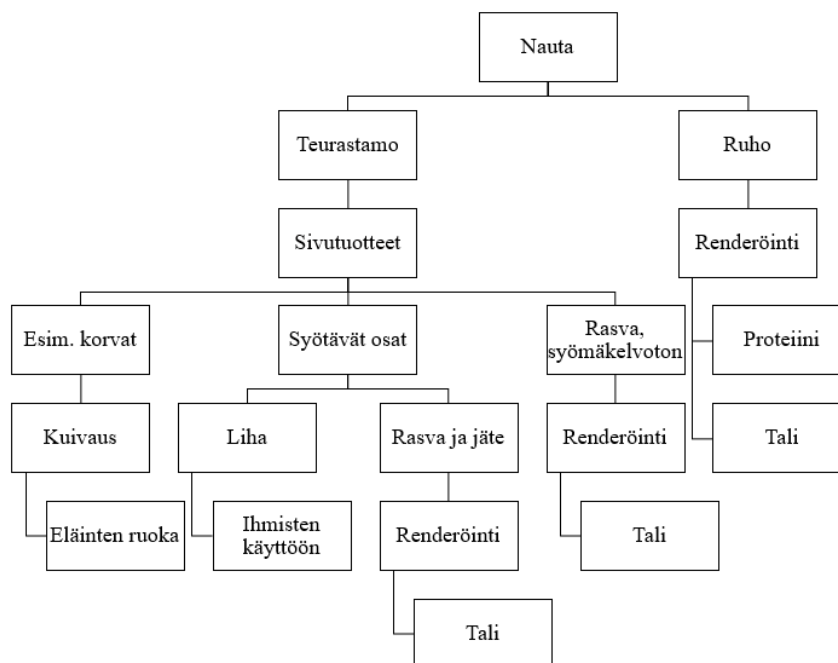
Tyydyttymättömät rasvahapot ovat herkempiä reagoimaan verrattuna tyydyttyneisiin rasvahappoihin, jotka eivät hapetu helposti, mutta hajoavat korkeassa lämpötilassa toksiineiksi. Tyydyttymättömät rasvahapot hapettuvat helposti reagoidessaan hapen kanssa hapettuneiksi polymeereiksi, aldehydeiksi, ketoneiksi ja voivat muodostaa syklisiä yhdisteitä. (Gupta, 2017, s. 11).

2.1 Rasvat raaka-aineina

Yhtenä ratkaisuna uusiutumattomien raaka-aineiden riippuvuuden vähentämiseksi nähdään sellaisten jätteiden prosessoiminen, jotka sisältävät triglyseridejä. Tällaisia raaka-aineita voidaan saada kasvi- ja eläinkunnasta (Baladincz & Hancsó, 2015, s. 153). Näistä kerrotaan tarkemmin seuraavissa alaluvuissa.

2.1.1 Eläinrasva

Teurastuksen jälkeen eläimestä jää 50 % ylijäämää, joka käytetään erilaisissa sovelluksissa kuten eläinten ruoissa, lannoitteina ja oleokemiateollisuudessa (Kuva 4) (Giriprasad & Goswami, 2013, s.1). Eläinrasvana voidaan käyttää ihmisravinnoksi kelpaamattomia lihan jalostuksessa muodostuvaa jätettä, joita ovat kanarasva, tali ja ihra (siipi-,nauta- ja sikajakeista saatavat rasvat). Lisäksi kierrätetyt rasvat kuten keltainen ja ruskea rasva, joita ovat paistamisöljyt ja rasva-ansoista saatavat rasvat, luokitellaan yhdeksi erilliseksi kategoriaksi. Koostumukset vaihtelevat eläinrasvan mukaan, mutta ne sisältävät korkeina pitoisuuksina myös tyydyttyneitä rasvahappoja. Etenkin ihra ja tali sisältävät enemmän kuin 40 % tyydyttyneitä rasvahappoja, jonka takia ne ovat pääosion kiinteitä. (Banković-Ilić et al. 2014, s. 240).



Kuva 4 Yksinkertaistettu reittikaavio tali-jätteen muodostumisesta (mukailten Adewale et al. 2015, s. 578).

Eläimet sisältävät paljon kosteutta ja muita mikrobiologisia yhdisteitä, jotka voivat aiheuttaa vaaraa ympäristölle sinne joutuessaan. Renderöinti auttaa sekä hygienisoimaan että poistamaan veden eläinperäisestä kudosrasvasta. Rasva käsitellään korkeassa lämpötilassa, joka steriloi rasvan. Tyypillisesti käytetään märkä- tai kuivarenderöintiä. Kuivarenderöinnissä renderöitävä rasva lämmitetään vaipassa kiertävällä höyryllä, joka ei ole kosketuksissa rasvan kanssa, kun puolestaan märkärenderöinnissä renderöitävään rasvaan lisätään höyryä ja rasva sulaa höyryn vaikutuksesta. Molemmat renderöinnit tapahtuvat 2-5 barin paineessa. (Giriprasad & Goswami, 2013, s. 1-2).

Eläinperäiset rasvat jaetaan kolmeen eri luokkaan, jotka ovat luokat 1, 2 ja 3 (Sivutuoteasetus 1069/2009). Jokaisesta luokasta on annettu muutamat esimerkit taulukossa II. Luokan 3 rasvalla on pienempi riski kuin 1.luokan rasvalla, joka voi sisältää muun muassa hullun lehmän taudin riskin tai jos epäillään eläimen kantavan tarttuvaa tautia. Luokkien 1-3 eläinsivutuotteet painesteriloidaan (3 bar/20 min/133 °C) ennen käyttöä. (Lehto et al. 2016, s. 13).

Taulukko II Sivutuoteasetuksen määräämät luokat eläinperäisille jakeille (mukaan Lehto et al. 2016, s. 6 & 11). *tarttuvat eläintaudit muun muassa hullun lehmän tauti.

1.luokka (ainoastaan hävitettäväksi)	2.luokka (ei eläinten ruokintaan)	3.luokka (ei ihmisravinnoksi)
TSE-tautiriskin omaava aine	Luokan 2 ja 3 sivutuotteiden seokset	Eläimistä saatavat sivutuotteet, joita ei käytetä elintarvikkeena
Kiellettyjä aineita sisältävät esim. hormoneja, beetasalpaajat yli säädetyn rajan	Eläimet, joissa on eläimiin tai ihmisiin tarttuvien tautien riski	Elintarvikkeiden käsittelystä ja valmistuksesta syntyvät sivutuotteet
Sivutuotteet, jotka ylittävät ympäristölle ja ihmisille vaarallisten aineiden sallitun rajan.	Muut itsestään kuolleet tai lopetetut eläimet	Elävänä tarkastuksessa hyväksytyjen eläinten osat mm. kaviot, nahka, jos ei ole merkkejä ihmisiin tai eläimiin tarttuvasta taudista.
Luonnonvaraiset eläimet, joiden epäillään kantavan tarttuvaa tautia	Muiden kuin TSE*:riskiainesta erottavien teurastamoiden ja teurastuspaikkojen jätevesistä erotettu eläinperäinen aines	Ruhojen hylätyt osat, joissa ei ole merkkejä ihmisiin tai eläimiin tarttuvista taudeista tai taudinaiheuttajista (kuten paiseista)
TSE-riskiainesta erottavien teurastamoiden, teuraspaikkojen ja leikkaamojen vedestä erotettu aines	Sivutuotteet, jotka sisältävät lääkettämiä yli sallitun rajan ns. hylätyt eläimet lihantarkastuksessa	

2.1.2 Kasviöljy

Kasvipäriset öljyt voidaan jakaa syötäviin ja syömäkelvottomiin öljyihin. Taulukossa III on esitetty muutamia yleisempiä kasviöljyjä. Niitä saadaan viljeltävistä öljysiemenkasveista ja hedelmäpuista, joiden hedelmistä saadaan eristettyä öljyä kuten esimerkiksi öljypalmusta ja oliivista. Raat kasviöljyt sisältävät >95 % triglyseridejä ja vähenevin määrin mono- ja diglyseridejä ja vapaita rasvahappoja ja epäpuhtauksia. Niiden rasvahappojen voidaan sanoa sisältävän parillisen määrän hiiliatomeja, jotka muodostavat suoran hiiliketjun. Yleisimmät tyydyttyneet rasvahapot ovat palmitiini- ja steariinihappo ja tyydyttyneistä rasvahapoista oleiini- ja linolihappo. (Brännström et al. 2018, s. 593-594).

Taulukko III Kasviperäisten öljyjen luokittelu syötäviin ja syömäkelvottomiin öljyihin (Brännström et al. 2018, s. 605).

Syötävät öljyt	Syömäkelvottomat öljyt
palmuöljy	öljyjatropa
oliiviöljy	karanjaöljy
rypsiöljy	risiiniöljy
soijaöljy	mäntyöljy

2.1.3 Jäterasvat

Jäterasvat muodostavat jätteet ja tähteet -rasvakategorian. Jäterasvat muodostuvat jonkin toisen päätuotteen valmistuksen yhteydessä sivuvirtoina, joita voidaan käyttää toisessa käyttötarkoituksessa esimerkiksi raaka-aineina oleokemikaaleille, eläinten ruoissa ja pesusaippuoissa. Näistä merkittävimmät ovat mäntyöljy, palmuöljyn rasvahappotisle ja käytetty paistinrasva. Esimerkiksi palmuöljyn vakuumitislauksen seurauksena, kun poistetaan vapaita rasvahappoja ja muita epäpuhtauksia, muodostuu jätteenä palmuöljyn rasvahappotislettä. Palmuöljyn rasvahappotisleen tyypillinen koostumus on esitelty taulukossa IV. (Brännström et al. 2018; Top, 2010, s. 11).

Taulukko IV Palmuöljyn rasvahappotisleen tyypilliset komponentit painoprosenteina (mukaillen Top, 2010, s. 12).

Komponentti	Paino-%
Vapaat rasvahapot	81,7
Glyseridit	14,4
E-vitamiini	0,5
Skvaleeni	0,8
Sterolit	0,4
Muut	2,2

Mäntyöljyn koostumus vaihtelee puulajeittain, jolloin rasvahappokoostumukset vaihtelevat sen mukaan. Mäntyöljy sisältää 75-80 % oleiini-linoliyhapposeosta. Skandinavian maissa oleiinihappoa saadaan vähemmän verrattuna Amerikassa saatavaan mäntyöljyyn (Gunstone et al. 2007, s. 64). Raakamäntyöljy ja käytetty paistinrasva ovat herättäneet kiinnostusta sillä ne eivät kilpaile maankäytön ja ruoantuotannon kanssa. Niitä muodostuu sivutuotteena, joka tekee niistä halvan raaka-aineen verrattuna syötäviin öljyihin. Oleokemiateollisuudessa edellä mainittuja rasvoja voidaan käyttää muun muassa biodieselin raaka-aineina.

Kuitenkin jos kaikki muodostuneet raakamäntyöljyt ja käytetyt paistinrasvat käytettäisiin raaka-aineina juurikin biodieselin valmistuksessa, saataisiin niillä korvattua vain 3% maailman dieselin kulutuksesta. (Brännström et al. 2018, s. 608).

Yhdysvallat on suurin teknisen maissiöljyn (TCO) valmistaja ja sitä muodostuu jätteenä bioetanolin tuotannossa. Bioetanolin tislauksesta jäävä tislauispohja voidaan jatkoprosessoida tekniseksi maissiöljyksi, jolla on kaksi pääkäyttötarkoitusta; valmistaa eläinten rehua tai biodieseliä. Tekninen maissiöljy sisältää maksimissaan 20 % vapaita rasvahappoja verrattuna raakamaissiöljyyn, jossa vastaava pitoisuus on maksimissaan 3 % luokkaa. Tämän takia raakamaissiöljy soveltuu ihmisten käyttöön kuin taas tekninen maissiöljy (TCO) ei sovellu. (Dutch Ministry of Infrastructure and Water Management, 2019).

2.2 Rasvojen epäpuhtaudet

Jalostetut öljyt sisältävät 96-98 % triglyseridejä ja vähenevin määrin diglyseridejä, vapaita rasvahappoja, steroleja, tokoferoleja ja pieninä pitoisuuksina fosfolipidejä ja pigmenttejä (O'Brien et al. 2000, s. 25). Kaikkiaan fosforia esiintyy raa'assa kasviöljyssä ja eläinrasvassa useita satoja ppm:iä (Zhang et al. 2018, s. 690). Renderöintilaitoksilta tulevat jäterasvat sisältävät useimmiten korkeina pitoisuuksina vapaita rasvahappoja, metalleja ja muita kontaminantteja kuten fosforia verrattuna esimerkiksi syötäviin rasvoihin ja öljyihin. Muita epäpuhtauksia voivat olla kiintoaines, vesi, rikki ja typpi. (Baladincz & Hancsók, 2015, s. 153-155). Kasviöljyn ja eläinrasvan epäpuhtauksia on esitelty taulukossa V.

Taulukko V Kasviöljyn ja eläinrasvan epäpuhtauksia (Banković-Ilić et al. 2014, s. 251; Gupta, 2017, s. 12 & 14).

Kasviöljy		Eläinrasva	
fosfolipidit	tokoferolit ja tokotrienolit	mekaaniset epäpuhtaudet	vapaat rasvahapot
vapaat rasvahapot	sterolit ja niiden esterit	mineraalit	fosfolipidit
monoglyseridit	triglyseridien hajoamistuotteet	vesi	proteiinit
diglyseridit	pigmentit	jäännösmetallit	
haihtuvat ja haihtumattomat yhdisteet	jäännösmetallit		

2.2.1 Kasviöljyt

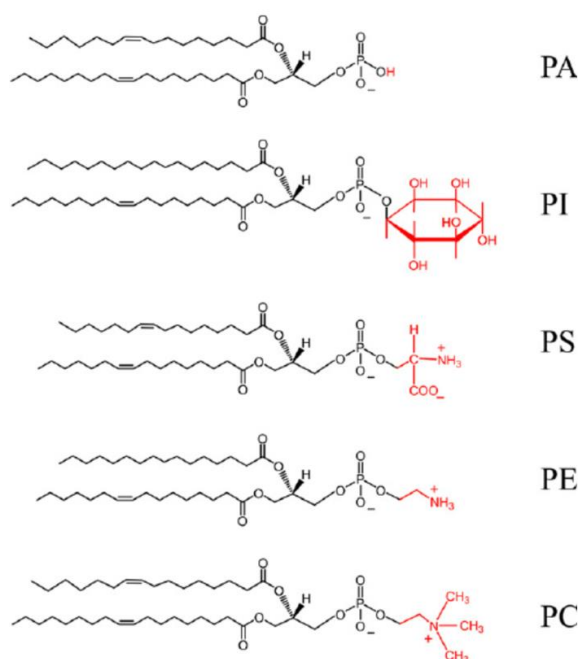
Puhtaat rasvat, rasvahapot ja esterit ovat värittömiä, mutta pienetkin määrät tiettyjä epäpuhtauksia aiheuttavat väriä. Tällaisia väriä aiheuttavia pigmenttejä ovat muun muassa klorofylli ja karotenoidi, jotka aiheuttavat vihreää ja punertavaa sävyä. Nämä poistetaan rasvoista ja öljyistä esikäsittelyn aikana. Väriä pidetään yhtenä laadun indikaattorina ja luonnollista onkin, että osalla rasvoilla on oma värivivahteensa ja on luonnostaan toista rasvaa tummempaa. (O'Brien et al. 2000, s. 45).

Raaka palmuöljy on väriltään punaista, mikä johtuu sen korkeasta karoteenipitoisuudesta, jota on 500-700 ppm. Karoteeni sisältää suurimmaksi osaksi betakaroteenia (56%) ja alfakaroteenia (35%). Karoteenit poistuvat valkaisussa, jossa epäpuhtaudet imeytyvät saveen, joka poistetaan lopulta suodattamalla. Palmuöljy sisältää vähenevin määrin pienempiä komponenttejä kuten fosfolipidejä, joita esiintyy kuitenkin pieninä määrinä ppm-tasolla. (Gunstone et al. 2007, s. 50 & 52).

Tokoferolit ja tokotrienolit eli tokolit ovat luonnon antioksidantteja ja on yksi pieninä määrinä esiintyvistä komponenteista, joita löytyy vaihtelevasti raaka palmuöljyssä 710-11540 ppm verran. Palmutokolit ovat pääsääntöisesti 70-80 % tokotrienoleja. Raaka palmuöljy sisältää steroleja kuten beta-sitosteroleja, campesterolia ja stigmasterolia pääasiallisesti 200-600 ppm

verran. Samoja steroleja esiintyy myös palmuöljyssä sekä palmusteariinissa, mutta pitoisuudet pienenevät jalostuksen aikana. Palmuöljyn rasvahappotisleessä steroleja on mitattu 15 000–20 000 ppm. (Gunstone et al. 2007, s. 52).

Kasviöljyistä löytyvät fosfolipidit eroavat rakenteellisesti triglyserideistä siten, että yksi rasvahapoista on korvautunut fosforia sisältävällä ryhmällä. Kasviöljyistä löytyy viittä erilaista fosfolipidiluokkaa, jotka ovat fosfatidyylikoliini (PC), fosfatidyylietanoliamiini (PE), fosfatidyyliinositoli (PI), fosfatidyyliiseriini (PS) ja fosfatidihappo (PA) (Kuva 5). Raa'an palmuöljyn fosfolipidien määrä on 0,06–0,95 % ja fosforin määrä 19–30 ppm. Vastaavat arvot raa'alle maissiöljylle ovat 0,7–0,9 % ja 222–285 ppm. Fosfolipidit jaetaan hydratoituihin ja ei-hydratoituihin. Hydratoituvat ovat vedellä saostuvia ja ei-hydratoituvat eivät saostu veden vaikutuksesta. Niiden poistamiseksi tarvitaan happokäsittely, joka muuttaa suuren osan ei-hydratoituvasta fosfolipidistä hydratoituvaksi. (Gupta, 2017, s. 12–13).



Kuva 5 Fosfolipidien rakenne, jossa yksi rasvahapoista on korvautunut fosforia sisältävällä ryhmällä (kuva otettu Henry et al. 2012, s. 319).

Öljyn hajoamistuotteita ovat vapaat rasvahapot ja osittaiset triglyseridit, joita muodostuu hydrolyysillä ja muita epäpuhtauksia voi muodostua hapetuksen kautta tai korkeassa lämpötilassa. Taulukkoon VI on koottu kahden öljyn epäpuhtauksia sekä

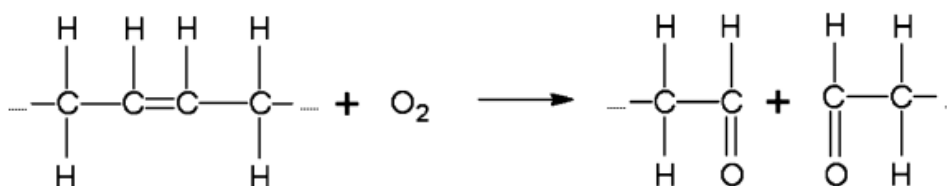
rasvahappokoostumukset. Mono- ja diglyseridejä muodostuu, kun rasvahappo hydrolysoituu triglyseridistä. Kasviöljyjen FFA-pitoisuudet ovat yleensä matalampia kuin eläinperäisissä rasvoissa, koska eläinrasvat sisältävät enemmän tyydyttyneitä rasvahappoja. (Banković-Ilić et al. 2014, s.240; Gupta, 2017, s. 326-328).

Hydrolyysissä triglyseridit reagoivat veden kanssa, mikä vapauttaa rasvahappoja vapaiksi rasvahapoiksi. Hydrolyysireaktio tehostuu, kun öljyssä on pintajännitystä alentavaa ainetta. Tällöin vesi pääsee reagoimaan triglyseridien kanssa tehokkaammin. Usein hydrolyysi vaatii entsyymien tai katalyytin, jotta reaktio tapahtuu. Öljyn hydrolysointi voi tapahtua öljysiemenen käsittelyssä ennen ja jälkeen sadonkorjuun, vääränlaisissa varastointiolosuhteissa, prosessoinnin sekä kuljetuksen aikana. Tällöin rasvahappojen konsentraatio kohoaa raakaöljyssä. (Gupta, 2017, s. 328; O'Brien et al. 2000, s. 29).

Taulukko VI Palmu- ja riisiniöljyn kemiallinen- ja rasvahappokoostumus painoprosentteina (mukaillen Brännström et al. 2018, s. 595-596).

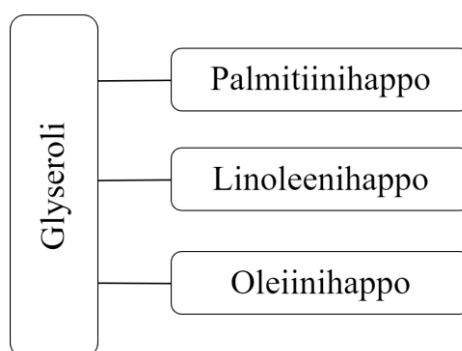
Ominaisuus	Palmuöljy	Riisiniöljy
vapaat rasvahapot	0,3	0,5
triglyseridit	>90	94,8
diglyseridit	5,7	2,2
monoglyseridit	<1	-
sterolit	0	0,2
sterolien esterit	8,8	2,3
Rasvahapot		
palmitiinihappo	39-47	1
palmitelaidihappo	0-0,4	0,2
margariinihappo	0,1	-
steariinihappo	3,7-5,1	1
oleiinihappo	37,4-44,1	3
linolihappo	8,7-12,5	4,2
linoleenihappo	0-0,6	-
risiinihappo	-	>89
arakidihappo	0,4	0,3
gondihappo	-	-
erukahappo	-	-
sekalaiset	3	4,5

Hapetus tapahtuu, kun happimolekyylä reagoi tyydyttymättömän rasvahapon kanssa. Autoksidaatioissa jäännösmetallit toimivat aloitekatalyyttinä, joka hapettaa tyydyttymättömiä rasvahappoja. Molempia hapettumisreaktioita voidaan hallita oikeilla olosuhteilla säätämällä muun muassa hapen määrää ja lämpötilaa. Kuvassa 6 on esiteltyä yhdentyypinen hapettumisreaktio, jossa rasvahappo voi hiili-hiili kaksoissidoksen kohdalta hajota kahdeksi erilliseksi tuotteeksi. (Gupta, 2017, s. 326; Tenbohlen & Koch, 2010, s. 826).



Kuva 6 Kaksoissidoksen hapettuminen tyydyttymättömän rasvahapon hiilivetyketjussa (kuva otettu Tenbohlen & Koch, 2010, s. 826).

