

Ari-Pekka Niemi

Öljynpuhdistus ja vedenerotus sähkökentän avulla

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Insinöörityö

04.03.2014

Tekijä(t) Otsikko	Ari-Pekka Niemi Öljynpuhdistus ja vedenerotus sähkökentän avulla
Sivumäärä Aika	49 sivua + 6 liitettä 04.03.2014
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Kemiantekniikan
Suuntautumisvaihtoehto	Prosessien suunnittelu ja käyttö
Ohjaaja(t)	Associate Dr.Sc. (Chem.Eng.) Blanka Toukoniitty Yliopettaja Veli-Matti Taavitsainen
<p>Neste Oil käyttää elektrostaattista erotusta suojojen ja muiden epäpuhtauksien poistoon raakaöljystä. Lisäämällä vettä öljyn sekaan voimakkaasti sekoittaen syntyy emulsio. Emulsion muodostuessa öljyn sisältämät epäpuhtaudet siirtyvät vesipisaroihin. Sähkökenttää käytetään emulsion rikkomiseen, jotta vesi ja öljy saadaan erotettua toisistaan.</p> <p>Tässä insinööriyössä selvitettiin miten mäntypikiöljy sekä käytetty voiteluöljy saadaan puhdistettua vedestä ja epäpuhtauksista voimakkaan sähkökentän avulla. Projektin tavoitteena oli saada tietoa menetelmän toimivuudesta ja sen käyttömahdollisuuksista kyseisillä öljyillä.</p> <p>Teoriaosassa käydään läpi käytettyjen öljyjen ominaisuuksia ja koostumusta sekä tutustutaan emulsion muodostamiseen ja murtamiseen. Lisäksi käydään läpi sähköerotuslaitteistoja sekä sähköerotukseen liittyvää teoriaa. Kokeellisessa osassa tutkitaan emulsion stabiiliutta ja homogeenisuutta sekä elektrostaattisen erotuksen onnistumista. Työhön on lisätty monia havainnollistavia kuvia.</p> <p>Projektin tulokset eivät olleet odotetun kaltaisia ja ne olivat usein ristiriitaisia. Sähkökentän avulla ei saatu juurikaan erotettua vettä. Erityisesti ilman lisäaineita vettä oli erittäin hankala saada erottumaan. Myös metalleja oli äärimmäisen vaikea saada erottumaan.</p>	
Avainsanat	elektrostaattinen erotus, mäntypikiöljy, käytetty voiteluöljy, emulsio

Author(s) Title Number of Pages Date	Ari-Pekka Niemi The cleaning of oil and the separation of water with an electric field 49 pages + 6 appendices 04 March 2014
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Chemical Engineering
Specialisation option	Process Design
Instructor(s)	Blanka Toukoniitty, Associate Dr.Sc. (Chem. Eng.) Veli-Matti Taavitsainen, Principal Lecturer
<p>This Bachelor's thesis was commissioned by Neste Oil Oyj. Neste Oil uses electrostatic separation to purify crude oil from water and other impurities. An emulsion is formed when adding water to the oil and stirring vigorously. The impurities from the oil shift to the water droplets during stirring. An electric field is used to break the emulsion to separate water and oil.</p> <p>The purpose of this thesis was to examine how water can be separated from both tall oil pitch and used lube oil by using a strong electric field. The aim was to obtain more information on the functionality of the method and its potential uses with these oils.</p> <p>Properties and composition of the oils as well as forming and breaking of emulsions are explained in the theory section. Also theory of electrostatic separation and equipment are explained. Stability, homogeneity and the succeeding of the electrostatic separation are examined in the empirical part. Many illustrative pictures are included.</p> <p>The results of the project were not fully anticipated and often were somewhat contradictory. It was almost not possible to separate water using an electromagnetic field. Especially without any additives, it was difficult to get any water separated. Metals were also extremely difficult to separate.</p>	
Keywords	electrostatic separation, tall oil pitch, used lube oil, emulsion