Palmuöljy sisältää melkein saman verran tyydyttyneitä rasvahappoja, joita ovat palmitiinihappo (44 %) ja steariinihappo (4 %) kuin tyydyttymättömiä rasvahappoja kuten 39 % oleiinihappoa ja 11 % linolihappoa. Lisäksi palmuöljy sisältää noin 5 % enemmän diglyseridiä verrattuna muihin kasviöljyihin. Triglyseridiin voi olla liittyneenä erilaisia rasvahappoja, jotka ovat palmitiini-oleiini-palmitiinihappo (POP) ja palmitiini-oleiini-oleiinihappo (POO) ja palmitiini-linoleeni-oleiinihappo (PLO) ja palmitiini-linoleeni-palmitiinihappo (PLP). PLO edustaa triasyyliglyserolia, joka sisältää kolme erilaista asyyliketjua, jotka ovat palmitiini-, linoleeni- ja oleiinihappoketjun (Kuva 7). (Gunstone et al. 2007, s. 50).



Kuva 7 PLO-tyyppinen triglyseridi (mukaillen Gunstone et al. 2007, s. 50).

Jäännösmetallit voivat aloittaa autoksidaation, jonka seurauksena alkaa muodostumaan haihtuvia yhdisteitä kuten alkoholeja, jotka voidaan luokitella primäärisiksi, sekundäärisiksi ja tertiäärisiksi hapetustuotteiksi. Primäärinen hapetustuote voi olla tyydyttymätön rasvahappo,

sekundäärinen hapetustuote voi olla aldehydi ja keteeni ja tertiäärinen hapetustuote voi olla muun muassa alkoholi, happo, epoksi tai syklinen rasvahappo. Suurin osa näistä on pienimolekyyli-massaisia ja haihtuvat kuitenkin lämmitessä. Tyypillisimmät metallit ovat yleensä rauta, kalsium, magnesium ja pieninä määrinä kuparia. Metallit saadaan poistettua rasvan esikäsitteilyllä, joka yleensä tarkoittaa rasvan valkaisu- ja suodatusta. Valkaisu esitellään tarkemmin luvussa 3. (Gupta, 2017, s. 16 & 18).

2.2.2 Eläinrasvat

Baladincz & Hancsók (2015) esittelevät tutkimuksessaan ruskean iهران ominaisuuksia, jotka ovat esitetty taulukossa VII. Tulosten mukaan eläinrasva sisältää eniten tyydyttymättömiä rasvahappoja kuten oleiinihappoa ja linolihappoa ja tyydyttyneistä rasvahapoista eniten palmitiinihappoa. Vapaiden rasvahappojen määrä voi vaihdella 5-25 %:n välillä. Oleiinihappo on yksi tyypillisimmistä tyydyttymättömistä rasvahapoista, joita löytyy sekä kasvi että eläinrasvoista. (Gunstone et al. 2007, s. 4).

Taulukko VII Iهران koostumus Baladincz & Hancsók (2015) mukaan ennen esikäsitteilyä.

Ominaisuus	Pitoisuus
Vapaat rasvahapot (%)	8,3
Rikki (mg/kg)	270
Typpi (mg/kg)	480
Happi (%)	11
Vesi (mg/kg)	4400
Epäpuhtaudet	
Kalsium (mg/kg)	202,6
Magnesium (mg/kg)	26,8
Kalium (mg/kg)	107,2
Natrium (mg/kg)	74,2
Fosfori (mg/kg)	214,8
Rauta (mg/kg)	29

Eläinrasvat sisältävät proteiineja, fosfolipidejä, vettä, vapaita rasvahappoja ja tyydyttyneitä rasvahappoja. Suurimpina pitoisuuksina on proteiineja ja fosfolipidejä, jotka ovat eläinsoluseinämän rakennusaineita. Vesipitoisuus vaihtelee paljon rasvan säilömisolosuhteista ja -ajasta, ilmankosteudesta ja lämpötilasta, minkä vuoksi eläinrasvat sisältävät enemmän vettä

verrattuna kasviöljyihin (Banković-Ilić et al. 2014, s. 251). Alpatekin et al. (2014) julkaisemassaan artikkelissa kanarasvan kosteus on ollut 0,4 massa-% ja puolestaan maissiöljyn kosteus 0,1 massa-%.

Koostumukset vaihtelevat eläinrasvan mukaan, mutta sisältävät korkein pitoisuuksin tyydyttyneitä rasvahappoja, joka tekee eläinrasvasta kiinteää tai puolikiinteää huoneen lämpötilassa. Banković-Ilić et al. (2014) mukaan ihra ja tali sisältävät enemmän kuin 40 % tyydyttyneitä rasvahappoja, minkä takia ne ovat pääosin kiinteitä. Adewale et al. (2015) mukaan tali sisältää jopa 50 % tyydyttyneitä rasvahappoja kuten steariinihappoa ja palmitiinihappoa, joiden takia näiden aineiden viskositeetti ja sulamispiste on korkea.

3 RASVAN ESİKÄSITTELY

Esikäsittelyvaiheet suunnitellaan raaka-aineen tyypin mukaan ja millaisia epäpuhtauksia raakaöljy sisältää sekä riippuen tavoitellusta lopputuotteesta. Jalostusreitit luokitellaan eri tavoin lähteistä riippuen, mutta tässä työssä käytetään karkeaa jaottelua fysikaaliseen ja kemialliseen jalostusprosesseihin. Fysikaalinen jalostus sopii öljyille, jotka sisältävät pienin pitoisuuksin ei-hydratoitavia fosfolipidejä, mutta korkein pitoisuuksin vapaita rasvahappoja. Tämä jalostus sopii hyvin esimerkiksi palmuöljylle (Gupta, 2017, s. 79-81). Tässä työssä perehdytään vain fysikaalisen jalostuksen reittiin ja eritoten viskositeetin ja epäpuhtauksien vaikutukseen valkaisuissa.

Puhdistuksen tavoitteena on poistaa epäpuhtauksia ja saada riittävän puhdasta triglyseridiä, jolloin jatkoprosessointi toimii ilman häiriöitä ja käytössä oleva tuote ei aiheuttaisi vakavia ongelmia. Epäpuhtaudet voivat tehdä öljystä huonolaatuisen, esimerkiksi voivat lyhentää valmiin tuotteen säilyvyyttä, vähentää lopputuotteen saantoa, aiheuttaa korroosiota ja tukkeutumisongelmia muun muassa moottorin suodattimessa. Myös yksi epäpuhtausluokka voi synnyttää muita epäpuhtauksia kuten vapaat rasvahapot voivat reagoida alkalisten katalyyttien kanssa muodostaen saippuonia. (Alpatekin et al. 2014, s. 2147; Banković-Ilić et al. 2014, s. 242; O'Brien et al. 2000, s. 29).

Degummaus

Fysikaalinen jalostus alkaa degummauksella, joka on ensimmäinen prosessivaihe. Fosfolipidit saostetaan öljyyn liukenemattomaan muotoon jolloin ne voidaan poistaa sentrifugoimalla.

Degummaus tehdään siksi, että se muun muassa parantaa öljyn laatua ja vähentää valkaisuksen kulutusta myöhemmässä vaiheessa. Degummausmenetelmiä löytyy useita, joista mainittakoon vesi- ja happodegummaus. Vesikäsitteilyllä poistetaan hydratoitavat fosfolipidit. Vastaavasti ei-hydratoitavat fosfolipidit saadaan erotettua öljystä käyttäen happoa, jolloin happo reagoi fosfolipidin metallikompleksin kanssa. (Gupta, 2017, s. 41-43).

Valkaisu

Degummauksen jälkeen öljy siirtyy seuraavaan vaiheeseen nimeltä valkaisu, joka poistaa muun muassa pigmenttejä ja muita epäpuhtauksia (O'Brien et al. 2000, s. 45 & 100). Valkaisua luonnehditaan kemiallis-fysikaaliseksi tapahtumaksi, jossa epäpuhtaudet adsorboituvat adsorbenttiin, jonka jälkeen suspendoitunut savi poistetaan valkaistusta öljystä suodattamalla esikakun lävitse, mihin myös valkaisu vaihe päättyy. Valkaisussa ensin öljyyn lisätään sitruuna- tai fosforihappoa tehostamaan jäännösmetallien poistumista. Lisäksi öljyyn sekoitetaan adsorbenttisavea ja annetaan sen reagoida öljyn kanssa. Öljy ja savi pidetään vakuuissa hapettumisreaktioiden minimoimiseksi. Vakuumin vaikutuksesta poistuu myös vettä. Öljy ja savi pidetään 30-45 minuuttia kontaktissa toisiinsa sekoituksen avulla. (Gupta 2017, s. 82 & 129-147). Suodatus käydään tarkemmin läpi luvussa 4.

Adsorboitumiseen vaikuttavat poistettavan epäpuhtauden koko, saven ominaisuudet, epäpuhtauksien ja saven väliset voimat kuten esimerkiksi van der Waalsin ja elektrostaattiset voimat. Valkaisun reaktiot ovat kompleksisia ja riippuvaisia monista eri tekijöistä kuten öljyn lämpötilasta, vakuumin paineesta valkaisu reaktorissa, syötön kosteuspitoisuudesta ja vesilisäyksen suuruudesta ja laitteistosta. (Gupta 2017, s. 82 & 129-147 & 133). Lisää valkaisuun vaikuttavia tekijöitä on listattuna alla.

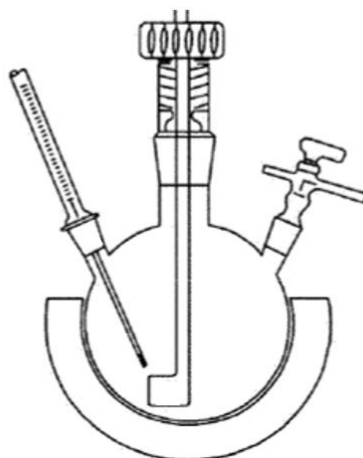
- Öljyn laatu
- Saven ominaisuudet ja määrä
- Sitruuna- tai fosforihapon annostelu
- Lämpötila
- Sekoitusmenetelmä
- Öljyn ja saven reagointiaika
- Esikakun onnistuneisuus
- Suodatuspinta-ala ja öljyn virtausnopeus suodattimen läpi

Valkaisusavena käytetään luonnosta saatavia mineraaleja, jotka ovat usein bentoniittipohjaisia, ja kuuluvat alumiini-silikaattiperheeseen. Valkaisusavi on tunnettu vuosien ajan Fullerin savena, jolla on luonnostaan hyvät ominaisuudet. Savella tulee olla tietynlaisia ominaisuuksia kuten hyvä kationinvaihto- ja adsorptiokapasiteetti, sopiva huokoisuus ja ominaispinta-ala. Suurimmalla osalla bentoniittipohjaisista savista ei ole luonnostaan hyviä valkaisuominaisuuksia, jonka takia savi voidaan aktivoida hapolla. Happpoaktivoinnin jälkeen savelle saadaan hyvät pinta-ala- ja huokoisuusominaisuudet. Happpoaktivoitu savi katalysoi triglyseridien hydrolysoitumista muodostaen vapaita rasvahappoja. Luonnonsavia käytettäessä vapaiden rasvahappojen määrä ei kasva. Taulukossa VIII on luonnonsaven ja happpoaktivoidun saven ominaisuuksia. Savilla on erilaisia pintaominaisuuksia, jonka takia toinen savi voi poistaa toista epäpuhtautta paremmin verrattuna toiseen savilaatuun. (O'Brien et al. 2000, s. 158 & 166).

Taulukko VIII Luonnonsaven ja happpoaktivoidun saven ominaisuuksia (mukaillen Bockisch, 1998, s. 648).

Ominaisuus	Valkaisusavi	
	Luonnon	Aktivoitu
pH vesiliuoksessa	8	2,8-6,0
Bulkkitiheys (g/L)	0,68-0,90	0,32-0,68
Ominaispinta-ala (m ² /g)	68	165-310
Partikkelikokojakauma (µm)		
>80 (%)	19	10-15
40-80 (%)	20	20-25
20-40(%)	19	25-30
>20 (%)	42	30-40

Tehdasmittakaavan valkaisu voidaan jäljitellä laboratoriomittakaavassa, jolloin voidaan määrittää eri öljyjen puhdistettavuutta ja testata eri valkaisuolosuhteita. Valkaisureaktorina voi toimia esimerkiksi pyöreäpohjainen 3-kaulainen astia (Kuva 8), johon saa säädettyä sekoituksen, lämmityksen ja vakuumin. Saven annostelu määräytyy öljyn likaisuuden ja tyypin mukaan. Tyypillisesti saven määrä on 0,1-2,0 massa-% mutta voi nousta poikkeustilanteissa jopa 5 massa-% saakka. Fysikaalisen jalostuksen valkaisuissa käytetään suurempaa saviannostusta kuin kemikaalisessa jalostuksessa. Väriinpoistokykyä sekä fosforia ja jäännösmetalleja analysoimalla voidaan seurata, kuinka tehokkaasti öljy on puhdistunut. (O'Brien et al. 2000, s. 172-173).



Kuva 8 Laboratoriomittakaavan kolmikaulainen valkaisureaktori, jossa on lämpötilan mittaus, sekoittaja, vakuumi sekä lämpöhaude (kuva otettu O'Brien et al. 2000, s. 173).

Valkaisun peruseriaatteena pidetään, että valkaisu tulisi tapahtua matalalla lämpötilalla siten, että öljy pysyy nestemäisenä, jolloin välttyäisiin epätoivotuilta sivureaktioilta. Öljy valkaistaan yleensä 90-100 °C:ssa kun taas haastavammat öljyt voidaan valkaista korkeammassa lämpötilassa kuten esimerkiksi 120 °C:ssa. Suositeltava valkaisu-aika lämpötiloilla 90-100 °C on 20-30 minuuttia ja lyhyempää aikaa suositellaan, jos käytetään korkeampaa lämpötilaa. Valkaisun viimeisenä vaiheena suodatuksen aikana öljy tulee suojata hapettumiselta, ettei muodostu lisää hapetustuotteita. Tämän takia suodatuksen aikana on suositeltavaa käyttää inerttiä kaasua kuten typpeä. (O'Brien et al. 2000, s.1 & 69-170).

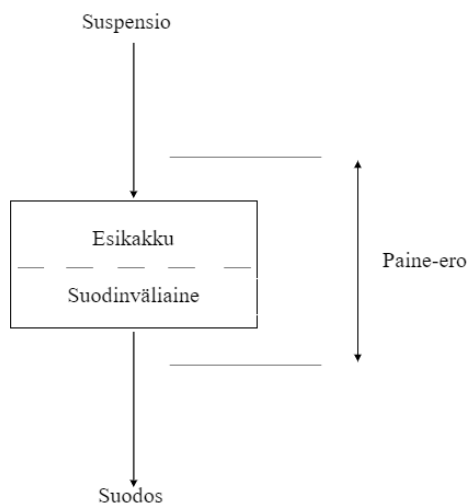
Höyrystrippaus

Puhdistuksen viimeinen vaihe on höyrystrippaus. Siinä poistetaan hajua aiheuttavia komponentteja, mutta höyrystrippauksen aikana saadaan poistettua paljon myös muita komponentteja kuten vapaita rasvahappoja, väriä aiheuttavia komponentteja, öljyn muita hajoamistuotteita ja jäännösmetalleja. Prosessointi tapahtuu vakuuissa, jossa on korkea lämpötila. (Gupta, 2017, s. 217-218).

4 SUODATUS

Suodatus on erotusmenetelmä, joka poistaa kiintoaineen nesteestä missä partikkelit jäävät suodatusväliaineeseen. Tuotteena saadaan suodos ja suodattunut kiintoaine. Kuvassa 9 on havainnollistettu esikakusuodatuksen periaatetta. Onnistuakseen suodatus tarvitsee aina

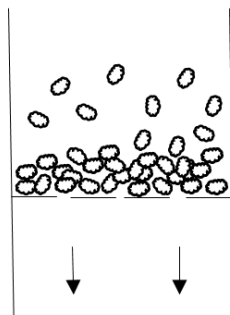
paine-eron virtauksen luomiseksi suodatinväliaineen läpi. Suodatusta voidaan kutsua vakuumi-, paine- ja keskipakoisvoimaksi tai painovoimasuodatuksi riippuen sen mukaan, miten paine-ero on tuotettu. (Svarovsky, 2000, s. 302-303).



Kuva 9 Suodatusysteemi, joka kuvastaa esikakku-suodatusta (mukaillen Svarovsky 2000, s. 303).

Suodatus voidaan suorittaa kahdella eri tavalla. Ensimmäinen tapa on suodattaa siten, että suodatuksen aikana muodostuu kakku, jonka päälle epäpuhtaudet kertyvät ja joka kasvaa suodatuksen aikana, kun suodinväliaine pysyy vakiona. Toinen tapa on rakeissuodatus, jossa kiintoainekset imeytyvät kakkupedin sisälle esimerkiksi hiekkapetiin. Esikakku ehkäisee suodinväliaineen tukkeutumiselta. Kakkusuodatus on yleisin käytössä oleva suodatusmenetelmä. Siinä kiinteät aineet kertyvät kakuksi suodinväliaineen päälle huokoiseksi materiaaliksi, joka sallii jäljellä olevan nesteen suodattua materiaalin lävitse. (Svarovsky, 2000, s. 302-303). Tässä työssä keskitytään ainoastaan esikakutyypiseen vakiopainesuodatuksen.

Esikakku-suodatusta käytetään usein, kun lietteen kiintoainepitoisuus on suuri. Tarvittaessa voidaan lisätä suodatinapuainetta parantamaan suodatettavuutta (Kuva 10). Vakiopaineissa panossuodatuksissa kuitenkin lietteen sisältämät partikkelit alkavat kertymään esikakun pinnalle vähitellen, joka johtaa suurempaan suodinkakun ominaisvastukseen ja virtausnopeuden asteittaiseen laskuun. Tämä näkyy datassa kumulatiivisen suodostilavuuden kasvun hidastumisena ajan funktiona. (Svarovsky, 2000, s. 306).



Kuva 10 Kakkusuodatuksen malli (mukaillen Svarovsky, 2000, s. 304).

Suodatuksen primääriset ominaisuudet eli fluidin ominaisuudet kuten viskositeetti ja tiheys vaikuttavat suodatukseseen, mutta myös sekundaariset ominaisuudet kuten partikkelien laskeutumisenopeus, pedin huokoisuus, suodinkakun ominaisvastus ja partikkelien ominaisuudet kuten koko, muoto, tiheys ja pintaominaisuudet vaikuttavat. Kaikki nämä yhdessä vaikuttavat suodatukseseen, jonka takia on tärkeää huomioida niin primäärisiä kuin sekundaarisia tekijöitä. (Svarovsky, 2000, s. 30).

Perry (1997) esittelee Hagen-Poiseuillen kaavan (Kaava 1), joka sopii sekä panos että jatkuvatoimiselle suodatukselle. Malli huomioi suodatuksen suodinväliaineesta ja esikakusta tulevan vastuksen.

$$\frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{P}{\mu \left(\frac{\alpha w V}{A} + r \right)} \quad (1)$$

jossa	V	suodoksen tilavuus
	t	suodatusaika
	μ	viskositeetti
	P	paine
	α	kakun ominaisvastus
	w	kakun paino/suodoksen tilavuus
	A	suodatuspinta-ala
	r	suodatinväliaineen vastus

Nesteen virtausta suodatinväliaineen läpi voidaan kuvata useilla eri kaavoilla, joista tässä työssä esitellään Darcyn peruskaava (Kaava 2) ja myöhemmin Ergunin kaava (Kaava 3). Darcyn laki kuvaa fluidin virtausta huokoisen materiaalin läpi. Kaava sopii kokoonpuristumattomille

kakuille, jossa kakun läpäisevyys on vakio ja sekä kokoonpuristuville kakuille tietyin reunaehdoin. (Svarovsky, 2000, s. 534-537).

Kaavassa 2 kakun läpäisevyys K on korvattu termillä R , joka kuvaa suodatinväliaineen vastusta. R on yhtä suuri kuin L/K -suhde. Vakiopainesuodatuksessa nesteen virtausnopeus pienenee suodatuksen edetessä, sillä nesteen virtaukseen vaikuttaa kakun muodostumisesta johtuva vastus, joka kasvaa suodatuksen edetessä. Suodatusvastus (r) koostuu suodinväliaineen ja esikakun vastuksesta, jotka on lisätty kaavaan 2 ($R+R_c$). Termi R_c on muodostuneen kakun massan pinta-alan (w) ja suodinkakun ominaisvastuksen tulo (α). (Svarovsky, 2000, s. 306-307).

$$Q = K \frac{A\Delta p}{\mu L} \rightarrow \frac{A\Delta p}{\mu R} = \frac{A\Delta p}{\mu(R+R_c)} = \frac{A\Delta p}{\mu R + \mu\alpha w} \quad (2)$$

,jossa	Q	tilavuusvirtausnopeus
	K	kakun läpäisevyys
	Δp	paine-ero
	A	suodatusmateriaalin pinta-ala
	L	kakun paksuus
	μ	viskositeetti
	R	suodinväliaineen vastus
	R_c	suodinkakun vastus
	w	kakun massa/pinta-ala
	α	suodinkakun ominaisvastus

Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää Ergunin kaavaa 3, joka soveltuu käytettäväksi kaiken tyyppisille virtauksille. Ergunin yhtälöä voidaan käyttää ennustamaan virtausnopeutta, kun paine-ero tunnetaan. Yhtälö kuvaa paine-eron ja virtausnopeuden riippuvuutta. Nesteen virratessa rakeisen pedin läpi esiintyy painehäviötä, joka muodostuu kineettisen ja viskoosin energiahäviön kautta. Kaavan 3 ensimmäinen termi kuvaa viskoosin energian häviötä, joka on riippumaton nesteen tiheydestä ja jälkimmäinen kuvaa kineettistä energiahäviötä, jossa fluidin tiheydellä on vaikutus nesteen virtaukseen suodinväliaineen läpi. Suodatettavuuden tekijät voidaan jakaa kahteen osaan; nesteen ominaisuuksiin, jotka ovat viskositeetti ja tiheys sekä rakeisen materiaalin ominaisuuksiin, jotka materiaalin huokoisuus, järjestäytyneisyys, muoto ja koko sekä tämän kiintoaineen pintaominaisuudet. (Ergun, 1952, s. 89 & 94).

$$\frac{\Delta P}{L} g_0 = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu U_m}{D_p^2} + 1,75 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \frac{\rho_m U_m}{D_p} \quad (3)$$

„jossa	ΔP	painehäviö
	L	pedin korkeus
	g_0	gravitaatiovakio
	ε	pedin huokoisuus
	μ	viskositeetti
	U_m	virtausnopeus
	D_p	partikkelin halkaisija
	ρ_m	fluidin tiheys

Carman-Kozeny kaava 4 kuvaa suodinkakun ominaisvastuksen muodostumista kakun läpäisevyyden ja huokoisuuden, partikkelin tiheyden ja kakun tilavuuspohjaisen pinta-alan kautta. Kozenyn vakioon vaikuttavat partikkelin muoto, koko ja huokoisuus. Matalilla huokoisuusalueilla Kozenyn vakiona on käytetty arvoa 5, mutta kaavaan liittyy muutamia rajoituksia. Merkittävin on se, että kaava soveltuu käytettäväksi vain kokoonpuristumattomille kakuille ja laminaarisille virtauksille. Carman-Kozeny kaavalla saadaan suuntaa antava tulos virtausnopeuteen vaikuttavista tekijöistä. (Svarovsky, 2000, s. 323 & 534).

$$\alpha = \left(\frac{K_0 S_0^2}{\rho_s} \right) \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \right) \quad (4)$$

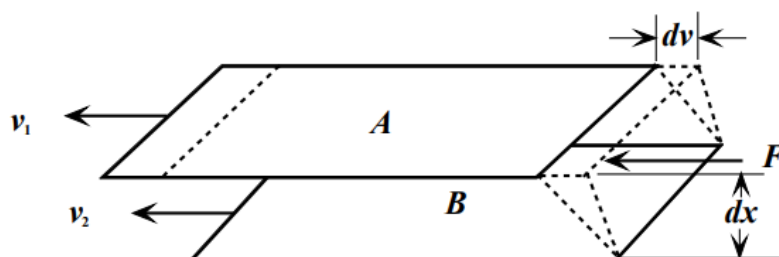
„jossa	K_0	Kozenyn vakio
	ε	kakun huokoisuus
	S_0	hiukkasten ominaispinta-ala
	ρ_s	kiinteän aineen tiheys

Suodinkakun ominaisvastus tulisi olla vakio kokoonpuristamattomilla kakuilla, kun taas kokoonpuristuvilla kakuilla ominaisvastus muuttuu. Suodatinväliaineen vastus pitäisi olla vakio, mutta suodatuksen aikana kiintoainetta voi tunkeutua suodinväliaineen sisään, jolloin suodatettavuus heikkenee. (Svarovsky, 2000, s. 30 & 307-308).