Sisällys

1	Johdanto	1
2	Raaka-aineet	3
2.1	Mäntyöljy	3
2.2	Mäntypikiöljy	3
2.3	Raakaöljy	4
2.4	Käytetty voiteluöljy (moottoriöljy)	4
3	Emulsio	6
3.1	Emulsion teoriaa	6
3.2	Pisarakoko	6
3.3	Stabiilisuus	7
3.4	Emulsion murtaminen	9
4	Laitteisto	11
4.1	Yleiskuvaus	11
4.2	Emulsion valmistaminen	12
4.3	Sähkökoelaitteisto	13
4.4	Näytteenotto	16
5	Kokeiden suunnittelu ja toteutus	17
5.1	Emulsion testaus White Oil S22:lla	17
5.2	Sähkökoe White Oil S22:lla	18
5.3	Sähköerotuskoe tislattulla raakaöljyllä	19
5.4	Kokeet mäntypikiöljyllä	21
5.5	Kokeet käytetyllä voiteluöljyllä	25
5.6	Kokeet emulsionmurtoaineella ja sitruunahapolla	28
5.6.1	Käytetty voiteluöljy	29
5.6.2	Mäntypikiöljy	31
6	Tulokset	33
7	Tulosten tarkastelu	37
7.1	Öljyn metalli- ja fosforipitoisuus	37
7.2	Öljyn vesipitoisuus	38

7.3	Jännitteen käyttäytyminen	39
7.3.1	Mäntypikiöljy	39
7.3.2	Käytetty voiteluöljy	41
7.3.3	Kokeet lisäaineilla	44
8	Johtopäätökset	46
9	Yhteenveto	47
	Lähteet	49
	Liitteet	
	Liite 1. Mäntypikiöljykokeiden vesi-, metalli- ja fosforipitoisuudet	
	Liite 2. Käytetty voiteluöljykokeiden vesi-, metalli- ja fosforipitoisuudet	
	Liite 3. Lisäainekokeiden vesi-, metalli- ja fosforipitoisuudet	
	Liite 4. Mäntypikiöljykokeiden tulokset	
	Liite 5. Käytetty voiteluöljykokeiden tulokset	
	Liite 6. Lisäainekokeiden tulokset	

1 Johdanto

Insinööriyön tavoitteena oli selvittää, kuinka hyvin mäntypikiöljy sekä käytetty voiteluöljy pystytään puhdistamaan epäpuhtauksista sekä vedestä sähkökentän avulla. Työn tilaaja oli Neste Oil ja se toteutettiin yhteistyössä Metropolia Ammattikorkeakoulun kanssa. Työ suoritettiin pääasiassa Metropolia Ammattikorkeakoulun laboratoriotiloissa Myyrmäen yksikössä syksyn 2013 aikana. Neste Oil käyttää jo sähköerotusmenetelmää raakaöljyn puhdistamiseen, ja tämän tutkimuksen tarkoitus on selvittää toimiiko se myös mäntypikiöljyn ja käytetyn voiteluöljyn puhdistamiseen.

Lähes samaa menetelmää on käytetty Metropolia Ammattikorkeakoulussa aikaisemmin tehdyssä lopputyössä, jossa tutkittiin kasviöljyjen esikäsitteilyä. Tässä työssä käytetään samaa laitteistoa kuin aikaisemmassa lopputyössä. Edellisen lopputyön työmenetelmiä voitiin soveltaa, mutta tutkimustuloksia ei voitu käyttää tämän työn analysointiin.

Raakaöljy sisältää aina irtovettä, hiilivetyihin liuennutta vettä, sedimenttiä sekä suolaa. Suola on käytännössä liennut täysin öljyn seassa oleviin pieniin vesipisarihin, eikä lainkaan hiilivetyihin. Vettä voi olla lienneena hiilivetyihin hyvin vähän, mutta suurimaksi osaksi vesi on hyvin pieninä irtopisaroina öljyn seassa. Veden, suolan ja hiilivetyjen mahdollisimman hyvä ja tarkka erottaminen öljystä on erittäin tärkeää, koska se estää korroosio-ongelmia öljyn jatkokäsittelyssä. (1, s. 3.)

Öljyn sisältämät epäpuhtaudet saadaan pois pesemällä öljy vedellä. Vettä lisätään öljyyn 5–20 m-% ja sekoitetaan, jolloin muodostuu vesi-öljy-emulsio. Emulsion muodostamisen aikana öljyn epäpuhtaudet siirtyvät vesipisarihin. Emulsion muodostamisen jälkeen siirrytään seuraavaan vaiheeseen eli sähköerotukseen.

Sähköerotus perustuu sähkökenttään, joka saadaan aikaan, kun öljyn sekaan asennetaan elektrodiverkko, johon johdetaan sähköä. Sähkö muodostaa elektrodien välille voimakkaan sähkökentän (11,2 - 20 kV), jonka johdosta öljyssä olevat vesipisarat yhdistyvät ja tulevat raskaammiksi. Iso pisara on erittäin raskas ja erottuu nopeasti pois öljystä omaksi faasikseen.

Työn toteutus ja suunnittelu oli mielenkiintoista ja melko haastavaa. Jokaisen öljyn ominaisuudet ovat erilaiset, jonka johdosta kokeissa tuli ottaa huomioon kyseiset sei-

kat. Tarkimmin tutkittaviksi muuttujiksi valikoituivat emulsion sekoitusnopeus, sähkökentän teho ja aika, sekä lisätyn veden määrä. Kokeiden aikana otettiin paljon kuvia havainnollistamaan kokeita. Tuloksia on näin myös hyvä tarkastella myöhemmin.

Työn alussa on käyty läpi työhön liittyvää teoriaa kertoen työssä käytetyistä raaka-aineista sekä niiden ominaisuuksista. Lisäksi teoriaosuudessa on kiinnitetty huomiota vesi-öljy-emulsioiden muodostamiseen ja niiden hajottamiseen. Työn loppuosassa analysoidaan projektin aikana saatuja tuloksia ja pohditaan, miten tutkimusta voisi mahdollisesti jatkaa.

2 Raaka-aineet

2.1 Mäntyöljy

Mäntyöljyä syntyy sellunvalmistusprosessissa. Kun mustalipeä on väkevöity haihduttamalla sellunkeiton jälkeen, niin sanotun välilipeän pintaan nousee mäntysuopa, joka sisältää pääosin rasva- ja hartsihappojen natriumsuoloja. Kun mäntysuopa on noussut pintaan, poistetaan se välilipeän pinnalta ja pumpataan mäntyöljylaitokselle. Mäntysuopa happamoidaan pH-tasolle 3 - 5 palstoitusprosessissa, minkä jälkeen raakamäntyöljy nousee pintaan ja se erotetaan palstoitusnesteestä dekantoinnalla tai separoinnalla.

Raakamäntyöljyn koostumus vaihtelee puulajista ja puun kasvupaikasta riippuen hyvin paljon. Pohjois-Suomessa saadaan erilaista raakamäntyöljyä kuin Etelä-Suomessa. Myös puun ja hakkeen varastointi vaikuttaa paljon raakamäntyöljyn koostumukseen sekä saantoon. Raakamäntyöljyn pääkomponentit ovat hartsihapot (20 - 50 %), rasvahapot (35 - 70 %) sekä neutraali, eli saippuoinen osa (5 - 30 %). (2, s. 128 - 130).

2.2 Mäntypikiöljy

Mäntypikiöljyä saadaan sivutuotteena mäntyöljyn tislauksessa. Se on tervamainen, erittäin viskoosinen aine, jonka koostumus riippuu paljon valmistusolosuhteista. Mäntypikiöljyn tyypillinen saantoprosentti mäntyöljyn tislauksessa on 15 - 40 % ja sen happoluku vaihtelee 20-50 välillä. Mäntypikiöljy koostuu vapaista hapoista (34,6 - 51,6 %), esteröityneistä hapoista (23,2 - 37,8 %) sekä saippuomitumattomista neutraaleista hapoista (25,3 - 34,4 %). Mäntypikiöljyä käytetään jonkin verran asfaltin rakenneaineena sekä tulostusväreissä ja rakennusteollisuudessa. (3, s. 460; 4, s. 9; 5, s. 342.)