Suodatuksessa paine-ero voidaan luokitella vakioksi, riippuen ajavan voiman toteutuksesta, mikä voi olla jatkuva tai hieman muuttua suodatuksen aikana, jolloin painehäviö vaihtelee ajan funktiona. Käytännössä suodatuksen alussa paine ei ole tasaantunut vakioksi, jolloin alkuun tulee häiriöjakso. Suodinväliaineen ala on yleensä myös vakio kuten viskositeettikin jos lämpötila pysyy vakiona suodatuksen aikana ja neste on newtonilainen, joka on riippumaton kohdistetusta leikkausjännityksestä. (Svarovsky, 2000, s. 307-308).

5 VISKOSITEETTI

Viskositeetti kuvaa nesteen kykyä vastustaa virtausta. Viskositeettiin vaikuttaa lämpötila sekä paine, mutta seuraavaksi keskitytään pelkästään viskositeetin lämpötilariippuvuuteen. Voidaan kuvitella, että neste koostuu levyistä (Kuva 11), johon päällimmäiseen levyyn kohdistetaan tangentialisesti voima F . Voiman vaikutuksesta levyt A ja B alkavat liikkua nopeuksilla v_1 ja v_2 , jolloin neste ikään kuin ”leikkaantuu”. Levyjen leikkausnopeus, joka kuvaa levyjen erkaantumista toisistaan, on suoraan verrannollinen nesteen viskositeettiin. Leikkausjännitykseksi sanotaan levyyn kohdistettavan voiman suhdetta levyn pinta-alaa kohti. (Viswanath et al. 2007, s. 1-2).



Kuva 11 Nesteen yksinkertainen leikkaantuminen (kuva otettu Viswanath et al. 2007, s.2).

Viskositeetti voidaan ilmaista sekä kinemaattisena että dynaamisena viskositeettina. Kinemaattinen viskositeetti kertoo nesteen virtausvastuksesta painovoiman vaikutuksen alaisena, kun taas dynaaminen viskositeetti mittaa nesteen sisäistä kitkaa vastustaakseen virtausta, kun ulkoinen voima pakottaa öljyä virtaamaan. Dynaaminen viskositeetti ilmaistaan kinemaattisen viskositeetin ja tiheyden tulona toisiinsa (Kaava 5), jossa tiheys on määritetty samassa lämpötilassa kuin missä kinemaattinen viskositeetti on mitattu. (Diamante & Lan, 2014, s.1; Esteban et al. 2012, s. 166).

$$\mu = \eta \times \rho \quad (5)$$

jossa	μ	dynaaminen viskositeetti
	η	kinemaattinen viskositeetti
	ρ	tiheys

Vastaavasti kinemaattinen viskositeetti saadaan dynaamisen viskositeetin ja tiheyden suhteena. Dynaamisen viskositeetin yksikkönä voidaan käyttää SI-järjestelmän mukaisesti Pa*s muistaen, että $1 \text{ Pa*s} = 1 \text{ N*s/m}^2 = 1 \text{ kg/m*s}$. Kinemaattisen viskositeetin yksikkönä voidaan käyttää vastaavasti m^2/s tai Stokesia (St), muistaen kuitenkin, että $1 \text{ St} = 100 \text{ cSt}$ sekä $1 \text{ cSt} = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (Viswanath et al. 2007, s. 3).

5.1. Viskositeetin mittaaminen

Viskositeettiä voidaan mitata eri tekniikoin, riippuen siitä millainen aine on kyseessä. Newtonilaisille ja ei-newtonilaisille aineille käytetään eri mittaustekniikoita, koska ei-newtonilaiset aineet vaativat muun muassa mekaanista voimaa, kun taas newtonilaiset aineiden viskositeetit voidaan määrittää luontaisen gravitaatiovoiman avulla. Aine on newtonilainen jos sen viskositeetti pysyy samana ja on riippumaton kohdistetusta leikkausjännityksestä. Ei-newtonilaisen aineen viskositeetti muuttuu leikkausjännityksen funktiona, vaikka paine ja lämpötila pysyy samana. Viskositeetin mittaamiseen käytettävät välineet voidaan jakaa seitsemään eri kategoriaan: kapillaari-, suutin-, pyörivä-, tärinä- ja ultraääniviskosimetri, korkean lämpötilan vaativat viskometrit sekä putoavat palloviskometrit. (George & Qureshi 2013, s. 2420; Viswanath et al. 2007, s. 6 & 9).

Newtonilaisia fluideja on mahdollista myös mitata rotaatioviskometrillä, jolla yleensä voidaan mitata ei-newtonilaisten aineiden viskositeetteja. Rotaatioviskosimetrissä mitataan fluidista aiheutuvaa vääntömomenttia, kun sisäsyylinteriä pyöritetään ontossa sylinterissä. Ei-newtonilaisten aineiden viskositeettiä voidaan määrittää myös korkeapainekapillaareilla. Lasikapillaaritekniikka on laajasti käytössä oleva menetelmä, jolla voidaan mitata kinemaattista viskositeettiä newtonilaisista aineista. (Islam et al. 2016, s. 1792; George & Qureshi 2013, s. 2420).

Alkuperäisestä Ostwaldin lasikapillaarista on tehty vuosien saatossa eri versioita pienin muunnoksin. Cannon-Fenske Routine lasikapillaari on yksi näistä. Cannon ja Fenske suunnittelivat kapillaarin siten, että molemmat näytesäiliöt ovat samassa linjassa toisiinsa nähden. Cannon-Fenske Routine viskosimetriä käytetään nesteiden viskositeetin mittaamiseen. Mittaus perustuu standardeihin ASTM D-445 ja D-446 sekä ISO3104 ja 3105. Kapillaareja käytetään newtonilaisille aineille, joiden viskositeetti vaihtelee välillä 0,5-20 000 mm²/s:ia (Taulukko IX) (Viswanath et al. 2007, s. 18).

Taulukko IX Kapillaarien tyypillisimmät kinemaattisen viskositeetin vaihtelualueet, *mittausaika vähintään 250s, muilla 200s. (mukaillen Viswanath et al. 2007, s. 20).

Kapillaarin koko	Kinemaattisen viskositeetin alue (mm ² /s)	Kapillaarin halkaisija (mm)
25	0,5-2*	0,30
50	0,8-4	0,44
75	1,6-8	0,54
100	3-15	0,63
150	7-35	0,78
200	20-100	1,01
300	50-250	1,27
350	100-500	1,52
400	240-1200	1,92
450	500-2500	2,35
500	1600-8000	3,20
600	4000-20000	4,20

Kinemaattinen viskositeetti voidaan laskea kaavan 6 mukaan, jossa mittaus perustuu näytteen virtausnopeuteen kalibroidussa putkessa valitussa lämpötilassa. Kaavalla 6 saatua tulosta voidaan käyttää kaavassa 5, jolla saadaan laskettua dynaaminen viskositeetti. (Esteban et al. 2012, s. 168).

$$\eta = t \times C_0(T) \quad (6)$$

jossa η kinemaattinen viskositeetti
 t virtausaika kapillaariputkessa
 $C_0(T)$ kalibrintivakio

Diamante & Lan (2014) toteavat tutkimuksissaan lämpötilalla olevan tärkeä vaikutus öljyn viskositeettiin, sillä kasviperäisten öljyjen ja rasvojen viskositeetti pienenee lämpötilan noustessa, mikä johtuu siitä, että molekyylien intermolakulaaristen voimien pienemisestä lämmön seurauksena, jonka takia aine virtaa helpommin kun viskositeetti on pienentynyt. Useat tutkimukset osoittavat (Esteban et al. 2012, Nouredдини et al. 1992 & Yilmaz 2010), että kapillaariviskosimetrit toimivat, jos fluidi on läpikuultavaa. Kasviöljyille kyseinen menetelmä toimii hyvin jos halutaan mitata kinemaattista viskositeettiä. Esteban et al. (2012) ovat mitanneet palmuöljyn tiheyksiä ja viskositeetteja muiden kasviöljyjen lisäksi, kun taas Nouredдини et al. (1992) ovat tutkineet muita kasviöljyjä kuten maissi- ja rypsiöljyjä. Taulukkoon X koottu Esteban et al. (2012) saadut tiheydet ja viskositeetit palmuöljystä.

Taulukko X Palmuöljyn tiheyksiä ja kinemaattisia viskositeettituloksia (mukaillen Esteban et al. 2012, s. 167-168).

Lämpötila (°C)	Palmuöljy	
	Tiheys (kg/m ³)	Kinemaattinen viskositeetti (mm ² /s)
60	884,5	20,84
70	878,9	15,6
80	872,1	12,35
90	866,4	9,94
100	859,5	8,21

5.2 Tiheys- ja viskositeettikorrelointi

Tiheydellä ilmaistaan aineen massaa tilavuusyksikköä kohden. Kasviöljyn tiheys pienenee lineaarisesti lämpötilan noustessa. Tämä riippuvuus voidaan ilmaista matemaattisesti kaavalla 7. Öljyn tiheys yleensä kasvaa suuremmilla molekyylipainoilla sekä jos öljy sisältää enemmän saturoitumattomia rasvahappoja. (O'Brien et al. 2000, s. 38; Esteban et al. 2012, s. 166).

$$\rho = a + b * T \quad (7)$$

jossa	ρ	tiheys
	a	leikkauskohta
	b	kulmakerroin
	T	lämpötila

Esteban et al. 2012 esittelevät öljyn viskositeettikorrelaation, joka tulee Arrheniuksen mallista, ja jolla voidaan kuvata aineen viskositeetin riippuvuutta lämpötilaan (Kaava 8).

$$\eta = A_1 \times \exp \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

jossa,	η	kinemaattinen viskositeetti
	E_a	aktivointienergia virtaukselle
	R	kaasuvakio
	T	lämpötila

Kaava 8 voidaan ilmaista uudelleen Andraden modifioimalla kaavalla 9, jonka Esteban et al. (2012) ovat esittäneet. Kun kaavasta 9 otetaan molemmin puolin logaritmit ja tehdään lämpötilasta itsenäinen muuttuja $\frac{1}{T}$, saadaan kaava 10, joka on saatettu lineaariseen muotoonsa.

$$\eta = A_1 \times \exp \frac{B}{T} \quad (9)$$

$$\ln(\mu) = A + \frac{B}{T} \leftrightarrow \ln(\mu) = A + B \times \frac{1}{T} \quad (10)$$

jossa,	μ	kinemaattinen viskositeetti
	A	vakio
	B	vakio
	T	lämpötila

5.3 Tiheys- ja viskositeettimallit

Tiheyttä voidaan mallintaa, kun tiedetään puhtaiden komponenttien tiheydet, jotka on laskettu kaavalla 11. Näiden laskennassa voidaan käyttää DIPPR-tietokannasta saatuja vakioita (A, B, C, D ja E). Moolipohjaiset tiheydet lasketaan kaavalla 13, kun komponenttien tiheydet ovat selvillä. (DDBST GmbH 2014, s. 7; Wilding et al. 1998, s. 413-420).

$$\rho = \frac{A}{B^{[1+(1-\frac{T}{C})]^D}} \quad (11)$$

,jossa ρ tiheys
 T lämpötila

Vedelle käytetään puolestaan kaavaa 12, joka on laajennettu Andraden peruskaavasta.

$$\rho = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad (12)$$

,jossa ρ veden tiheys
 T lämpötila

Gmehling et al. (2019) esittelevät tiheyden kaavan seoksille, joka on kaava 13.

$$\rho = \left(\sum_i \frac{x_i}{\rho_i} \right)^{-1} \quad (13)$$

,jossa x_i komponentin mooliosuus
 ρ_i komponentin tiheys

Kirjallisuudesta löytyy useita viskositeettimalleja, joilla voidaan laskea seoksen viskositeetti. Tässä työssä esitellään kaksi eri mallia. Jokaisen yksittäisen puhtaan komponentin viskositeetti voidaan laskea halutussa lämpötilassa kelvineinä kaavalla 14, jossa A, B, C, D ja E vakiot on saatu DIPPR:n tietokannasta ja ne vaihtelevat ainekohtaisesti. Viskositeetin laskennassa käytetään nestemäisen viskositeetin kaavaa puhtaille komponenteille (DDBST GmbH 2014, s. 4). Samaa kaavaa on käytetty kaikille komponenteille tässä työssä.

$$\mu = e^{A + \frac{B}{T} + C \times \ln(T) + DT^E} = \exp\left[A + \frac{B}{T} + C \times \ln(T) + DT^E\right] \quad (14)$$

jossa μ dynaaminen viskositeetti
 T lämpötila

Seosten viskositeetit lasketaan ASTM-sekoitussäännöllä (malli MUL2ASTM), jonka tiedetään antavan tyydyttäviä tuloksia nestemäisille seoksille, jotka sisältävät hiilivetyjä (Ndebele, 2017, s. 5). Massapohjaisen seoksen viskositeetti lasketaan siten, että ensin lasketaan komponenttien massa-osuudet seoskohtaisesti kaavalla 15, jonka jälkeen summataan jokaisen komponentin massapohjaiset viskositeetit yhteen ja voidaan laskea seoksen viskositeetti kaavalla 16.

$$x_i = \frac{\text{komponentin massa (g)}}{\text{kokonaismassa (g)}} \quad (15)$$

jossa x_i massaosuus

$$\begin{aligned} \log(\log(1000\mu_m + f)) &= \sum_i w_i \log(\log(1000\mu_i + f)) \\ \Leftrightarrow \mu_m &= \frac{(10^{(10^A)} - f)}{1000} \end{aligned} \quad (16)$$

jossa μ_m seoksen dynaaminen viskositeetti
 f säädettävä parametri
 w_i aineen i paino-osuus
 μ_i komponentin i viskositeetti
 A $\sum_i w_i \log(\log(1000\mu_i + f))$, joka lasketaan siten, että kunkin komponentin massapohjaiset viskositeetit on summattu yhteen. μ_i eli komponentin viskositeetti puhtaalle aineelle on laskettu kaavalla 14.

Gmehling et al. (2019) esittelevät kaavan moolipohjaisten viskositeettien laskentaan. Moolipohjaisen viskositeetin laskenta alkaa puolestaan laskemalla jokaisen komponentin mooliosuus seoskohtaisesti (Kaava 17). Lopulta lasketaan seoksen moolipohjainen viskositeetti kaavalla 18, jossa on käytetty samoja puhtaiden komponenttien viskositeettiarvoja, joita on käytetty massapohjaisten viskositeettien laskennassa. Kuitenkin Gmehling et al. (2019) toteavat kaavan 18 olevan yksi prosessisimuloinnin heikoimmista osa-alueista. Useimmissa tapauksissa seosten viskositeetit jäävät alhaisiksi.

$$x_i = \frac{\textit{komponentin moolimäärä (mol)}}{\textit{kokonaismoolimäärä (mol)}} \quad (17)$$

,jossa x_i mooliosuus

$$\ln\mu_{mix} = \sum_i x_i \times \ln\mu_i \leftrightarrow \mu_{mix} = \sum_i \exp[x_i \times \ln\mu_i] \quad (18)$$

,jossa μ_{mix} moolipohjaisen seoksen viskositeetti

x_i puhtaan komponentin mooliosuus

μ_i puhtaan komponentin viskositeetti

KOKEELLINEN OSA

6 TYÖN TARKOITUS JA TAVOITTEET

Kokeellisen osuuden tarkoituksena on ymmärtää suodatusta ilmiönä ja miten eri epäpuhtauskomponentit vaikuttavat seoksen viskositeettiin ja suodatettavuuteen. Lisäksi tarkoituksena on kokeilla lasikapillaaritekniikkaa viskositeetin mittaamiseen. Kokeet on suoritettu malliaineilla (Taulukko XI), sekä kolmella eri rasvalla, palmuöljyn ja palmuöljyn rasvahappotisleen seoksella (RBD PO + PFAD), teknisellä maissiöljyllä (TCO) ja eläinrasvalla (AF). Puhtaaksi malliaineeksi on valittu puhdistettu palmuöljy (RBD PO), johon on lisätty lopulta epäpuhtautta. Oleiinihappo on toiminut seoksessa vapaana rasvahappona, etanoli haihtuvana yhdisteenä, butaanihappo lyhytketjuisena rasvahappona ja mono- ja diglyseridit sekä glyseroli triglyseridin hajoamistuotteina. Oleiinihapolla on tehty useampi suodatuskoe eri pitoisuuksilla ja lämpötiloissa, jotta nähdään millainen vaikutus lämpötilalla sekä vapaan rasvahapon määrällä on viskositeettiin ja suodatukseen.

Seokset on suodatettu panostoimisella suodatinlaitteistolla. Suodatuksissa on käytetty yksinkertaisuuden vuoksi yhtä valkaisuavilaatua. Suodatuskokeilla halutaan selvittää miten eri epäpuhtaudet vaikuttavat suodatuksen parametreihin kuten suodatusaikaan ja -vastukseen sekä kakkuvastukseen. Jokaisesta seoksesta on mitattu viskositeetit kahdessa lämpötilassa, joista toinen on ollut suodatuslämpötila. Tiheydet on mitattu samoissa lämpötiloissa, jotta dynaaminen viskositeetti voitiin laskea mitatuista kinemaattisista viskositeeteistä. Vesipitoisuudet on mitattu seoksesta ennen ja jälkeen suodatuksen.

7 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

7.1 Materiaalit

Työssä käytetyt kemikaalit ja materiaalit on esitetty taulukossa XI. Mono- ja diglyseridien seos analysoitiin, josta kävi ilmi, että seos sisältää monoglyseridiä 58,5 % ja diglyseridiä 35,9 % ja loput 5,6 % oli triglyseridejä, oligomeerejä ja rasvahappoja. Tarkemmat koejärjestelyt löytyvät liitteestä I. Ja laskujen esimerkkisijoitukset löytyvät liitteestä II.

Taulukko XI Kokeissa käytettyjen kemikaalien tiedot.

Kemikaali	Lisätiedot
Etanoli (EtOH)	99,5 wt%, Altia Oyj
Oleiinihappo (FFA)	90 % Technical grade, Sigma-Aldrich
Butaanihappo (C4:0A)	99+ %, Sigma-Aldrich
Glyseroli (GlyOH)	>99,5 %, Sigma-Aldrich
Monoglyseridi	96,9 % Distilled monoglyceride, Danisco
1-Oleoyl-rac-glycerol (mono- ja diglyseridien seos)	Technical grade, Sigma-Aldrich
RBD PO	
Referenssisavi	

Taulukossa XII on koottuna seokset ja niiden suhteet. Komponenttien massat laskettiin seuraavan periaatteen mukaisesti: RBD PO 25 % = $0,25 \cdot 210 \text{ g} = 52,5 \text{ g}$ ja oleiinihappo 75 % = $0,75 \cdot 210 \text{ g} = 157,5 \text{ g}$. Seosta tehtiin 210 g, jotta sitä riitti myös analyysiin. Ensimmäisenä punnittiin analyysivaa'alla RBD PO, johon lisättiin haluttua komponenttia, joka oli tässä tapauksessa oleiinihappo. Tämän jälkeen seosta ravistettiin ja vietiin lämpökaappiin odottamaan suodatusta. Seosta lämmitettiin samassa lämpötilassa, jossa suodatus oli tehty. Tarvittaessa käytiin uudelleen ravistelemassa jos seos ei ollut homogenisoitunut. Seos tehtiin samana päivänä milloin suodatus oli tehty. Savipulloa käännettiin useaan otteeseen, jotta savi sekoittui hyvin ennen sen punnitsemista. Savet lisättiin punnitsemisen jälkeen öljyyn ja ravisteltiin hyvin. Ennen suodatinkammioon kaatamista öljy savineen ravisteltiin vielä kerran.

Taulukko XII Tehtyjen seosten seossuhteet, missä puhtaaseen triglyseridiin (RBD PO) lisättiin epäpuhtautta.