2.3 Raakaöljy

Raakaöljy on fossiilinen polttoaine, joka on syntynyt vuosimiljoonien kuluessa merien ja järvien hapettomissa syvänteissä, liejuissa, mudissa ja savissa, jossa orgaaninen aine on hitaasti muuttunut hiilivedyiksi kovan paineen ja lämpötilan vaikutuksesta. Raakaöljy sisältää hiiltä ja vettä, mutta se sisältää myös muita alkuaineita, kuten rikkiä, typpeä, happea ja jonkin verran metalleja. Raakaöljy sisältää rikkiä 0,1 - 7,0 %, typpeä 0,01 - 0,9 % ja happea 0,06 - 0,4 %. Metalleista vain nikkeliä sekä vanadiinia esiintyy merkittävästi yli 1 mg/kg pitoisuuksina. Rikki, typpi, happi ja metallit ovat kemiallisesti sitoutuneina raakaöljyssä. Raakaöljy sisältää fysikaalisesti sekoittuneena aina myös suolaa, vettä sekä sedimenttiä, joka on peräisin öljyn kuljetuksesta tai öljykentästä. Pääosin raakaöljy koostuu parafiinisista, nafteenisista ja aromaattisista hiilivedyistä. Näiden hiilivetyjen suhteellinen osuus vaihtelee öljyn alkuperän mukaan huomattavasti.

Raakaöljyn koostumus riippuu paljon siitä, mistä se on peräisin. Raakaöljyt jaetaan API-asteikon mukaan kevyisiin, keskiraskaisiin ja raskaisiin öljyihin. Esimerkiksi Lähi-Idästä Persianlahden alueelta tuleva raakaöljy on yleensä melko rikkipitoista ja keskiraskasta. Pohjanmereltä saatavat öljyalaadut taas ovat enimmäkseen melko kevyitä ja vähärikkisiä. Jalostuksen kannalta raakaöljyn ominaisuuksilla on suuri merkitys sille, minkä tyyppistä lopputuotetta raakaöljystä saadaan. (6, s. 17, 31 - 32.)

2.4 Käytetty voiteluöljy (moottoriöljy)

Voiteluöljyjen käyttökohteita on erittäin paljon ja niiden käyttöalue on erittäin laaja. Niitä käytetään kaikkialla missä on moottoreita ja liikkuvia osia. Voiteluöljyt jaotellaan yleisimmin moottoriöljyihin ja muihin voiteluaineisiin kuten hydraulioöljyihin, teollisuusvoiteluaineisiin sekä työstö-öljyihin. Perustarkoitus voiteluöljyillä on kitkan vähentäminen liikkuvien osien välillä. Voiteluöljyjen muut tehtävät ovat epäpuhtauksien sitominen, jäähdytys sekä eristäminen.

Voiteluöljyjä on kahdentyyppisiä: mineraaliöljyjä sekä synteettisiä öljyjä. Mineraaliöljyt valmistetaan tislaamalla raakaöljyä sekä poistamalla ei-haluttuja yhdisteitä. Myös synteettiset voiteluöljyt valmistetaan raakaöljystä, mutta eri tavalla käyttäen petrokemian eri prosesseja.

Moottoriöljyn ominaisuudet muuttuvat ajan mittaan moottorissa pääasiassa korkean lämpötilan vaikutuksesta. Moottoriöljyyn kerääntyä käytössä vähitellen kulumismetalleja kitkan vaikutuksesta, sekä polyaromaattisten hiilivetyjen (PAH) pitoisuus lisääntyy. Käytön aikana öljyn kemiallinen koostumus muuttuu ja muut öljyyn kerääntyvät epäpuhtaudet tekevät öljystä terveydelle tai ympäristölle vaarallista. Tämän vuoksi toistuvaa ihokosketusta käytettyihin voiteluaineisiin tulee välttää. Tällä hetkellä jäteöljyn ensisijainen käsittelytapa on öljyn uudistaminen eli regenerointi, mutta sitä hyödynnetään myös energiana joissakin jätteenpolttolaitoksissa. (7.)

3 Emulsio

3.1 Emulsion teoriaa

Emulsio on dispersio, joka koostuu kahdesta toisiinsa liukenemattomasta nesteestä. Emulsioita voidaan valmistaa mekaanisesti sekoittamalla, tai muulla mekaanisella väliaineella. Niitä voidaan valmistaa myös kemiallisesti, lisäämällä seokseen apuaineita eli emulgaattoreita, jotka pienentävät faasien välistä rajapintajännitystä, minkä johdosta aineet sekoittuvat toisiinsa paremmin.

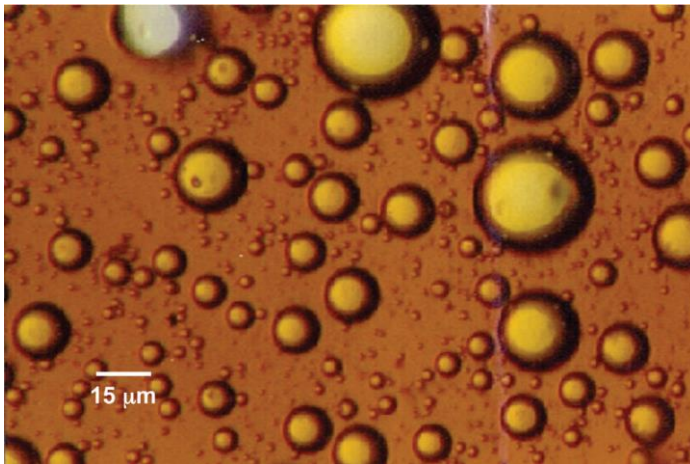
Homogeenisissä seoksissa faasit pysyvät toisiinsa sekoittuneina ilman jatkuvaa sekoitusta. Myös heterogeenisissä seoksissa faasit pysyvät sekoittuneina toisiinsa ilman jatkuvaa sekoitusta, jos sekoittuva aine on tarpeeksi hienojakoista. Tällaista sekoittumista, jossa hienojakoinen aine sekoittuu toisen aineen sekaan, kutsutaan dispergoitumiseksi. Kolloideja ovat hienojakoiset heterogeeniset seokset, joissa dispergoituneen aineen hiukkaset ovat niin pieniä, että niitä ei paljaalla silmällä pysty näkemään eikä erottamaan tavallisen suodatusmenetelmän avulla. (8, s. 109 - 110.)

Yleisesti ottaen emulsioita on kahta eri tyyppiä joko öljy-vedessä-emulsio tai vesi-öljyssä-emulsio riippuen siitä, kumpi aine on dispergoitunut kumpaan. Öljy-vedessä-emulsiossa vesi on jatkuvana faasina, kun vesi-öljyssä-emulsiossa öljy on jatkuva faasi. Kummassakin emulsiotyyppissä voi olla kontaminoivia aineita kuten likaa, metallin paloja ynnä muita sellaisia. Tässä työssä muodostettiin pelkästään vesi-öljyssä-emulsioita. (9, 2; 27.1)

3.2 Pisarakoko

Emulsion ajatellaan yleisesti olevan maitomainen samea neste. Tällainen koostumus syntyy ainoastaan, jos jatkuva faasi koostuu melko suurista pisaroista (pisarakoko 10^{-4} - 10^{-6} m). Emulsioilla, joiden keskimääräinen pisarakoko on 10^{-6} - 10^{-8} m, ovat tyyppillisiä kolloidisia liuoksia. Jos pisarakoko on pienempi kuin 10^{-8} m, emulsio on erittäin dispergoitunut. Useimmissa emulsioissa pisarakoko ei kuitenkaan ole täysin sama, vaan se vaihtelee. Jos pisarakoko vaihtelee hyvin laajasti, emulsiota kutsutaan polydispersioksi.