RBD PO:FFA	100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100
RBD PO:FFA:GlyOH	75:25:1
RBD PO:GlyOH	99,9:0,1
RBD PO:EtOH	99:1
RBD PO:C4:0A	99:1
RBD PO:MG	90:10
RBD PO:tech. mix.(MG(58,5%)+DG(35,9%))	50:50
TCO	100
AF	100
RBD PO:PFAD	75:25

7.2 Menetelmät

7.2.1 Viskositeetin määrittäminen

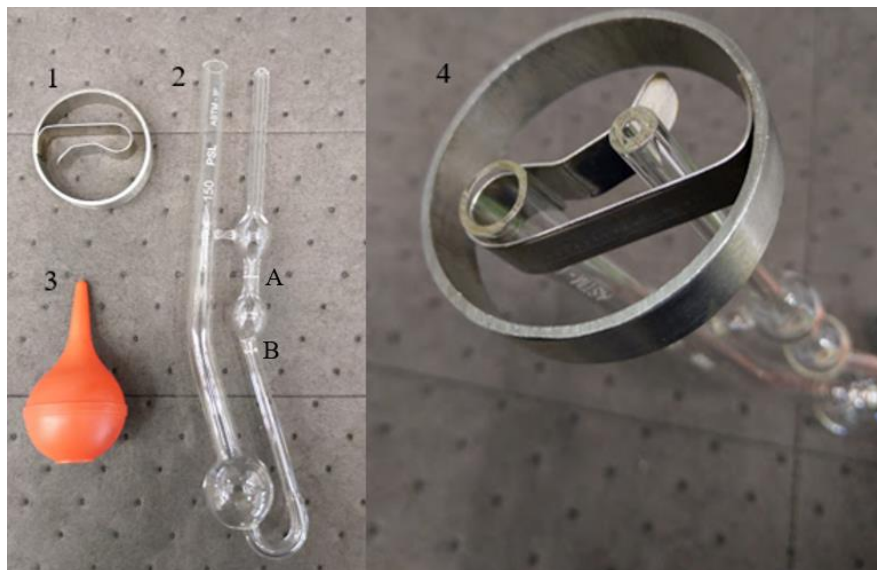
Viskositeetit mitattiin kolmipaikkaisella Lauda Proline PV15 viskohauteella, jossa on termостоitu lämpöhaude valolla ja jonka lämpötilaa voitiin säätää haluttuun lämpötilaan (Kuva 12).



Kuva 12 Viskohaude, jossa kapillaari upotettuna lämpimään hauteeseen (1), joka on säädetty säätöyksiköstä (2).

Viskositeetit mitattiin EN ISO 3104 menetelmällä. Ensin haude säädettiin haluttuun lämpötilaan, joka tarkistettiin myös kalibroidulla lämpötilamittarilla. Lasikapillaariputkeen laitettiin näytettä korvapumpetin avulla siten, että kaksi peräkkäistä levennystä olivat täynnä. Kapillaari asetettiin hauteeseen pystyasentoon ja annettiin termостоitua siellä 30 minuuttia. Tämän jälkeen näyte painettiin korvapumpetin avulla ylöspäin kapillaarin isommasta reiästä, jotta aine oli alkumerkin yläpuolella, mieluiten yläpallon kohdalla. Kello laitettiin päälle ylämerkin (A) kohdalta ja kello pysäytetään alamerkin (B) kohdalla (Kuva 13). Jokaista näytettä kohden tehtiin kaksi rinnakkaismäärittystä.

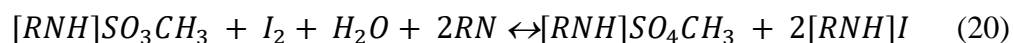
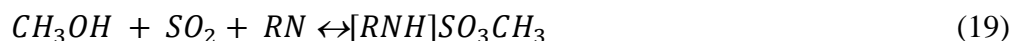
Rinnakkaismittaus suoritettiin samalla kapillaarilla, ellei ensimmäinen mittauskerta tahrinut kapillaaria. Mittauksen jälkeen näyte otettiin kapillaarista pois ja pestiin liuottimilla ja kuivattiin paineilmalla. Kapillaariputket valittiin siten, että mittausaika oli vähintään 200 sekuntia ja maksimissaan 1000 sekuntia (taulukkoa XI apuna käyttäen). Kapillaariputkien valmistaja oli kalibroinut putket valmiiksi. Kalibroitikertoimien avulla saatiin laskettua kinemaattinen viskositeetti kaavan 8 mukaan ja dynaaminen viskositeetti kaavalla 7. Rinnakkaisille mittauksille laskettiin toistettavuusarvot (r) käyttäen EN ISO 3104 mukaista kaavaa: $0,013*(X+8)$, jossa x=tulosten keskiarvo. Tällä kaavalla saatiin vaihteluväli, jolla tulokset saivat erota rinnakkaisissa mittauksissa.



Kuva 13 Cannon-Fenske Routine lasikapillaari (2), pidike (1) sekä pumpetti (3) näytteen imemistä varten. Pumpetti laitettiin kapillaarin vasemman puoleiseen putkeen ja näyte imettiin pienemmän putken kautta siten, että molemmat peräkkäiset levennykset olivat täyttyneet. Kapillaari valmiina hauteeseen (4).

7.2.2 Vesipitoisuuden määrittäminen

Vesipitoisuudet analysoitiin kulometrisellä KF –laitteistolla, noudattaen EN ISO 12937 menetelmää. Vesipitoisuuden määrittäminen perustuu Karl Fischer -titraukseen, jossa näyte lämmitetään uunissa ja typpivirtauksen avulla höyrystynyt kosteus ajetaan septumipullosta neulan ulkoputken kautta titrausastiaan. KF-titraus perustuu siihen, että määritettävään aineeseen lisätään tunnettua liuosta, jonka konsentraatio tiedetään (Aurand 2010). Titrauksessa tapahtuu kaksivaiheinen reaktio, jossa ensin reagenssi, joka sisältää alkoholia, rikkidioksidia ja emästä reagoi ja muodostaen alkyylisulfiittijohdannaisen (Kaava 19). Toisessa reaktiossa alkyylisulfiitti reagoi jodin ja näytteessä olevan veden kanssa (Kaava 20). Jodi ja vesi ovat ekvimolaarisia toisiinsa nähden, joten vesipitoisuus voidaan laskea, kun tiedetään jodin tarkka kulutusmäärä. Mittaus saavuttaa päätepisteensä, kun elektrodi ei huomaa muutosta reagenssin lisäämisestä, sillä laite mittaa titrauksen aikana tuotetun sähkövirran määrän, jonka laite muuttaa lopulta vesipitoisuudeksi. (Sigma-Aldrich 2010).



Mittaaminen alkoi typpivirtauksen säädöllä (40-60 ml/min) ja titrausliuottimen lisäämisellä 100 ml. Ennen varsinaista mittausta suoritettiin ajamalla titraattoriin niin sanotusti nollanäyte oven blank -ohjelmalla. Tämän tarkoitus on mitata avoimena säilytettäviin septumipulloihin ilmankosteudesta kertynyt vesi. Näin saatiin poistettua ei-toivottu kosteus laitteesta. Näytteet ajettiin oven-det-ohjelmalla punniten näytettä noin 0,25 g analyysivaa'alla tehden kaksi rinnakkaisanalyysiä, joista on laskettu keskiarvo. Uunin lämpötila pidettiin 140 °C. Tulos luettiin printterin tulosteesta, joka antaa vesipitoisuuden ppm-yksikössä.

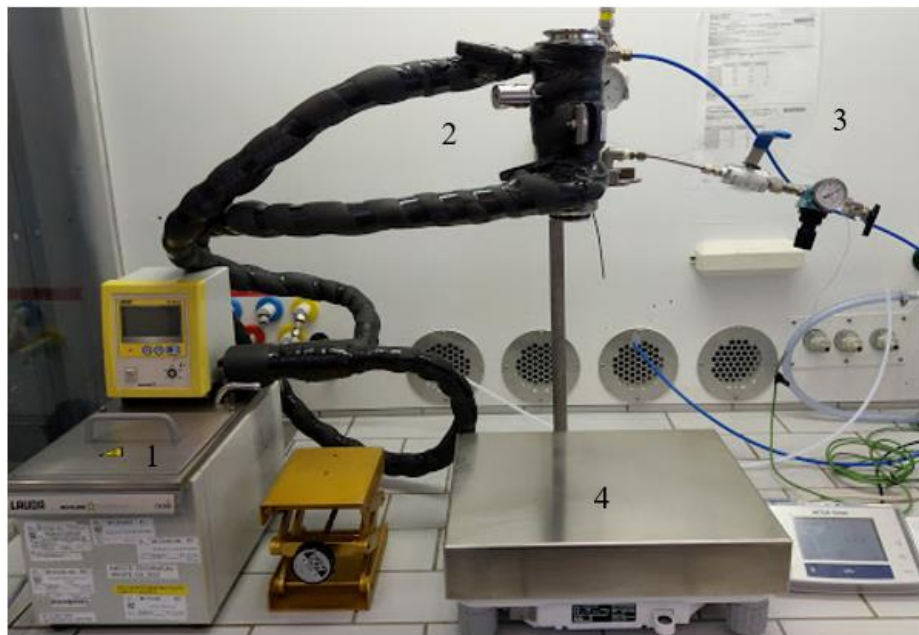
7.2.3 Tiheyden määrittäminen

Tiheydet mitattiin Anton Paar DMA 4500 M -mittausautomaatilla EN ISO 12185 –menetelmän mukaisesti. Laite antoi tiheyden g/cm³ -yksikössä. Tiheyden määrittäminen perustuu näyteputken värähtelytaajuuden muutokseen suhteessa putken massaan. Tiheydet mitattiin lämpötiloissa 60 °C ja 80 °C.

Näytteet pidettiin lämpökaapissa, jotta seos pysyi lämpimänä ja juoksevana. Ensin laitteeseen säädettiin haluttu lämpötila. Näytettä otettiin 2 ml:n ruiskuun, josta päästettiin mahdolliset ilmakuplat pois ennen näytteen laittoa laitteen kammioon. Tiheyslukema tulostui laitteeseen kytkettyyn printteriin. Mittauksen jälkeen näyte imettiin takaisin ruiskuun, jonka jälkeen laite pestiin liuottimilla ja lopuksi ilmakeivattiin.

7.2.4 Paineammiosuodatus

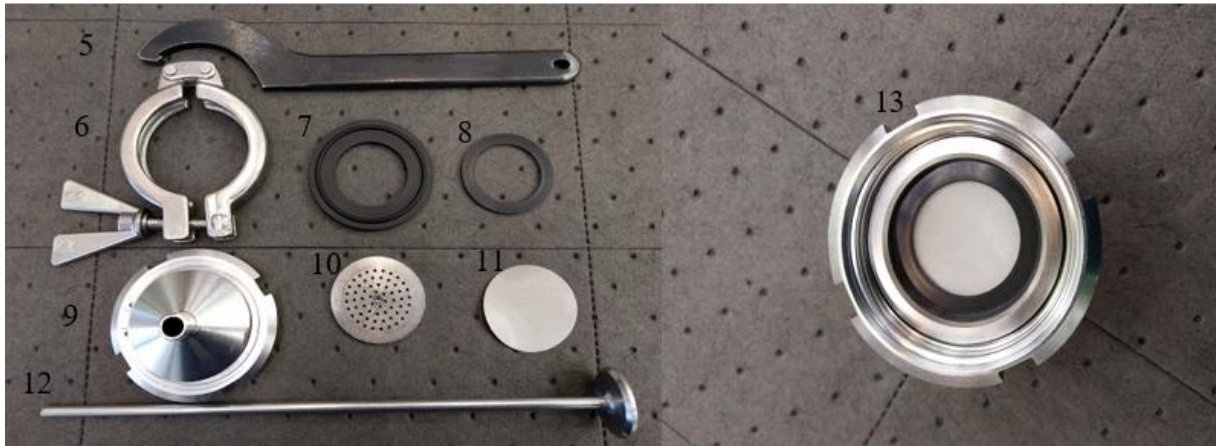
Suodatukset suoritettiin panostoimisella suodatuslaitteistolla, johon kuului öljyhaude, vaaka ja lämpötila-anturi sekä paineensäädin (Kuva 14). Suodatuskammioon voitiin säätää toivottu tyypipaine ja öljyhauteen avulla haluttu lämpötila. Vaa'alla saatiin suodoksen painon muutos ajan funktiona.



Kuva 14 Suodatuslaitteisto, jossa öljyhaude (1), suodatinkammio (2), paineensäädin (3) ja vaaka (4).

Suodatuslaitteisto koottiin siten, että ensin laitteiston irto-osat sijoitettiin alaosan; ensin reikälevy, verkko ja tiiviste. Alaosa kiristettiin suodatuskammion alaosan kiinni käsin. Lopulta, kun laitteisto oli lämmin haluttuun lämpötilaan, kiristettiin alaosa vielä omalla kiristysavaimella ja peitettiin alaosa erillisellä lämpöeristeellä. Suodatuskammion yläosaan laitettiin tiiviste ja lopulta, kun suodatettava kemikaali on laitettu kammioon, laitettiin

suodattimen kansi paikoilleen puristimen avulla ja viimeisenä säädettiin tyypipaine kammioon. Kuvasta 15 löytyy suodattimen irto-osat.



Kuva 15 Suodattimen alaosa koottuna (13). Alaosan kokoaminen aloitettiin seuraavassa järjestyksessä: teräsuodatin (10), verkko (11) ja tiiviste (8). Kiinnitettävä osa kiristetty avaimella (5), yläosan painesäädin on kiinnitetty laitteistoon pidikkeellä (6) ja yläosa on tiivistetty tiivisteellä (7). Osaa 12 on käytetty aputiikkuna seosta kaataessa kammioon.

Suodatus alkoi esikakun tekemisellä, missä referenssisavea lisättiin RBD PO:hon, jota oli 150 g. Suodatusdatan keruuohjelma käynnistettiin ennen esikakun tekemistä. Keruuohjelmasta saadaan massanmuutos ajan funktiona. Esikakku tehtiin kaksi kertaa siten, että ensin pullosta kaadettiin öljy savineen suodatuskammioon ja suodatus lopetettiin ennen kuin kaikki oli suodattunut. Sitten suodos kaadettiin takaisin alkuperäiseen pulloon, jotta saatiin loputkin pulloon jääneet savet suodattimeen tekemällä esikakku vielä toisen kerran. Esikakku jätettiin aavistuksen kosteaksi, ettei kakku halkea ja muodosta säröä. Näin varmistettiin, että kaikki savi oli muodostunut esikakuksi ennen varsinaista suodatusta.

Esikakun tekemisen jälkeen suodatettiin 150 g seosta, jossa oli käytetty samaa referenssisavea kuin mitä oli käytetty esikakun tekemisessä. Seos suodatettiin halutussa lämpötilassa ja paineessa. Suodatusdatasta saatiin suodatettu massa ajan funktiona sekä lämpötilamuutokset. Suodatuksen jälkeen kammioista poistettiin paine, irrotettiin kansi ja alaosassa ollut erillinen lämpöeriste ja sammutettiin lämmitysyksikkö.

Suodatuksen jälkeen laitteisto pestiin liuottimilla, kunnes laitteisto oli hieman jäähtynyt. Irto-osat pestiin astianpesuaineella ja lopulta liuottimilla, lukuun ottamatta tiivisteitä, jotka pestiin

ainoastaan astianpesuaineella. Kakun korkeus mitattiin, kun ala-osa oli irrotettu. Verkko pestiin astianpesuaineella ja käytettiin ultraäänihauteessa ja lopulta huuhdeltiin liuottimella ja kuivattiin paineilmalla. Jos suodatusta tehtiin useampi samana päivänä, laitteisto tuli pestä suodatusten välissä.

7.2.5 Laskeutumiskoe

Puhtaalle malliaineelle (RBD PO) ja oleiinihapolle (FFA) suoritettiin laskeutumiskoe, jossa 150 g ainetta punnittiin mittalasiin. Sekaan laitettiin valkaisuusavea ja ravistettiin hyvin, jotta savi levisi kauttaaltaan mittalasisissa. Ravistelu lopetettiin ja seurattiin savipartikkelien mahdollista laskeutumista heti sen jälkeen, kun ravistelu päättyi.

8 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

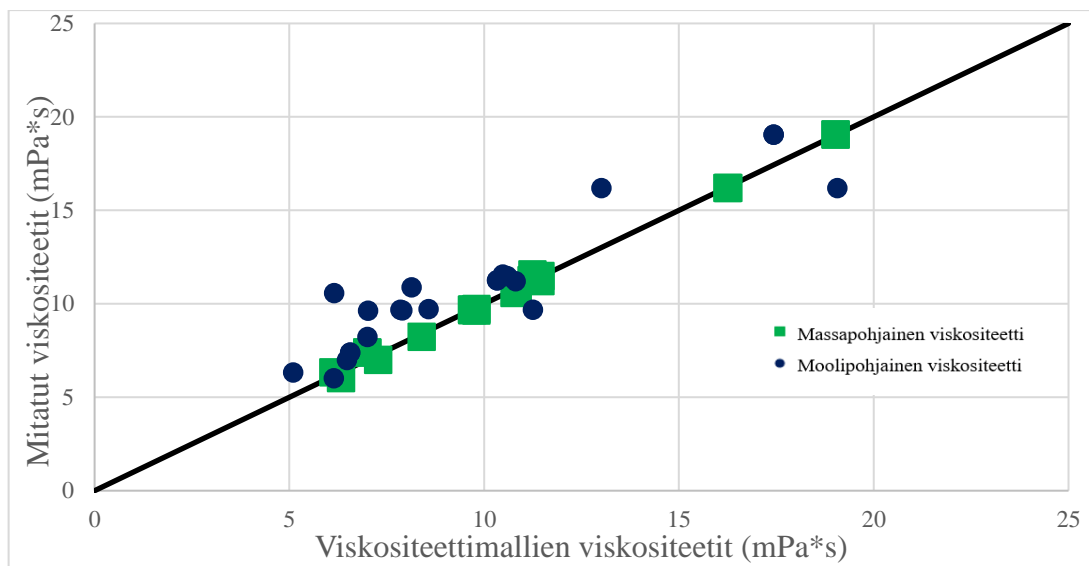
8.1 Viskositeetin määrittäminen

Jokaisesta seoksesta on mitattu viskositeetit vähintään 60 °C:ssa ja 80 °C:ssa. Taulukkoon XIII on koottuna puhtaan malliaineen mitatut viskositeetit, lasketut mooli- ja massapohjaiset viskositeetit sekä Esteban et al. (2012) tekemät viskositeettimittaukset palmuöljystä. Puhdas malliaine (RBD PO) sisälsi pieninä määrinä vettä. Tarkemmat kosteuspiitoisuudet on esitelty 7.4 kappaleessa. Gmehling et al. (2019) toteavat moolipohjaisen sekoitussäännön olevan prosessisimuloinnin heikoimmista kohdista ja antavan pienempiä arvoja. Tulosten perusteella massapohjaisella sekoitussäännöllä lasketut viskositeetit vastaavat paremmin mittaustuloksia kuin moolipohjaisilla sekoitussäännöillä lasketut viskositeetit.

Taulukko XIII Mitattujen ja eri sekoitussäännöillä lasketut viskositeetti-arvot sekä kirjallisuudesta saadut vastaavat vertailuarvot. Viskositeetti on ilmaistu dynaamisena viskositeettina. REF: Esteban et al. 2012, s. 167-168).

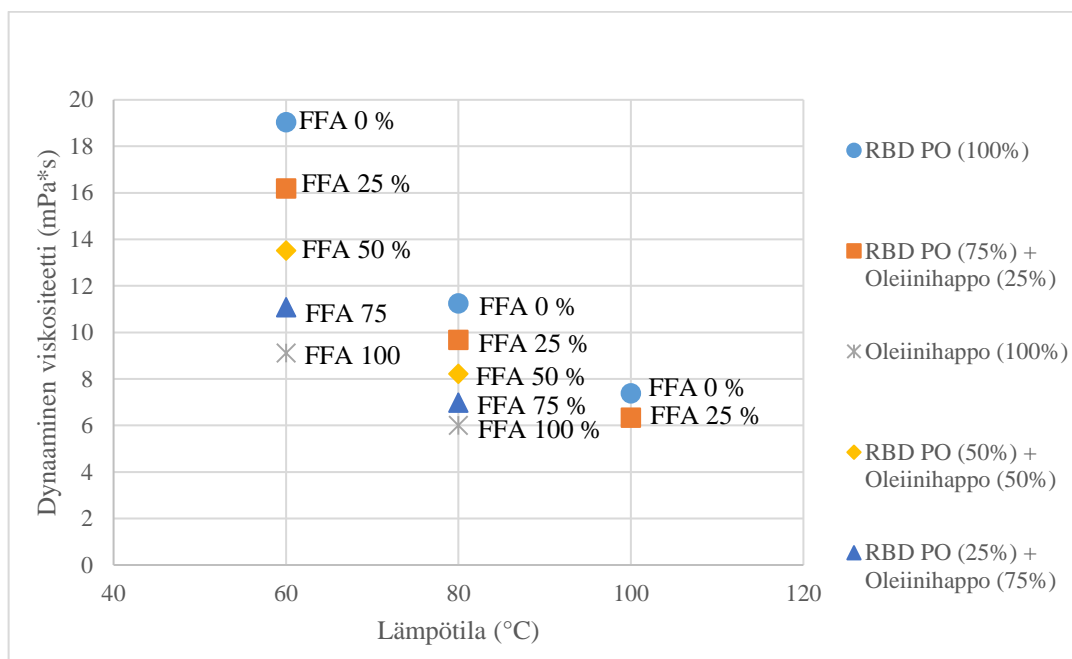
Palmuöljy (RBD PO)				
Lämpötila (°C)	Mitattu μ (mPa*s)	Moolipohjainen μ (mPa*s)	Massapohjainen μ (mPa*s)	REF μ (mPa*s)
60	19,04	17,43	19,02	18,43
80	11,25	10,33	11,23	10,77
100	7,382	6,557	7,001	7,056

Mitatut viskositeettitulokset ja massa- ja moolipohjaisilla sekoitussäännöillä lasketut arvot on esitettyä kuvassa 16. Kuvasta 16 nähdään, että mittaustulokset sekä massapohjaisella sekoitussäännöllä lasketut arvot ovat lähellä toisiaan. Seosten mitatut viskositeetti-arvot sekä massa- ja moolipohjaiset viskositeetit 80 °C:ssa on esitelty kokonaisuudessaan liitteessä III.



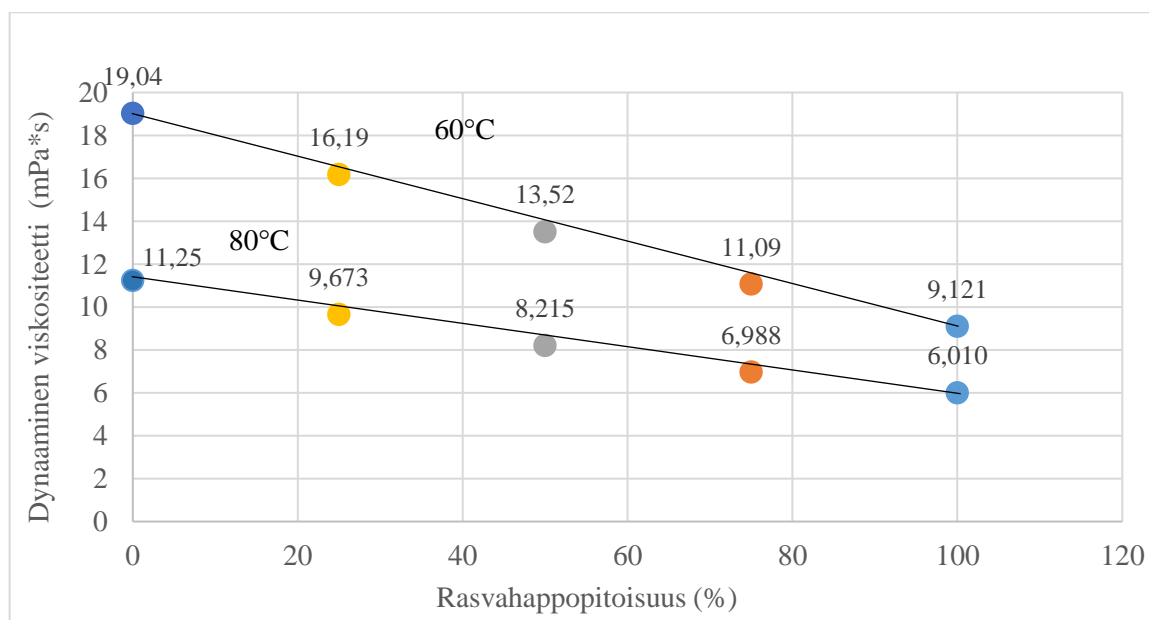
Kuva 16 Mitatut dynaamiset viskositeetit yhdessä laskettujen viskositeettien kanssa. Kuvaaajaan on yhdistetty kaikki mitatut viskositeetit, joita on mitattu 60 °C, 80 °C ja 100 °C lämpötiloissa.

Kuvassa 17 on merkitty prosenttein vapaan rasvahapon (FFA) osuus seoksessa ja sen viskositeetti-arvot kolmessa eri lämpötilassa. Kuva 17 osoittaa kuinka seoksen rasvahappopitoisuudet vaikuttavat seoksen viskositeettiin ja viskositeettien olevan herkkä lämpötilan vaihteluille. Korkeammassa lämpötilassa rasvahapon vaikutus kuitenkin pienenee ja erot viskositeeteissa käyvät pienemmiksi.



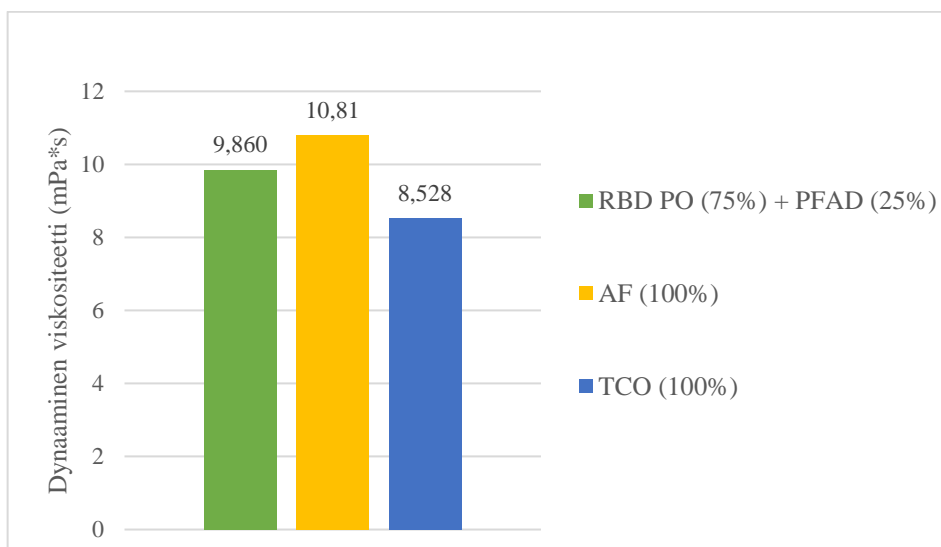
Kuva 17 Oleiinihapon (FFA) vaikutus seoksen viskositeettiin.

Kuvassa 18 nähdään tarkemmin rasvahapon vaikutus viskositeettiin. Oleiinihapon määrän kasvaessa seoksessa viskositeetti alenee lineaarisesti.



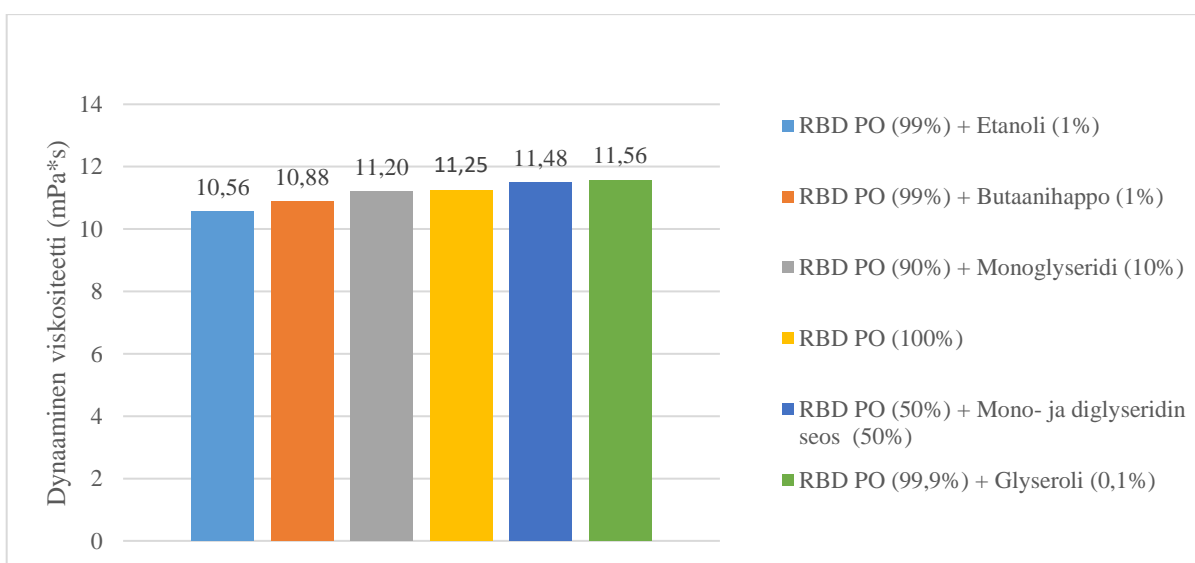
Kuva 18 Oleiinihapon vaikutus viskositeettiin 60 °C:ssa ja 80 °C:ssa.

Teknisten rasvojen viskositeetit löytyvät kuvasta 19. Teknisen maissiöljyn (TCO) kinemaattisen viskositeetin on analysoinut ulkopuolinen laboratorio ja saatua arvoa on käytetty dynaamisen viskositeetin laskennassa.



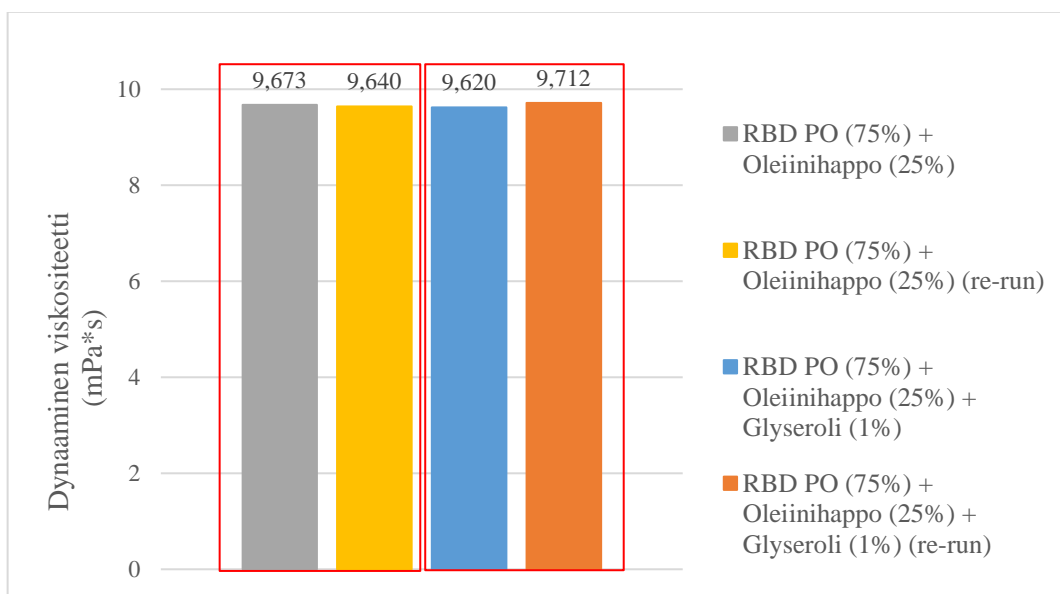
Kuva 19 Palmuöljyn ja palmuöljyn rasvahappotisleen seoksen (RBD PO + PFAD), teknisen maissiöljyn (TCO) ja eläinrasvan (AF) dynaamiset viskositeetit mitattuna 80 °C:ssa.

Kuvassa 20 on koottu seosten viskositeetit, mitkä sisältävät pieniä epäpuhtauskomponentteja sekä triglyseridien hajoamistuotteita ja vertailuna puhdas malliaine (RBD PO). Etanoli, butaanihappo ja monoglyseridi laskevat viskositeettiä malliaineessa, kun taas pelkällä glyserolilla on päinvastainen vaikutus. Lisäksi mono- ja diglyseridin seoksen lisääminen malliaineeseen nosti viskositeettia. Seosten väliset viskositeettieroavaisuudet ovat suhteellisen pieniä, joten näin pienten erojen ei tulisi vaikuttaa suodatukseen.



Kuva 20 Seosten viskositeettiarvoja. 80 °C:ssa.

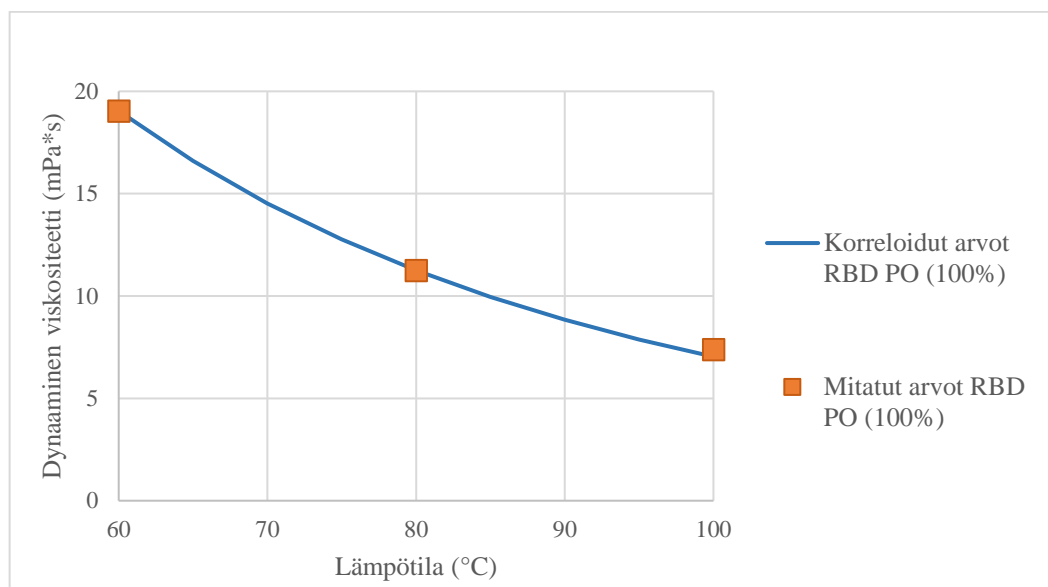
Tässä työssä suoritettiin kaksi toistokoetta, jotta saatiin tietoa kokeiden toistettavuudesta. Toistokokeisiin valittiin palmuöljyn ja oleiinihapon seos ja toiseen oli valittu glyseroli kolmanneksi komponentiksi. Kokeiden perusteella pääteltiin, että kokeet ovat toistettavia, vaikkakin toistokokeiden lukumäärä oli pieni (Kuva 21).



Kuva 21 Toistokokeiden tulokset, jossa saatiin tietoa viskositeettimittauksien toistettavuudesta. Punaisen laatikon sisällä on yksi toistokoe.

Seoksille mitatut viskositeetit on lisäksi korreloitu 60–100 °C lämpötila-alueella käyttäen modifioitua Andraden kaavaa 9, joka on yksinkertaisin kahden vakion lämpötila vs. viskositeetti funktio. Mitatuista viskositeeteista on tehty suora $\ln(\mu)$ vs. $1/T$ -kuvaaja Excelissä, josta on laskettu kulmakerroin slope-funktiolla ja leikkauskohta intercept-funktiolla, jolloin on saatu arvot vakioille A ja B kaavaan 10. Samaa menetelmää ovat käyttäneet Esteban et al. (2012), Nouredini et al. (1992) ja Yilmaz (2010). Näiden korrelaatioiden avulla voidaan laskea viskositeettiä muissakin kuin mitatuissa lämpötiloissa. Seosten korrelaatiotvakio viskositeetille löytyvät liitteestä V.

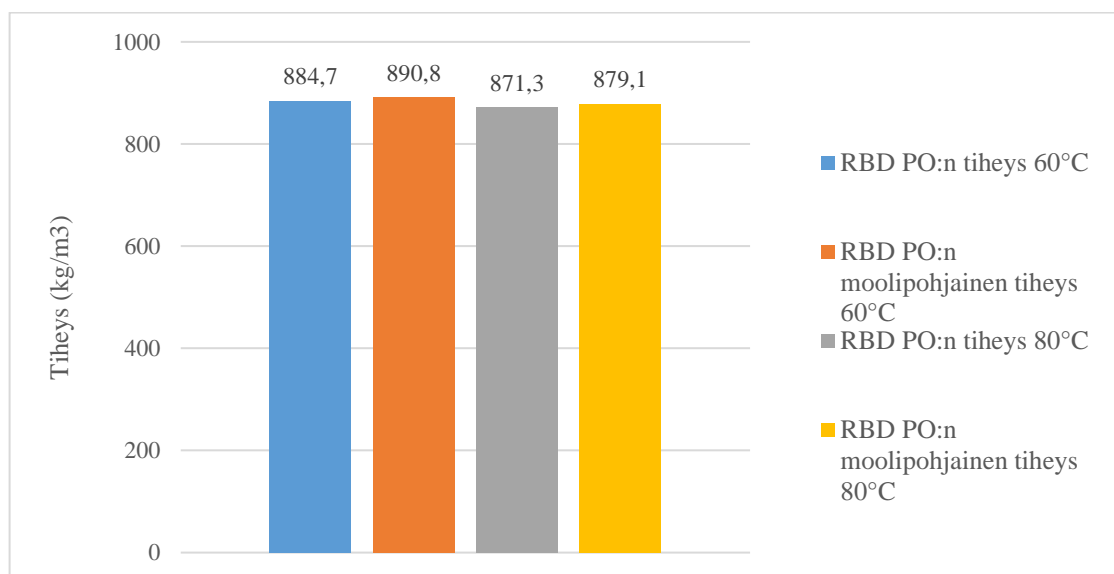
Kuvassa 22 on korreloidut viskositeetit sekä mitatut viskositeetit malliaineelle (RBD PO). Korreloidut viskositeetit ja mitatut viskositeetit näyttävät käyttäytyvän samankaltaisesti. Viskositeetin arvo pienenee eksponentiaalisesti lämpötilan kasvaessa.



Kuva 22 Korreloitujen viskositeettien yhteensopivuus mitattujen viskositeettien kanssa.

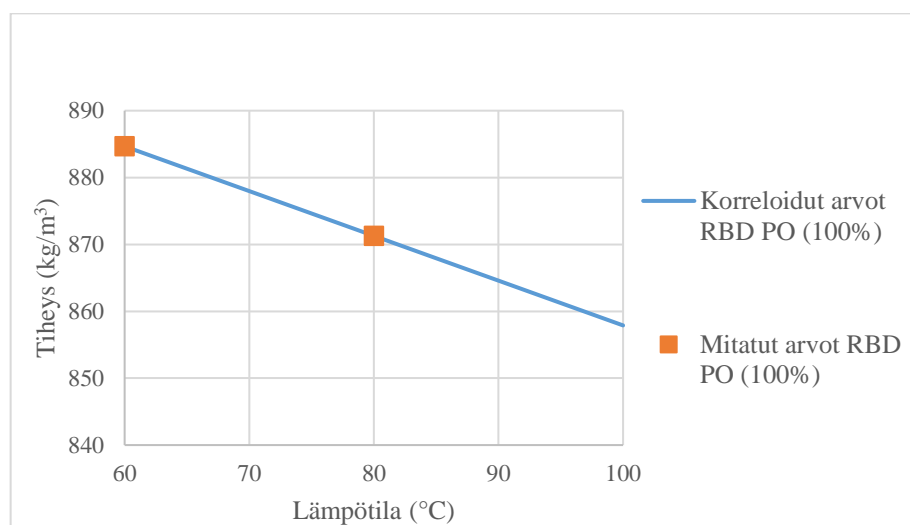
8.2 Tiheyden määrittäminen

Jokaisen seoksen tiheys mitattiin 60°C ja 80 °C:ssa. Saatuja tuloksia on verrattu laskennallisiin moolipohjaisiin tiheysarvoihin, jotka on laskettu kaavalla 13. Kuvassa 23 on palmuöljyn mitatut tiheydet ja kaavalla 13 lasketut moolipohjaiset tiheysarvot. Moolipohjainen sekoitussääntö tiheyksille antoi suuremmat arvot mitä mitatut arvot olivat. Loput tiheydet löytyvät liitteestä IV, jossa on ilmaistuna mitatut sekä moolipohjaisella sekoitussäännöllä lasketut tiheydet.



Kuva 23 Palmuöljyn mitatut tiheydet ja lasketut moolipohjaiset tiheydet kahdessa eri lämpötilassa.

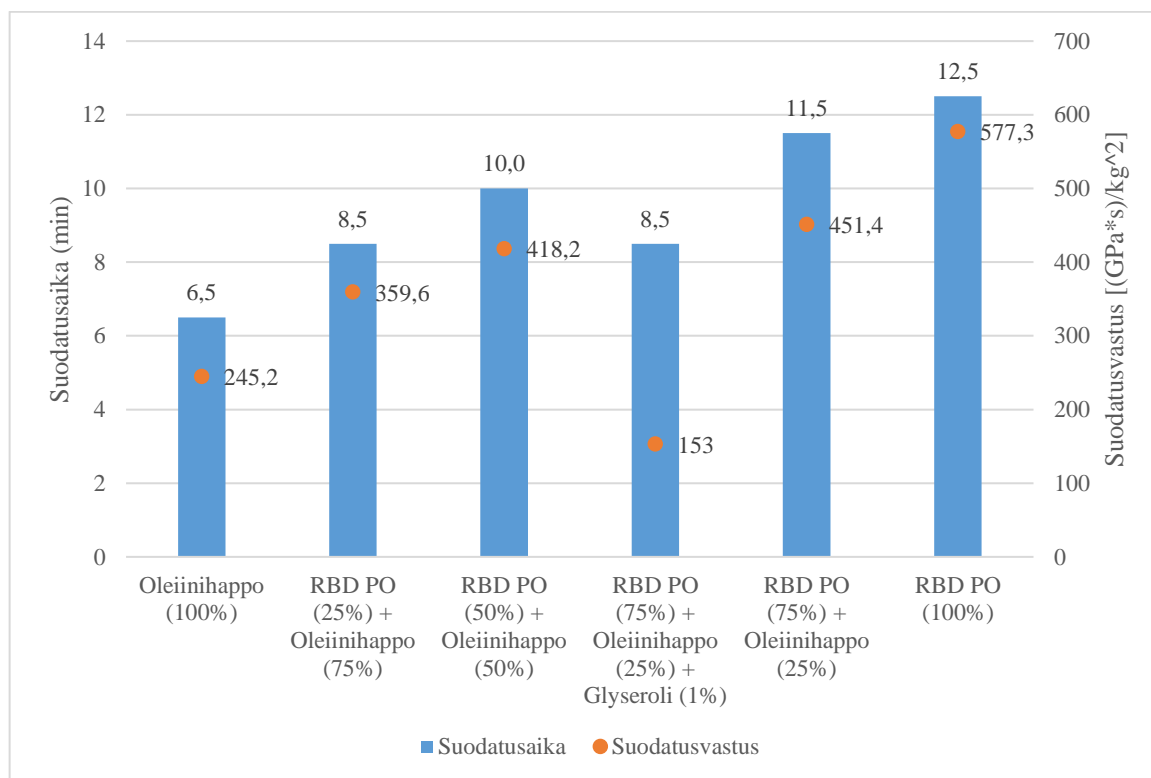
Puhtaalle RBD PO:lle on laskettu tiheyden korrelaatiokertoimet. Voidaan päätellä tiheyden käyttäytyvän tällä lämpötila-alueella kuten odotettiin, koska tulokset sopivat tähän korrelaatioon. Tiheys pienenee lineaarisesti lämpötilan funktiona (Kuva 24). Mitattujen tiheyksien avulla on tehty Excelissä suora tiheys vs. T-funktio, josta on laskettu kulmakerroin slope-funktiolla ja leikkauskohta intercept-funktiolla, jolloin on saatu vakiot a ja b kaavaan 7. Seosten korrelaatiokertoimet tiheydelle löytyvät liitteestä V.



Kuva 24 Puhtaan malliaineen mitatut ja korrelointimallilla lasketut tiheydet. Mitatut tiheydet analysoitu vain 60 °C:ssa ja 80 °C:ssa.