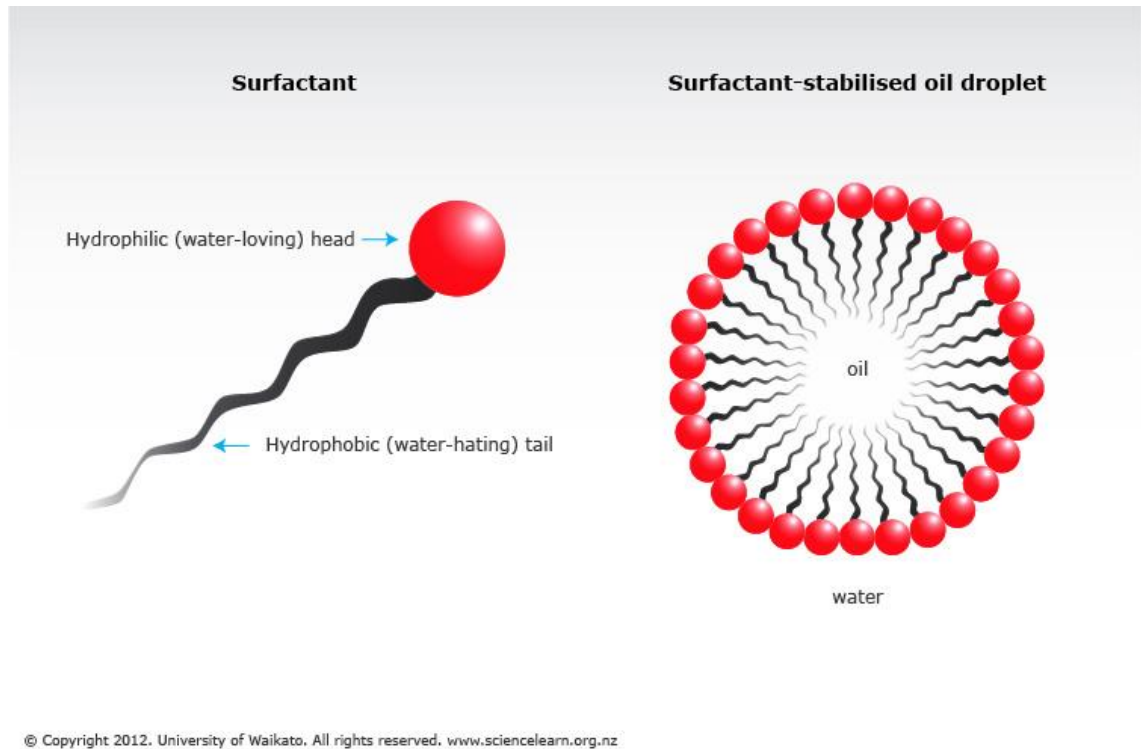
Useimmat teollisesti valmistetut emulsiot ovat polydispersioita. Kuvassa 1 nähdään vesi-öljyssä-emulsiossa olevia eri kokoisia vesipisaroita. (10, s. 667)



Kuva 1. Vesipisaroita vesi-öljyssä emulsiossa. (11)