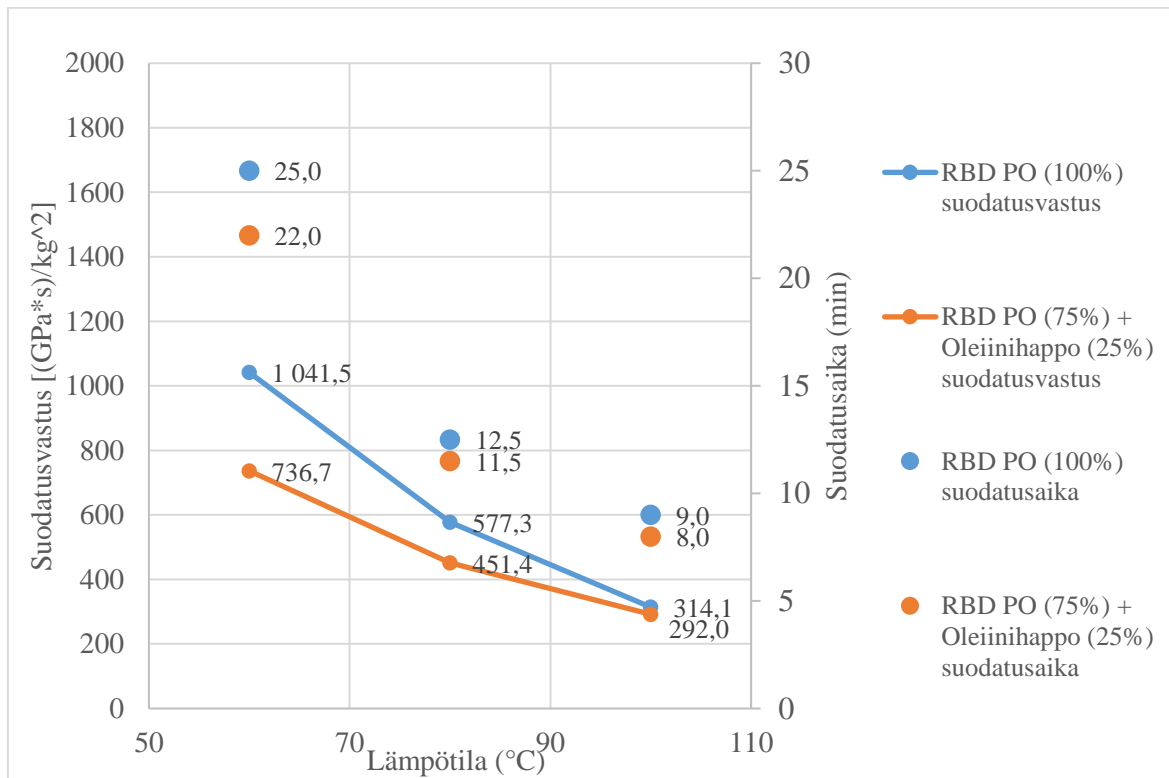
8.3 Suodatuskokeet

Kuvassa 25 on esitetty rasvahapon väheneminen suodatuksen syötössä, joka nostaa suodatusvastusta ja -aikaa. Eriävän tuloksen antoi 70:25:1-seos, jossa oli käytetty puhdasta malliainetta, oleiinihappoa ja glyserolia. Kyseisellä seoksella oli huomattavasti pienempi suodatusvastus ja lyhempi suodatusaika verrattuna pelkkään 75:25 –seokseen ilman glyserolia. Kyseinen seos myös valikoitui toiseksi toistokokeeksi. Suodatuksen aikana huomattiin, että glyseroli ei ollut täysin liuennut seokseen ja sitä jäi myös suodatuskammion seinämään, joka on hyvä ottaa huomioon tuloksia tulkittaessa. Suodatusvastukset on laskettu työn toimeksiantajan antamalla kaavalla, joka perustuu teoriassa esitettyyn suodatuskaavaan.



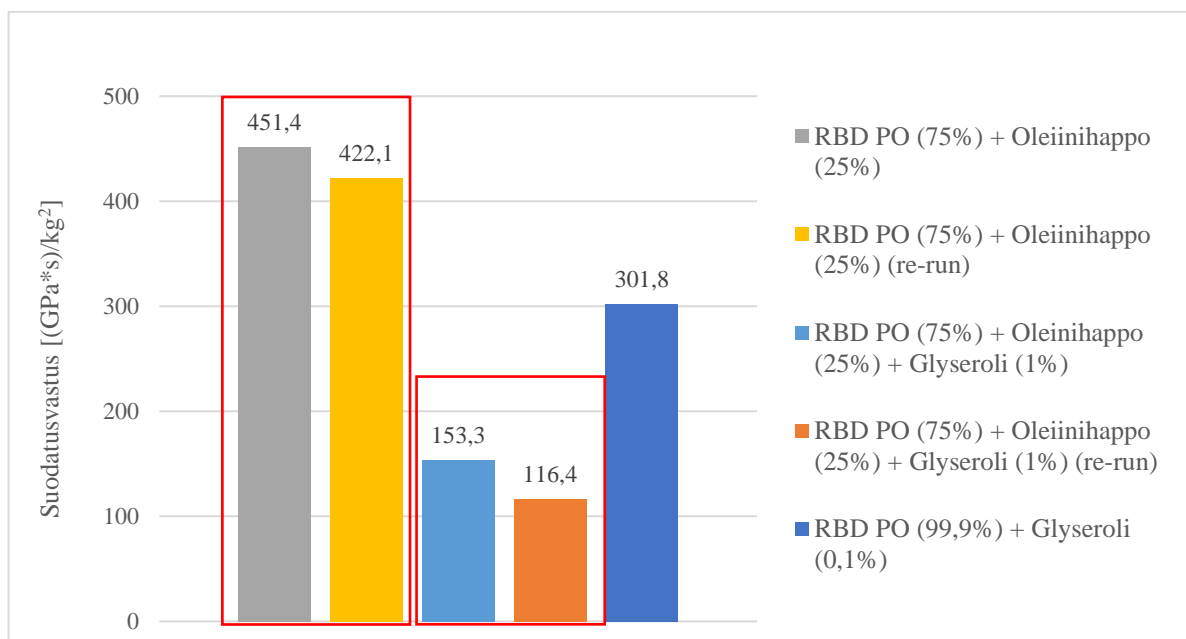
Kuva 25 Oleiinihappoa sisältävien seosten suodatusajat ja -vastukset.

Oleiinihapon määrän ja seoksen lämpötilan vaikutus suodatusaikaan ja suodatusvastukseen on esitetty kuvassa 26. Suodatukset tehtiin 60 °C:ssa, 80 °C:ssa ja 100 °C:ssa. Kuvasta 26 nähdään epälineaarista korrelaatiota suodatusajan –ja vastuksen välillä, missä erot tasoittuvat lämpötilan noustessa. Matalammilla lämpötiloilla oleiinihapolla oli suurempi vaikutus suodatusvastukseen, kun taas 100 °C:ssa erot alkavat olla pienempiä ja oleiinihapon vaikutus suodatusominaisuuksiin ei ole enää niin suuri kuin matalammissa lämpötiloissa.



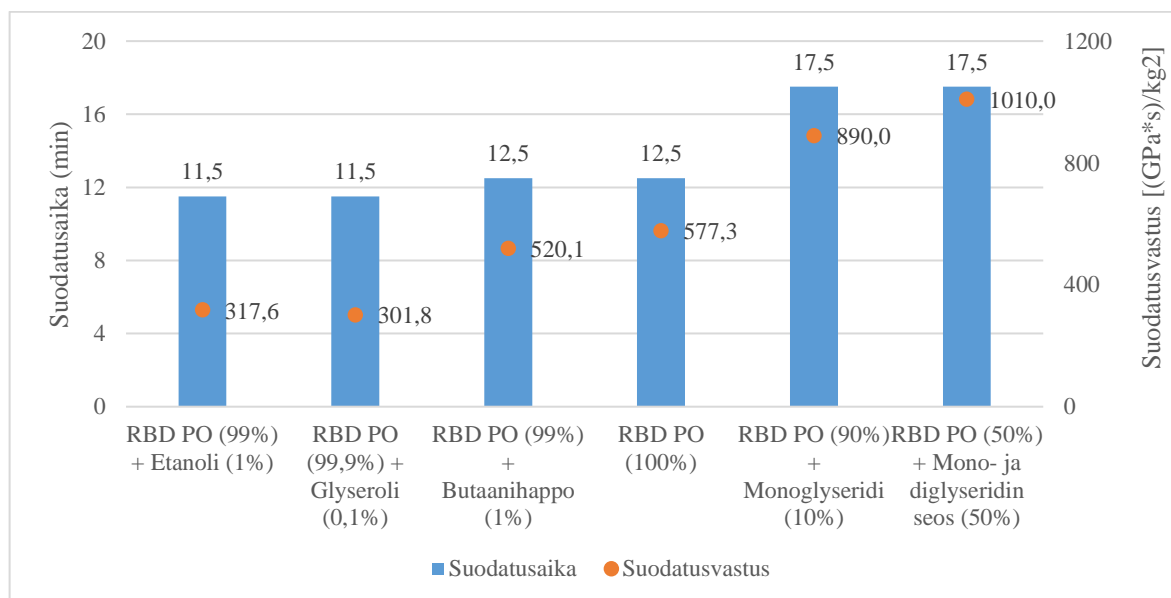
Kuva 26 Lämpötilan vaikutus suodatusaikaan ja -vastukseen.

Suodatuksista tehtiin myös toistokokeita, joissa näkyi pientä vaihtelua suodatusvastuksissa. Kuvasta 27 voidaan nähdä glyserolin vaikutus seoksissa, joista suurin vaikutus on havaittavissa 75:25:1-seoksella. Lisäksi suodatusaika oli lyhempi niissä suodatuksen syötöissä, jotka sisälsivät glyserolia.



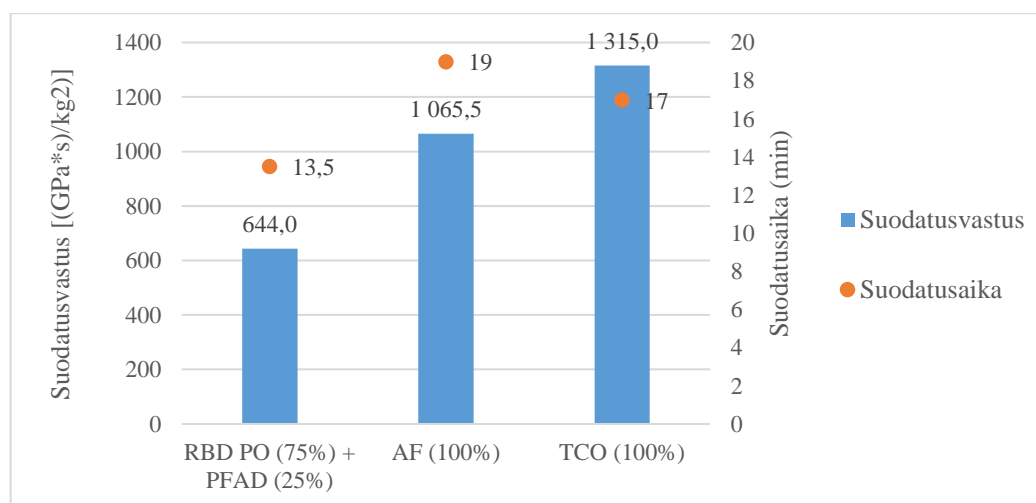
Kuva 27 Glyserolin vaikutus suodatusvastukseen.

Kuvassa 28 on esitetty epäpuhtausseosten suodatusajat ja -vastukset. Kaikkien seosten suodatusajat ja -vastukset löytyvät liitteestä VI. Tulokset osoittavat, että suodatusajat lyhenivät, kun vapaiden rasvahappojen määrä kasvoi seoksessa. Tämä voidaan selittää sillä, että vapaiden rasvahappojen määrän kasvaessa myös seoksen viskositeetti pienenee (Kuva 17). Lyhytkestuisella butaanihapolla ei ollut vaikutusta suodatusaikaan, kun taas glyseroli ja etanoli seoksessa lyhensivät suodatusaikaa. Monoglyseridit ja tässä työssä käytetty mono- ja diglyseridin seos, puolestaan hidastavat suodatusta ja nostavat suodatusvastusta noin 57-65 %:lla verrattuna puhtaaseen malliaineeseen.



Kuva 28 Epäpuhtauksien vaikutus suodatusaikoihin ja -vastuksiin puhtaassa malliaineessa. Suodatukset tehty 80 °C:ssa.

Kuvassa 29 on teknisten rasvojen suodatusajat ja -vastukset. Tekniset rasvat ja palmuöljyn ja palmuöljyn rasvahappotisleen seos oli suodatettu ilman esikäsitelyä, joten rasva on mennyt sellaisenaan suodattimen läpi. TCO:n korkea suodatusvastus voisi selittyä osittain korkealla kiintoainepitoisuudella verrattuna muiden rasvojen suodatusvastuksiin. Rasva sisälsi selvästi kiintoainesta, joka on voinut tukkia suodatinta. Kiintoainesta oli havaittavissa myös rasvaa käsitellessä (Taulukko XVI).



Kuva 29 Teknisten rasvojen suodatusajat ja -vastukset.

Teknisten rasvojen muut epäpuhtaudet löytyvät taulukosta XIV. Lisäksi rasvat sisälsivät fosforia ja metalleja. Epäpuhtaudet kuten kiintoaines, haihtuvat yhdisteet (VOC) ja triglyseridien hajoamistuotteet voivat vaikuttaa suodatukseseen, mutta kuinka paljon mikäkin epäpuhtaus on vaikuttanut, ei voida varmaksi sanoa.

Taulukko XIV Rasvojen epäpuhtauksia.

		PFAD	TCO	AF
Kiintoaines	wt-%	0,02	0,46	0,12
VOC	mg/kg	81	110	-
Monoglyseridit	area-%	1,3	<0,1	<0,1
Diglyseridit	area-%	5,3	9,7	4,6
Triglyseridit	area-%	7,4	72,9	91,6
Oligomeerit	area-%	0,2	0,3	0,3
Rasvahapot	area-%	85,9	17,1	3,5

Lisäksi tässä työssä on verrattu saven ja esikakun ominaisvastusominaisuutta (alfa) vertailuarvoon. Saven vastusominaisuudet on laskettu kaavoilla 21 ja 22, jotka on saatu työn toimeksiantajalta. Kaava 21 ottaa huomioon fluidin viskositeetin ja tiheyden. Suodatuksen mittausdatasta tehdään paine-ero/öljyn massavirta vs. kakun massa-suora, jonka kulmakertoimesta saadaan suodatusvastus ja jota voidaan käyttää saven ominaiskakkuvastuksen laskennassa.

$$\alpha_{savi} = \frac{b_s \times \rho \times A^2}{\mu} \quad (21)$$

,jossa

b_s	suodatusvastus
ρ	tiheys
A	suodatuspinta-ala
μ	viskositeetti

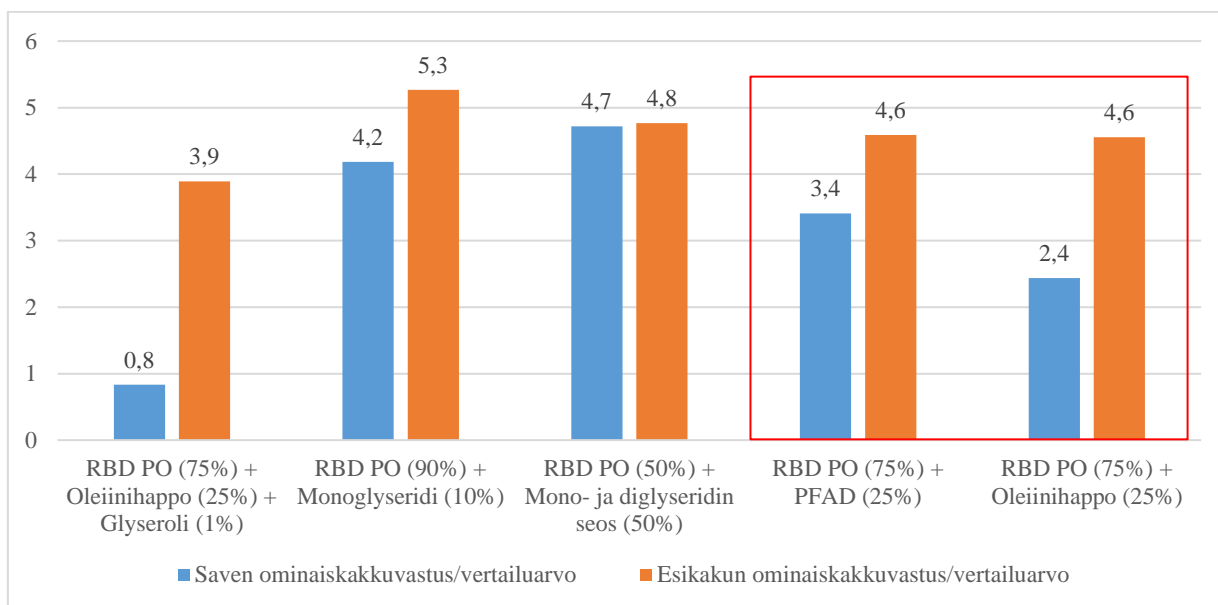
Vastaavasti esikakun ominaiskakkuvastus voidaan laskea kaavalla 22, jossa suodatusvastus on korvattu leikkauspisteen arvolla.

$$\alpha_{esikakku} = \frac{\text{intercept} \times \rho \times A^2}{\mu} \quad (22)$$

,jossa	intercept	suoran leikkauskohta, paine-ero/öljyn massavirta
	ρ	tiheys
	A	suodattimen pinta-ala
	μ	viskositeetti

Oletuksena on, että molempien kakkuvastuksien arvot olisivat 1 siinä tapauksessa jos kakkuvastukseen vaikuttaisi vain fluidin viskositeetti ja tiheys. Laskut kuitenkin osoittivat, että kakkuvastukset heittelevät paljon eri seosten välillä kuten voidaan nähdä kuvasta 30. Loput ominaiskakkuvastukset (alfa) ovat esiteltynä liitteessä VII.

Tulosten perusteella voidaan päätellä, että viskositeetin ja tiheyden lisäksi on muita tuntemattomia tekijöitä, jotka vaikuttavat suodatusaikaan ja –vastukseen. Näiden lisäksi seoksen tai rasvan muut epäpuhtaudet ja esikakun muodostuminen voivat vaikuttaa suodatukseen. 75:25 seokset RBD PO:FFA ja RBD PO:PFAD käyttäytyvät melko samalla tavalla. Kuitenkin RBD PO:PFAD seoksella suodatusaika ja –vastus olivat suuremmat ja kuvasta 30 nähdään myös saven ominaisvastuksen olleen suurempi. Tekniset rasvat ja etenkin seokset, jotka sisälsivät mono- ja diglyseridejä käyttäytyivät eri tavoin ja niillä olikin suuremmat ominaiskakkuvastukset.

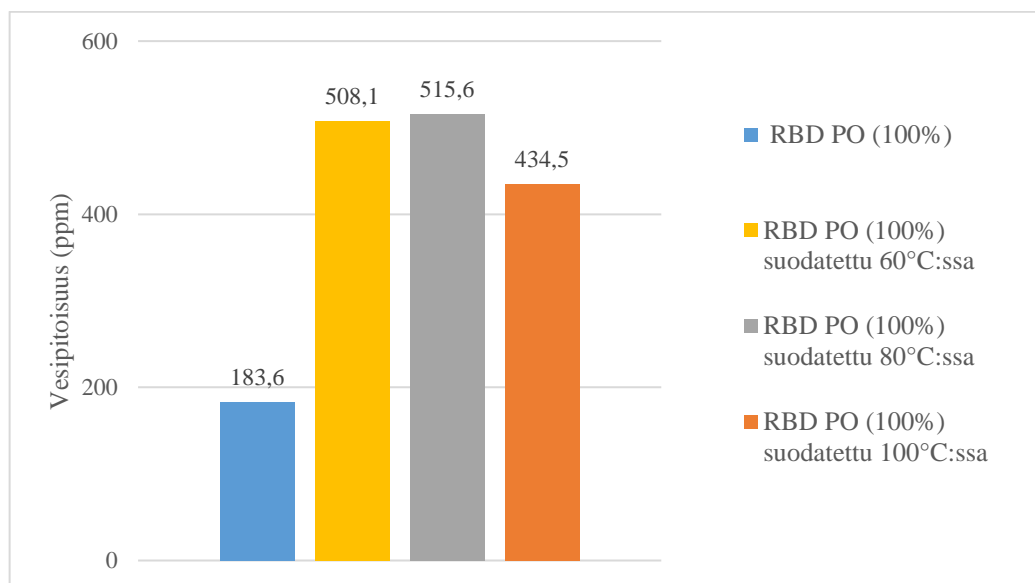


Kuva 30 Laskettujen kakkujen ominaisvastukset suhteutettuna vertailuarvoon. Mono- ja diglyserideillä tuli isoimmat kakkuvastukset.

Käytetyn suodatusmallin oletuksena on, että kakku kasvaisi tasaisesti suodatuksen aikana. Tehtyjen laskeutuskokeiden perusteella voidaan kuitenkin todeta, että savipartikkelit alkoivat laskeutumaan heti sekoituksen lakattua. Aikaa menee ~30 s-1 min yläkannen laittamiseen kiinni suodatuskammioon yläpäähän ja paineen säätämiseen kohdilleen ja juuri silloin laskeutuminen oli kiivainta. Suodatusten jälkeisten suodinkakkujen korkeudet vaihtelivat 5-7 mm:iin.

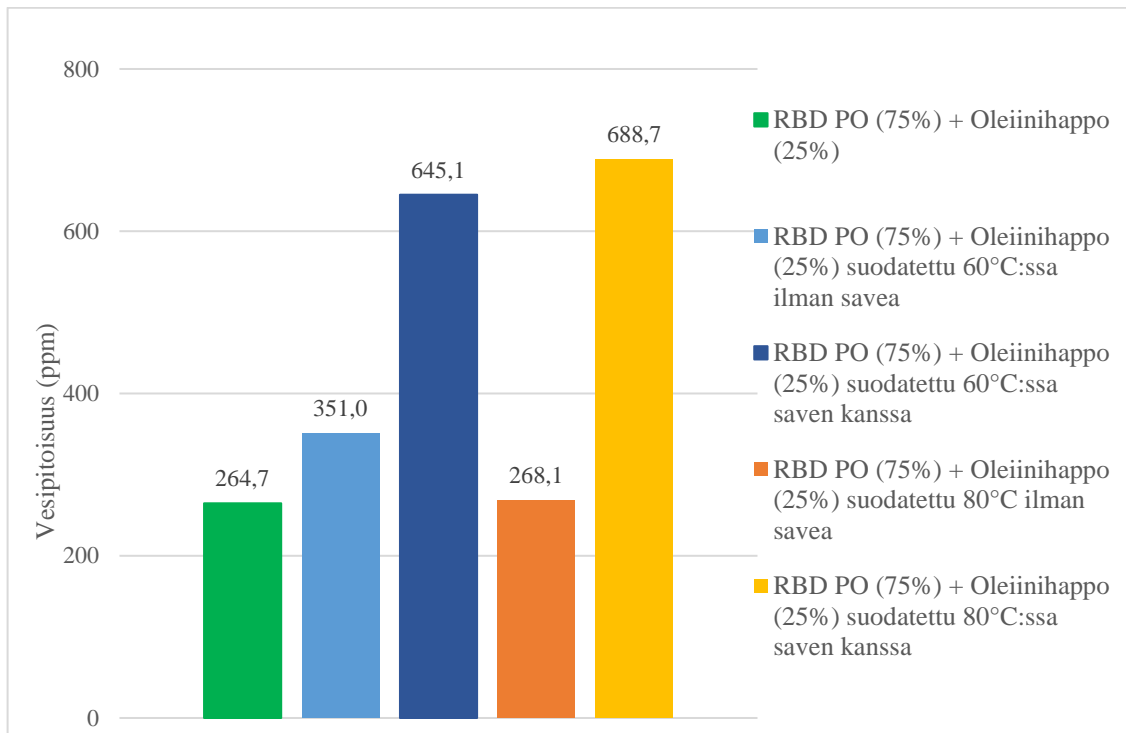
8.4 Vesipitoisuudet

Puhtaan malliaineen (RBD PO) kosteus mitattiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Kuten kuvasta 31 nähdään, suodatus lisäsi suodoksen vesipitoisuutta 36-42%, mutta suodatuslämpötilalla ei ollut merkittävää vaikutusta vesipitoisuuteen. Suurin ero voidaan kuitenkin nähdä 80 °C: ja 100 °C välillä, vaikkakin erot ovat pieniä.



Kuva 31 Palmuöljyn kosteuden määrä ennen ja jälkeen suodatuksen

Liitteessä VIII löytyy veden määrän muutokset kussakin suodatuksen syötössä, jotka on suodatettu 80 °C:ssa. Palmuöljyn ja mono- ja diglyseridin seoksessa (50:50) vesipitoisuus kasvoi suodatuksen aikana kolminkertaisesti, joten kasvu oli huomattavasti suurempaa verrattuna muihin seoksiin. Lopuksi tehtiin suodatuskokeita ilman erillistä savilisäystä, joten näissä kokeissa ainut savi on ollut esikakussa. Tuloksista nähdään, että savella on ollut vaikutusta suodosten vesipitoisuuteen, sillä vesipitoisuudet kasvoivat 42-54% savilisäyksen jälkeen (Kuva 32). Ilman savea kosteus on pysynyt joko samana tai kasvanut hieman.



Kuva 32 Saven vaikutus suodosten vesipitoisuuteen 60 °C ja 80 °C suodatuksen jälkeen.

Työssä teoreettinen saven kosteuspitoisuus määritettiin laskemalla, jossa oletettiin vastaavasti saven kosteusprosentiksi 10 %, jota Arrieta et al. (2018) olivat myös käyttäneet omissa laskelmissaan. Arrieta et al. (2018) olivat testanneet kuinka erilaiset savet eri pitoisuuksin eri lämpötiloissa olivat poistaneet epäpuhtauksia biodieselistä. Kosteusmittauksista selvisi, että kosteuden määrä suodatetussa tuotteessa oli sitä korkeampi mitä enemmän oli käytetty savea. Kaikkein korkeammilla savipitoisuuksilla kosteus oli tasaantunut tai jopa vähentynyt. Arrieta et al. (2018) ehdottavatkin, että kosteus on peräisin valkaisuavesta, joka joko vapauttaa kosteutta itsestään tai savi katalysoi reaktioita, jotka muodostavat vettä yhtenä tuotteenaan. Vesipitoisuuden kasvun selittäisikin näissä kokeissa saven kosteuden siirtyminen öljyyn ja tämä puolestaan näkyy kohonneena kosteuden määränä suodatuksen jälkeen.

9 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työn tarkoituksena oli tutkia kuinka erilaiset epäpuhtaudet vaikuttavat puhtaan malliaineen että teknisten rasvojen viskositeettiin ja suodatettavuuteen. Tavoitteena oli vahvistaa, että käytetty viskositeettimenetelmä on sopiva rasvanäytteille. Työssä käytetyt epäpuhtaudet valittiin sen mukaan, mitkä ovat tyypillisiä epäpuhtauksia rasvassa. Malliaineiden lisäksi suodatuskokeet suoritettiin kolmella rasvalla (TCO(100 %), AF(100 %) ja RBD PO (75 %) + PFAD(25 %)).

Haluttiin tutkia myös rasvahapon vaikutusta suodatusparametreihin, joten tehtiin useita eri suodatuskokeita eri seossuhteilla.

Tutkimustuloksia teknisten rasvojen koostumuksista ja epäpuhtauksien vaikutuksista viskositeettiin ja suodatettavuuteen löytyy kirjallisuudesta rajallinen määrä. Kirjallisuudesta ei löytynyt samansuuntaisia malliaineilla tehtyjä tutkimuksia, joihin saatuja tuloksia olisi voinut verrata. Kokeellisessa osuudessa käytettiin muun muassa monoglyseridiä ja mono- ja diglyseridin seosta, joten jatkotutkimuksissa voisi selvittää pelkän diglyseridin vaikutuksen viskositeettiin ja suodatukseen, mikä jäi tässä työssä tuntemattomaksi.

Seoksille laskettiin viskositeetti- ja tiheyskorrelaatiot, joista oli havaittavissa selvä korrelaatio. Tulokset osoittivat seosten olevien lämpötilariippuvaisia ja saadut tulokset tukevat kirjallisuudesta saatua tietoa rasvojen newtonilaisuudesta ja tiheyksien lineaarisesta käyttäytymisestä ja viskositeettien eksponentiaalisesta käyttäytymisestä. Lasikapillaaritekniikka kasviöljyjen viskositeetin mittauksessa osoittautui toimivan, kunhan rasva on kuulaan väristä eikä sisällä kiintoainesta. Mitatut viskositeetti- ja tiheystulokset sekä lasketut viskositeetti- ja tiheysarvot puhtaille komponenteille tukevat toisiaan. Testatuista viskositeettimalleista massapohjainen viskositeettimalli toimi paremmin kuin moolipohjainen viskositeettimalli, joka oli odotettavissa.

Tulosten perusteella voidaan todeta lämpötilalla olevan vaikutus öljyn fysikaalisiin ominaisuuksiin, kuten viskositeettiin ja tiheyteen, sillä nämä pienenevät lämpötilan noustessa. Mitattujen viskositeettien perusteella voidaan todeta, että mono- ja diglyseridin seos ja glyseroli nostivat viskositeettia ja samaan aikaan etanolilla ja butaanihapolla oli erittäin pieni vaikutus viskositeettiin. Selvää korrelointia viskositeetin ja suodatusajan ja -vastuksen välillä ei löytynyt, sillä glyserolia sisältävä seos puolestaan pienensi suodatusaikaa ja -vastusta, vaikka sillä oli korkeampi viskositeetti verrattuna puhtaaseen malliaineeseen. Muutamit toistokokeet osoittivat, että tulokset ovat toistettavia.

Veden määrä kasvaminen suodatusten jälkeen selittäisi kosteuden siirtyminen savesta öljyyn suodatuksen aikana tai saven veden reagoiminen öljyn kanssa, jolloin suodokseen muodostuu vettä. Työssä lasketut ominaiskakkuvastukset esikakulle ja savelle näyttivät isoa vaihtelua seosten välillä. Etenkin monoglyseridiä ja mono- ja diglyseridiä sisältävissä seoksissa

ominaiskakkuvastukset olivat suurempia. Ominaiskakkuvastusten laskenta paljasti, että suodatukseen vaikuttaa muita parametreja viskositeetin ja tiheyden lisäksi.

Suodatusten tulokset puolestaan osoittivat, että korkeammassa lämpötilassa suodatusaika lyheni. Glyseroli, etanoli sekä oleiinihappo seoksessa lyhensivät suodatusaikaa. Lisäksi oleiinihapon kasvava määrä seoksessa laski viskositeettia ja lyhensi suodatusaikaa ja pienensi suodatusvastusta. Teknisten rasvojen suodatusajat olivat puolestaan pidempiä. Lisäksi tekniset rasvat sisälsivät epäpuhtauksia, jotka ovat voineet tukkia kakkua ja sen seurauksena niiden suodatusajat ja -vastukset olivat suuremmat. Seoksen koostumus vaikuttaa lievästi sen viskositeettiin, mutta voi vaikuttaa huomattavasti suodatusvastukseen. Lukuun ottamatta rasvahapon vaikutusta viskositeettiin ja suodatukseen, mikä oli merkittävä.

LÄHTEET

Adewale, P., Dumont, M. & Ngadi, M. 2015. *Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 45, pp. 574-588. doi:10.1016/j.rser.2015.02.039.

Alpatekin, E., Canakci, M. & Sanli, H. 2014. *Biodiesel production from vegetable oil and waste animal fats in a pilot plant*. Waste Management, 34(11), pp. 2146-2154. doi:10.1016/j.wasman.2014.07.019.

Arrieta, A., Mendoza, C. & Núñez, O. 2018. *Effect of the filtration with bleaching earths on several quality parameters of the biodiesel obtained from African Palm Oil*. Ct&F-Ciencia, Tecnologia y Futuro, 6(5), pp. 59-70. doi:10.29047/01225383.74.

Aurand, C. 2010. *Moisture Determination by Karl Fischer Titration – Background of the Chemistry and Recent Developments*. Sigma-Aldrich, viewed 26 Aug 2019, <<https://docplayer.net/19980807-Moisture-determination-by-karl-fischer-titration.html>>.

Baladincz, P. & Hancsó, J. 2015. *Fuel from waste animal fats*. Chemical Engineering Journal, 282, pp. 152-160. doi:10.1016/j.cej.2015.04.003.

Banković-Ilić, I. B., Stojković, I. J., Stamenković, O. S., Veljković, V. B. & Hung, Y. 2014. *Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 32(2014), pp. 238-254. doi:10.1016/j.rser.2014.01.038.

Bockisch, M. 1998. *Fats and oils handbook*. Champaign (Ill.): AOCS Press.

Brännström, H., Kumar, H. & Alén, R. 2018. *Current and Potential Biofuel Production from Plant Oils*. BioEnergy Research, 11(3), pp. 592-613. doi:10.1007/s12155-018-9923-2.

DDBST Software & Separation Technology GmbH. 2014. *Pure Component Equations – Fitting of Pure Component Equations*, viewed 14 Nov 2019, <<http://www.ddbst.com/files/files/ddbsp/2014/Documentation/PCPEquationFit.pdf>>.

Diamante, L. M. & Lan, T. 2014. *Absolute Viscosities of Vegetable Oils at Different Temperatures and Shear Rate Range of 64.5 to 4835 s⁻¹*. Journal of Food Processing, 2014, pp.1-6. doi:10.1155/2014/234583.

Ergun, S. 1952. *Fluid flow through packed columns*. Journal of Chemical Engineering Progress, 48(2), pp.89-94.

Esteban, B., Riba, J., Baquero, G., Rius, A. & Puig, R. 2012. *Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils*. Biomass and Bioenergy, 42(2012), pp. 164-171. doi:10.1016/j.biombioe.2012.03.007.

George H.F., Qureshi F. 2013. *Newton's Law of Viscosity, Newtonian and Non-Newtonian Fluids*. In: Wang Q.J., Chung YW. (eds). Encyclopedia of Tribology. Springer, Boston, MA.

Giriprasad R, H. S. & Goswami, M. 2013. *Animal fat-Processing and Its Quality Control*. Journal of Food Processing & Technology, 04(08), pp.1-2. doi:10.4172/2157-7110.1000252.

Gmehling, J., Kleiber, M., Kolbe, B. & Rarey, J. 2019. *Chemical Thermodynamics for Process Simulation, II*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Gunstone, F., Harwood, J. and Dijkstra, A. 2007. *The lipid handbook with CD-ROM*. 3rd ed. Boca Raton: CRC/Taylor & Francis.

Gupta, M.K. 2017. *Practical guide to vegetable oil processing*. 2nd ed. Amsterdam: Academic Press.

Henry, S., Kohlwein, S. & Carman, G. 2012. *Metabolism and Regulation of Glycerolipids in the Yeast *Saccharomyces cerevisiae**. Genetics Society of America, 190. pp.317-349. doi:10.1534/genetics.111.130286.

Islam, M.R., Rahman, M.M., Ahmed, S. and Halder, M.R. 2016. *A Coaxial Cylinder Type Rotational Viscometer-Design and Optimization*. International Journal of Scientific & Engineering Research, 7(10). pp. 1792, viewed 1 Aug 2019, <<https://pdfs.semanticscholar.org/4050/2a25f4007076d99b76acdb0d52518cd317c5.pdf>>.

Lehto, M., Salminen, P., Valtari, H. & Venelampi, O. 2015. *Opas pienteurastamon sivutuotteiden hyödyntämisestä ja hävittämisestä*, viewed 30 Nov 2019, <<https://www.ruokavirasto.fi/globalassets/tietoa-meista/asiointi/oppaat-jalomakkeet/yritykset/elainala/sivutuotteiden-lomakkeet/pienteurastamo-opas.pdf>>.

Messaâdi, A., Dhouibi, N., Hamda, H., Belgacem, F. B. M., Adbelkader, Y. H., Ouerfelli, N. & Hamzaoui, A. H. 2015. *A New Equation Relating the Viscosity Arrhenius Temperature and the Activation Energy for Some Newtonian Classical Solvents*. Journal of Chemistry, 2015, doi:10.1155/2015/163262.

Ndebele, M.S. 2017. *Prediction of the viscosity of mixtures from VLE correlation parameters*. Universidad de Valladolid, viewed 30 Nov, <<https://pdfs.semanticscholar.org/8709/d808ffe46a7f9e7d361086952fa3dbae639d.pdf>>.

Noureddini, H., Teoh, B. C. & Davis Clements, L. 1992. *Densities of vegetable oils and fatty acids*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 69(12), pp. 1184-1188. doi:10.1007/BF02637677.

O'Brien, R. D., Farr, W. E. & Wan, P. J. 2000. *Introduction to fats and oils technology*. 2nd ed. Champaign, Ill.: AOCS Press.

Svarovsky, L. 2000. *Solid-liquid separation*. 4th ed. Oxford: Butterworth Heinemann.

Tenbohlen, S. & Koch, M. 2010. *Aging Performance and Moisture Solubility of Vegetable Oils for Power Transformers*. IEEE Transactions on Power Delivery, 25(2), pp. 825-830. doi:10.1109/TPWRD.2009.2034747.

The Dutch Ministry of Infrastructure and Water Management. 2019. *Desk Study on Technical Corn Oil*, viewed 2 Sep 2019, <<https://zoek.officielebekendmakingen.nl/blg-879000.pdf>>.

Top, A. G. M. 2010. *Production and utilization of palm fatty acid distillate PFAD*. *Lipid Technology*, 22(1), pp. 11-13. doi:10.1002/lite.200900007.

Viswanath, D. S., Dutt, N. V., Rani, K. Y., Ghosh, T. K. & Prasad, D. H. L. 2007. *Viscosity of Liquids: Theory, Estimation, Experiment, and Data*. Dordrecht: Springer.

Wilding, W., Rowley, R. and Oscarson, J. 1998. *DIPPR® Project 801 evaluated process design data*. *Fluid Phase Equilibria*, 150-151, pp.413-420.

Yilmaz, N. 2011. *Temperature-dependent viscosity correlations of vegetable oils and biofuel–diesel mixtures*. *Biomass and Bioenergy*, 35(7), pp. 2936-2938. doi:10.1016/j.biombioe.2011.03.026.

Zhang, B., Wu, J., Yang, C., Qiu, Q., Yan, Q., Li, R., Wang, B., Wu, J. & Ding, Y. 2018. *Recent Developments in Commercial Processes for Refining Bio-Feedstocks to Renewable Diesel*. *BioEnergy Research*, 11(3), pp.689-702. doi:<https://doi-org.ezproxy.cc.lut.fi/10.1007/s12155-018-9927-y>.

LIITTEET

LIITE I Koejärjestelyt	1 sivu
LIITE II Esimerkkisijoitukset	3 sivua
LIITE III Mitatut ja mallinnetut viskositeetit 80 °C:ssa	1 sivu
LIITE IV Mitatut ja mallinnetut tiheydet 80 °C:ssa	1 sivu
LIITE V Viskositeetti- ja tiheyskorrelointi	1 sivu
LIITE VI Seosten suodatusajat ja –vastukset	1 sivu
LIITE VII Kakkuvastuksien vertailu	1 sivu
LIITE VIII Veden määrän muutos	1 sivu

Koejärjestelyt

Koenumero	Syöte	Toimenpide	Analyysit	Savi	Seos (g)	Lämpötila (°C)	Paine (bar)
1	RBD PO (100%)	Suodatus ilman savea	Suodinkalun korkeus	Referenssisavi	150	60	2,5
2	RBD PO (100%)	Suodatus ilman savea	Suodinkalun korkeus	Referenssisavi	150	80	2,5
3	RBD PO (100%)	Suodatus ilman savea	Suodinkalun korkeus	Referenssisavi	150	60	2,5
4	RBD PO (100%)	Suodatus ilman savea	Suodinkalun korkeus	Referenssisavi	150	80	2,5
5	RBD PO (100%)	Suodatus ilman savea	Suodinkalun korkeus	Referenssisavi	150	100	2,5
6	RBD PO (75%) + Oleiinihappo (25%)	Suodatus ilman savea	Vesipitoisuus, suodinkalun korkeus, tiheys ja viskositeetti	Referenssisavi	150	60	2,5
7	RBD PO (75%) + Oleiinihappo (25%)	Suodatus ilman savea	Vesipitoisuus, suodinkalun korkeus, tiheys ja viskositeetti	Referenssisavi	150	80	2,5
8	RBD PO (100%)	Suodatus, lämpötilakokeilu	Vesipitoisuus, suodinkalun korkeus, tiheys ja viskositeetti	Referenssisavi	150	60	2,5
9	RBD PO (100%)	Suodatus, lämpötilakokeilu	Vesipitoisuus, suodinkalun korkeus, tiheys ja viskositeetti	Referenssisavi	150	80	2,5
10	RBD PO (100%)	Suodatus, lämpötilakokeilu	Vesipitoisuus, suodinkalun korkeus, tiheys ja viskositeetti	Referenssisavi	150	100	2,5
14	Oleiinihappo (100%)	Suodatus	Vesipitoisuus, suodinkalun korkeus, tiheys ja viskositeetti	Referenssisavi	150	80	2,5
12	RBD PO (75%) + Oleiinihappo (25%)	Suodatus, lämpötilakokeilu	Vesipitoisuus, suodinkalun korkeus, tiheys ja viskositeetti	Referenssisavi	150	60	2,5
13	RBD PO (75%) + Oleiinihappo (25%)	Suodatus, lämpötilakokeilu	Vesipitoisuus, suodinkalun korkeus, tiheys ja viskositeetti	Referenssisavi	150	80	2,5
24	RBD PO (75%) + Oleic acid (25%) (re-run)	Suodatus, lämpötilakokeilu	Vesipitoisuus, suodinkalun korkeus, tiheys ja viskositeetti	Referenssisavi	150	80	2,5
11	RBD PO (75%) + Oleiinihappo (25%)	Suodatus, lämpötilakokeilu	Vesipitoisuus, suodinkalun korkeus, tiheys ja viskositeetti	Referenssisavi	150	100	2,5
15	RBD PO (50%) + Oleiinihappo (50%)	Suodatus	Vesipitoisuus, suodinkalun korkeus, tiheys ja viskositeetti	Referenssisavi	150	80	2,5
16	RBD PO (25%) + Oleiinihappo (75%)	Suodatus	Vesipitoisuus, suodinkalun korkeus, tiheys ja viskositeetti	Referenssisavi	150	80	2,5
17	RBD PO (75%) + Oleiinihappo (25%) + glyseroli (10 000ppm)	Suodatus	Vesipitoisuus, suodinkalun korkeus, tiheys ja viskositeetti	Referenssisavi	150	80	2,5
23	RBD PO (75%) + Oleiinihappo (25%) + Glyseroli (10 000ppm) (re-run)	Suodatus	Vesipitoisuus, suodinkalun korkeus, tiheys ja viskositeetti	Referenssisavi	150	80	2,5
22	RBD PO (99,9%) + Glyseroli (0,1%)	Suodatus	Vesipitoisuus, suodinkalun korkeus, tiheys ja viskositeetti	Referenssisavi	150	80	2,5
18	RBD PO (99%) + Etanoli (10 000ppm)	Suodatus	Vesipitoisuus, suodinkalun korkeus, tiheys ja viskositeetti	Referenssisavi	150	80	2,5
19	RBD PO (99%) + Butaanihappo (1%)	Suodatus	Vesipitoisuus, suodinkalun korkeus, tiheys ja viskositeetti	Referenssisavi	150	80	2,5
20	RBD PO (90%) + Monoglyseridi (10%)	Suodatus	Vesipitoisuus, suodinkalun korkeus, tiheys ja viskositeetti	Referenssisavi	150	80	2,5
21	RBD PO (50%) + Mono- ja diglyseridin seos (50%)	Suodatus	Vesipitoisuus, suodinkalun korkeus, tiheys ja viskositeetti	Referenssisavi	150	80	2,5
25	TCO (100%)	Suodatus	Vesipitoisuus, suodinkalun korkeus, tiheys ja viskositeetti	Referenssisavi	150	80	2,5
26	AF (100%)	Suodatus	Vesipitoisuus, suodinkalun korkeus, tiheys ja viskositeetti	Referenssisavi	150	80	2,5
27	RBD PO (75%) + PFAD (25%)	Suodatus	Vesipitoisuus, suodinkalun korkeus, tiheys ja viskositeetti	Referenssisavi	150	80	2,5
28	RBD PO (100%) ja Oleiinihappo (100%)	Laskeutumistesti mittalassissa		Referenssisavi	150		

Esimerkkisijoitukset

Esimerkkisijoitukset on laskettu seokselle RBD PO (25 %) + Oleiinihappo (75 %). Seos sisälsi vettä, joka on otettu laskuissa huomioon. Laskut on tehty 80°C:ssa.