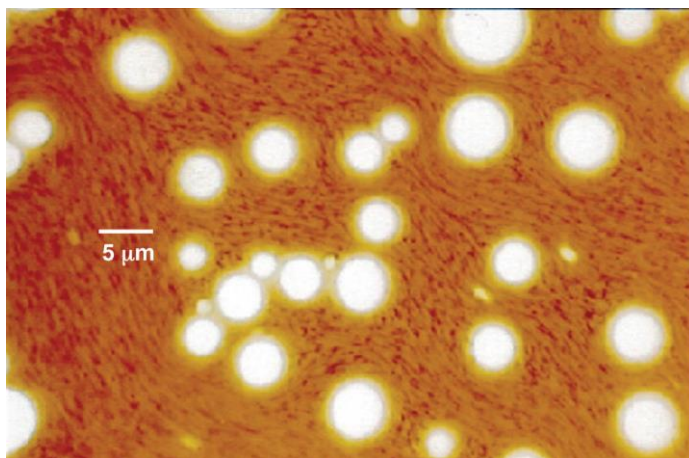
3.3 Stabiilisuus

Stabiilia emulsiota, joka muodostuu kahdesta puhtaasta eri nesteestä, on hyvin vaikea valmistaa. Tällaisen emulsion valmistamiseksi vaaditaan usein apuaineita eli emulgaattoreita, jotka alentavat faasien välistä rajapintajännitystä. Emulgaattorit voidaan jakaa pinta-aktiivisiin aineisiin eli tensideihin sekä hienojakoisiin kiinteisiin aineisiin (jauheisiin). Tensidit ovat aineita, jotka ovat osittain liukoisia sekä veteen että öljyyn. Niillä on hydrofobinen vettä hylkivä osa, sekä hydrofiilinen vettä puoleensa vetävä osa (kuva 2). Suurin pinta-aktiivisten aineiden ryhmä ovat saippuat, pesuaineet sekä muut yhdisteet, joiden perusrakenne koostuu parafiiniketjusta, joka päättyy polaariseen ryhmään. Ei vesiliukoiset saippuat (esim. kalsiumsaippua) ovat erinomaisia vesi-öljyssä emulsioiden stabiloijia. (11; 13, s. 385.)



Kuva 2. Tensidi, joka pienentää rajapintajännitystä Punainen pää on vettä puoleensa vetävä, musta vettä hylkivä. (12)

Muita hyviä stabiloivia aineita ovat hienojakoiset aineet. Ne voivat toimia mekaanisina stabiloijina. Kyseisten hienoaineiden tulee olla huomattavasti pienempiä kuin emulsion pisarat. Hiukkaset kerääntyvät vesi-öljy rajapintaan, jolloin sekä öljy että vesi kastelee hiukkaset. Näiden aineiden toiminta riippuu aineen hienoudesta (partikkelikoosta), hiukkasten välisestä vuorovaikutuksesta sekä aineen kostuvuudesta. Öljyntuotannossa esiintyviä hienojakoisia kiinteitä aineita ovat savi, hiekka, liete, muta sekä liuskehiukkaset. Kuvassa 3 öljyn ja veden seassa näkyy pieniä kiinteitä hiukkasia. (11.)



Kuva 3. Kiinteitä hiukkasia vesi-öljy-emulsiassa. (11)

Jos emulsio valmistetaan mekaanisesti, faasien välille muodostuu potentiaaliero. Kationiset tensidit aiheuttavat negatiivisen varauksen vaihtumisen positiiviseksi ja anioniset tensidit vahvistavat negatiivista varausta. Stabiilien emulsioiden valmistuksen tulee olla hyvin kontrolloitua, sillä emulsiot ovat erittäin herkkiä sekoituksen, emulgaattorin määrän sekä tyyppin ja lämpötilan muutosten suhteen. (10, s. 675; 13, s. 386.)

3.4 Emulsion murtaminen

Emulsion murtaminen on tarpeellista useissa teollisissa prosesseissa, esimerkiksi öljyteollisuudessa. Emulsion murtamiseksi emulsiota stabiloivia voimia on heikennettävä tai ne pitää eliminoida kokonaan. Toisaalta pisaroiden väliset voimat, jotka sitovat pisaroita yhteen on saatava voimistumaan. Erilaisia keinoja emulsion murtamiseksi ovat lämpötilan nosto, elektrolyyttien lisääminen, emulsion altistaminen sähkökentälle, emulgaattorin poisto, mekaanisen rasituksen aiheuttaminen, laimentaminen, haihduttaminen, jäädytys tai kyseisten keinojen yhdistelmä. Tässä työssä emulsion murtamiseksi käytettiin voimakasta sähkökenttää sekä emulgaattorin hajotusainetta, joilla pyrittiin saamaan vesi ja öljy erottumaan toisistaan. (10, s. 684 - 685)