Mitatun viskositeetin laskenta

Kinemaattinen viskositeetti on laskettu siten, että on käytetty kaavaa 6, jolla on laskettu kinemaattinen viskositeetti.

$$\eta = t \times C_0(T) = \frac{\left(229s \times 0,03568 \frac{mm^2}{s}\right) + \left(229s \times 0,03568 \frac{mm^2}{s}\right)}{2} = 8,171 mm^2/s$$

Kaavalla 7 on laskettu dynaaminen viskositeetti:

$$\mu = \eta \times \rho = 8,171 \frac{mm^2}{s} \times 0,85531 \frac{g}{cm^3} = 6,988 mPa \cdot s$$

Massapohjainen viskositeetti seokselle

Veden määrä laskettu: vesipitoisuus suodoksesta (652,0 ppm)*0,000001*150 g=0,10 g

Veden massa-osuus laskettu kaavalla 15:

$$x_i = \frac{\text{komponentin massa (vesi) (g)}}{\text{kokonaismassa (seos) (g)}} = \frac{0,10g}{(112,5 + 0,10 + 37,5)g} = 0,000652 g$$

Kun loput massa-osuudet on laskettu, voidaan siirtyä laskemaan puhtaiden komponenttien viskositeettejä. Laskuesimerkissä laskettu vedelle dynaaminen viskositeetti kaavalla 14:

$$\mu_i = e^{A+\frac{B}{T}+C \times \ln(T)+DT^E} = \exp\left[-52,843 + \frac{3703,6}{353,15K} + 5,866 \times \ln(353,15K) + (-5,879 * 10^{-29}) \times (353,15K)^{10}\right] = 0,0003554 Pa \cdot s * 1000 = 0,355405 mPa \cdot s$$

Ja vastaavasti, kun loput viskositeetit puhtaille komponenteille on laskettu kaavalla 14, voidaan laskea seoksen massapohjainen viskositeetti kaavalla 16, jossa f=0,5.

$$\log(\log(1000\mu_m + f)) = \sum_i w_i \log(\log(1000\mu_i + f))$$

$$\Leftrightarrow \mu_m = \frac{(10^{(10^A)-f})}{1000} = \frac{(10^{(10^{(0,00027+0,1518+0,4348)})-0,5})}{1000} = 7,283 mPa \cdot s$$

Moolipohjainen viskositeetti seokselle

Veden mooliosuus laskettu kaavalla 17:

$$x_i = \frac{\text{komponentin moolimäärä (mol)}}{\text{kokonaismoolimäärä (mol)}} = \frac{\left(\frac{0,10 g}{18,02 g/mol}\right)}{(0,0054+0,0424+0,3982)mol} = 0,0122 mol/mol$$

Kun loput mooliosuudet on laskettu, voidaan siirtyä laskemaan moolipohjaista viskositeettiä seokselle kaavalla 19:

$$\begin{aligned} \ln \mu_{mix} &= \sum_i x_i \times \ln \mu_i \leftrightarrow \mu_{mix} = \sum_i \exp[x_i \times \ln \mu_i] \\ &= \exp[0,0122 \text{ mol/mol} \times \ln(0,3554 \text{ cP}) + 0,0949 \text{ mol/mol} \times \ln(11,2511 \text{ cP}) + \\ &0,8929 \text{ mol/mol} \times \ln(6,3482 \text{ cP})] = 6,472 \text{ mPa} \cdot \text{s} \end{aligned}$$

Tiheyden laskeminen vedelle 80 °C kaavalla 12

Samoja laskettuja mooliosuuksia on käytetty tiheyslaskennassakin.

$$\begin{aligned} \rho &= A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \\ &= -13,851 + 0,64038 \times (353,15 \text{ K})^2 + (-0,0019124 \times (353,15 \text{ K})^2) + 1,8211 \times 10^{-6} \times \\ &(353,15 \text{ K})^2 + 0 \times (353,15 \text{ K})^2 = 54,001 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \\ 54,001 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \times 18,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}} &= 972,85 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \end{aligned}$$

Tiheyden laskeminen muille komponenteille 80 °C laskettu kaavalla 11, tiheys laskettu oleiinihapolle:

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{A}{B^{[1+(1-\frac{T}{C})]^D}} = \frac{0,26667}{0,26667^{[1+(1-\frac{(353,15 \text{ K})}{781})]^{0,30687}}} = 3,001 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \\ 3,001 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \times 282,461 \frac{\text{g}}{\text{mol}} &= 847,63 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \end{aligned}$$

Moolipohjaisen seoksen tiheys laskettu kaavalla 13 seuraavasti:

Tiheys seokselle voidaan laskea, kun loput tiheydet komponenteille on laskettu.

$$\rho = \left(\sum_i \frac{x_i}{\rho_i} \right)^{-1} = \left(\left(\frac{0,01 \text{ mol/mol}}{972,85 \text{ kg/m}^3} \right) + \left(\frac{0,09 \text{ mol/mol}}{876,99 \text{ kg/m}^3} \right) + \left(\frac{0,89 \text{ mol/mol}}{847,63 \text{ kg/m}^3} \right) \right)^{-1} = 851,70 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Korrelointi

Tiheys

Vakiot A ja B on saatu kaavalla 7 excel-laskennalla, jossa on tehty lämpötila vs. tiheys –suora mitatuista arvoista, ja otettu suorasta kulmakerto (b) ja leikkauskohta (a)

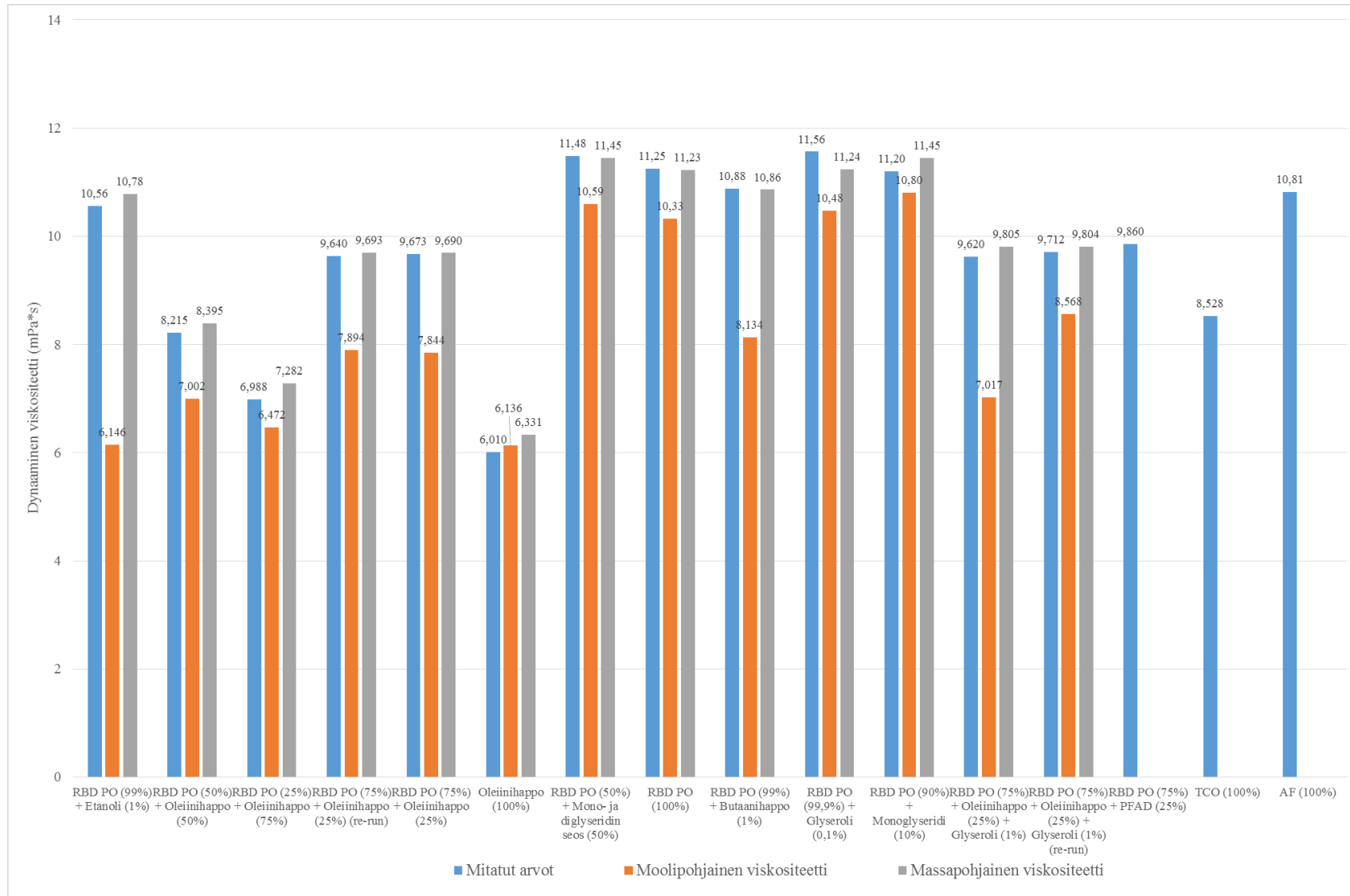
$$\rho = a + b * T = 1,09616 \times (-0,00068) \times 353,15K = 0,85531 \frac{g}{cm^3} = 855,31kg/m^3$$

Viskositeetti

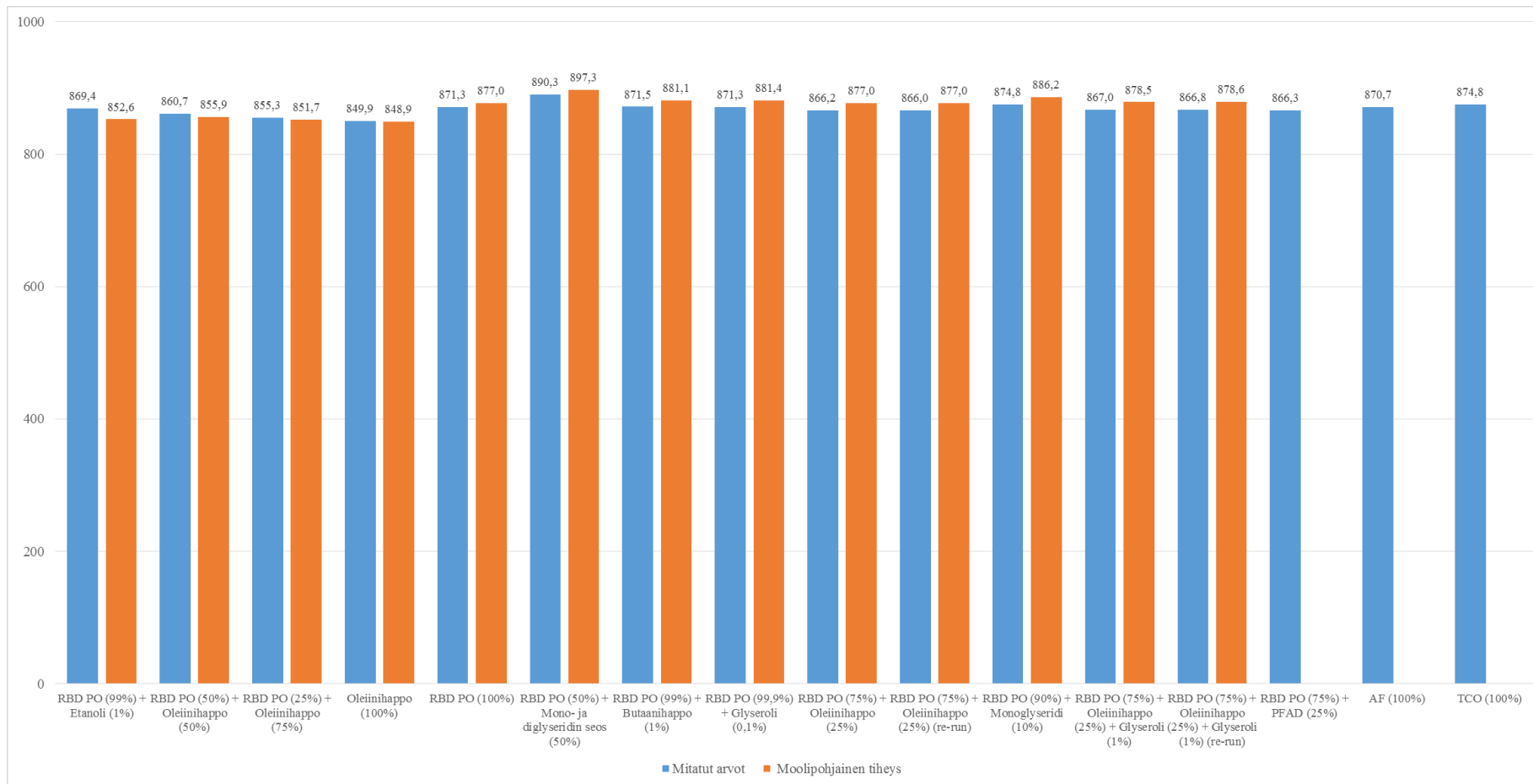
korreloinnissa on puolestaan tehty suora lämpötila vs. ln(viskositeetti) ja otettu suorasta kulmakerto (b) ja leikkauskohta (a) käyttäen kaavaa 10.

$$\ln(\mu) = A + B \times \frac{1}{T} = \exp \left[\frac{-12,6523 \times 2715,288}{353,15K} \right] = 0,006988 Pa * s = 6,988 mPa * s$$

Mitatut ja mallinnetut viskositeetit 80 °C:ssa



Mitatut ja mallinnetut tiheydet 80 °C:ssa

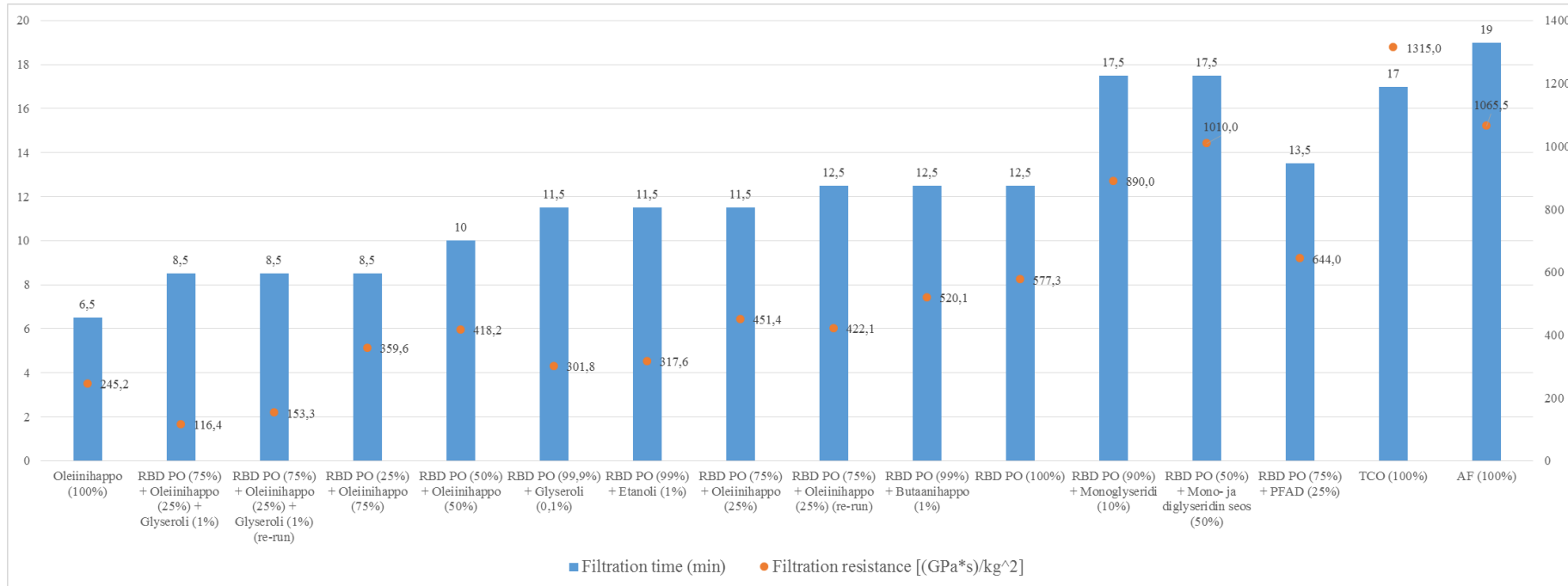


Viskositeetti- ja tiheyskorrelointi

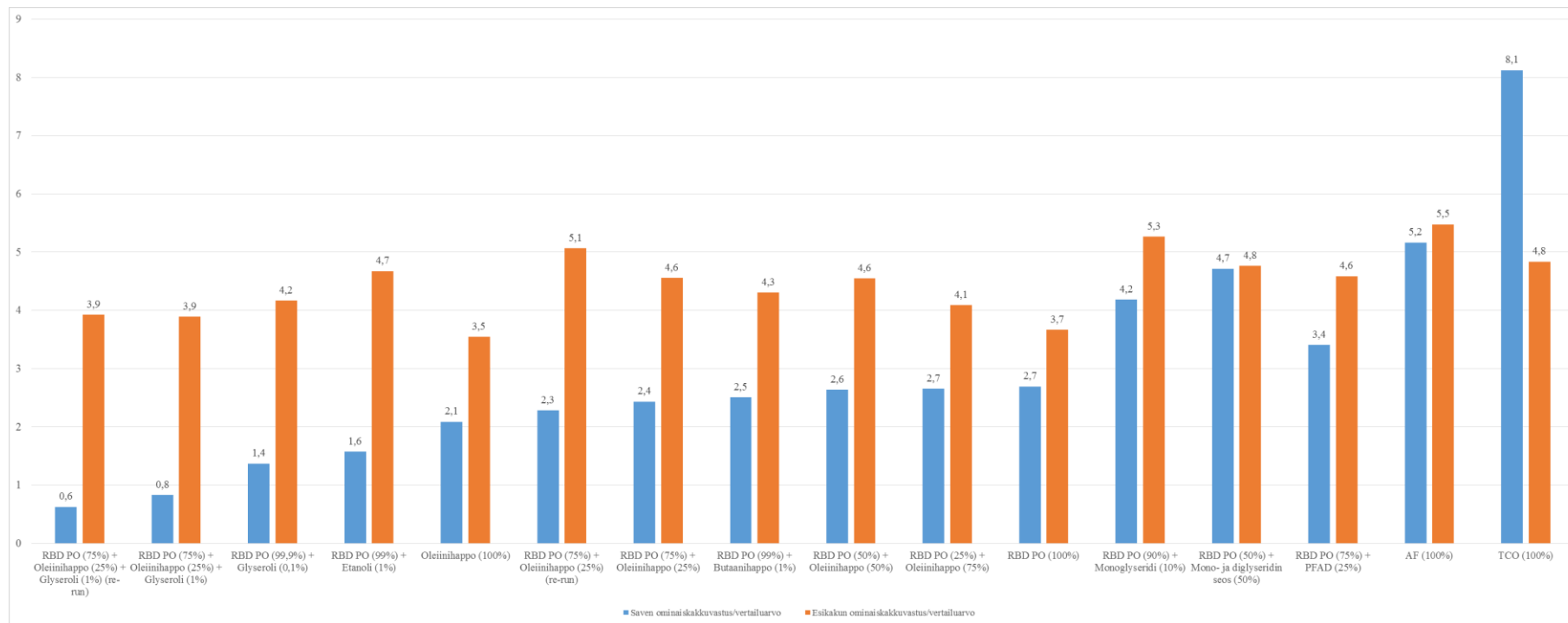
Viskositeettikorrelointi	Parametrit		
	A leikkauspiste	B kulmakerroin	r ²
Seos			
RBD PO (50%) + Mono- ja diglyseridin seos (50%)	-14,5480	3560,13	0,963574
RBD PO (75%) + Oleiinihappo (25%) + Glyseroli (1%)	-13,9637	3291,30	0,967852
AF (100%)	-13,7902	3271,36	0,968160
RBD PO (90%) + Monoglyseridi (10%)	-13,6230	3224,80	0,968874
TCO (100%)	-13,3604	3025,57	0,971850
RBD PO (99%) + Etanoli (1%)	-13,3034	3091,10	0,970886
RBD PO (75%) + PFAD (25%)	-13,2699	3054,97	0,971419
RBD PO (75%) + Oleiinihappo (25%) + Glyseroli (1%) (re-run)	-13,2420	3021,45	0,971910
RBD PO (75%) + Oleiinihappo (25%)	-13,2220	3031,31	0,971766
RBD PO (75%) + Oleiinihappo (25%) (re-run)	-13,1976	3021,45	0,971910
RBD PO (100%)	-13,2502	3094,72	0,970832
RBD PO (99%) + Butaanihappo (1%)	-13,1318	3041,05	0,971624
RBD PO (50%) + Oleiinihappo (50%)	-13,1063	2932,74	0,973191
RBD PO (25%) + Oleiinihappo (75%)	-12,6523	2715,29	0,976217
RBD PO (99,9%) + Glyseroli (0,1%)	-12,4020	2805,99	0,974975
Oleiinihappo (100%)	-12,0631	2453,96	0,979635

Tiheyskorrelointi	Parametrit		
	A leikkauspiste	B kulmakerroin	r ²
Seos			
RBD PO (99,9%) + Glyseroli (0,1%)	1,0535	-0,000508	1,000000
RBD PO (90%) + Monoglyseridi (10%)	1,0535	-0,000677	1,000000
RBD PO (100%)	1,1077	-0,000669	1,000000
Oleiinihappo (100%)	1,0925	-0,000687	1,000000
RBD PO (25%) + Oleiinihappo (75%)	1,0962	-0,000682	1,000000
RBD PO (50%) + Oleiinihappo (50%)	1,0996	-0,000677	1,000000
RBD PO (75%) + Oleiinihappo (25%) + Glyseroli (1%)	1,1007	-0,000662	1,000000
RBD PO (75%) + Oleiinihappo (25%) (re-run)	1,1007	-0,000671	1,000000
RBD PO (75%) + Oleiinihappo (25%) + Glyseroli (1%) (re-run)	1,1029	-0,000663	1,000000
RBD PO (75%) + Oleiinihappo (25%)	1,1035	-0,000672	1,000000
RBD PO (75%) + PFAD (25%)	1,1040	-0,000673	1,000000
AF (100%)	1,1070	-0,000669	1,000000
RBD PO (99%) + Butaanihappo (1%)	1,1090	-0,000672	1,000000
RBD PO (99%) + Etanoli (1%)	1,1095	-0,000680	1,000000
RBD PO (50%) + Mono- ja diglyseridin seos (50%)	1,1345	-0,000691	1,000000
TCO (100%)	1,1379	-0,000745	1,000000

Seosten suodatusajat ja -vastukset



Kakkuvastuksien vertailu



Veden määrän muutos