Lämpötilan nosto on erittäin yleinen keino emulsioiden murtamiseksi. Sen vaikutus on merkittävä ja se on helppo keino. Lämpötilan nosto laskee emulsion stabiilisuutta, mutta kasvattaa adsorptionopeutta sekä Van Der Waalsin voimia ja pienentää jatkuvan faasin viskositeettiä. Lisäksi lämpötilan nosto lisää pisaroiden kineettistä energiaa eli liike-energiaa. Tämä helpottaa pisaroiden yhdistymistä niiden törmätessä, koska pisaroiden suojaava vaippa on helpommin lävistettävissä lämpimämmissä olosuhteissa. (10, s. 677, 684 - 685)

Sähkökentän käyttö emulsion murtamisessa, eli elektrostaattinen erotus saa öljyn seassa olevat vesipisarat yhdistymään isommiksi ja raskaammiksi pisaroiksi. Näin ne erottuvat nopeasti pois öljyn seasta. Pisaroiden yhdistyminen johtuu eri vaiheista:

- pisaroiden liikkeestä ja lähestymisestä elektrostaattisen voiman johdosta
- pisaroita erottavan kalvon kuivumisesta
- kalvon hajoamisesta
- pisaroiden yhdistymisestä

Elektrostaattisessa erotuksessa käytetään yleensä vaihtovirtaa, koska sen aiheuttama suurempi liike on eduksi jatkuvissa prosesseissa. Vaihtovirta saa vesipisarat muuttumaan ellipsin muotoisiksi, mikä pienentää vesipisaroiden välistä etäisyyttä. Elektrostaattinen erotus perustuu pääasiassa vesipisaroiden voimakkaaseen liikkeeseen ja niiden yhdistymiseen. (14)

4 Laitteisto

4.1 Yleiskuvaus

Kaikki sähköerotuskokeet tehtiin Metropolia AMK:n Myyrmäen toimipisteen prosessitekniikan laboratoriossa syksyn 2013 aikana. Testit toteutettiin joka kerta samalla aikaisemmin käytössä olleella laitteistolla. Työssä tarvittava laitteisto on rakennettu koulussa aikaisemmin tehdyn insinööriyön tarpeisiin ja se palveli myös tätä työtä.

Emulsion muodostamiseen käytettiin vesihaudetta ja tehokasta sekoitinta, jolla saatiin luotua stabiili vesi-öljyssä-emulsio. Ennen öljyn lämmitystä öljyyn lisättiin 10 m-% tislattua vettä, minkä jälkeen öljy laitettiin vesihauteeseen lämpiämään. Öljyalaadusta riippuen öljy lämmitettiin vesihauteella 60 °C:seen tai 80 °C:seen, minkä jälkeen vesi-öljyseosta alettiin sekoittaa. Sekoitusnopeus oli 6000 tai 8800 kierrosta minuutissa. Sekoitusta jatkettiin kymmenen minuutin ajan. Lämpötilaa ei nostettu 80 °C:sta korkeammalle veden liiallisen haihtumisen estämiseksi. Riittävän hyvän emulsion muodostamiseksi emulsio muodostettiin kolmessa erässä. Valmis erä laitettiin aina isompaan 3,7 litran astiaan, jossa oli ulkovaippa lämmitystä varten. Myös isompaa astiaa sekoitettiin koko ajan faasien erottumisen estämiseksi.

Kun koko emulsio oli valmis, se laitettiin koeastiaan, johon oli laitettu elektrodiverkko. Sen jälkeen sähköerotuslaitteen arvot asetettiin haluttuihin arvoihin ja suoritettiin koe. Emulsioon kohdistettiin 70 - 120 %:n jännite sähköverkon kokonaisjännitteestä 20 - 120 sekunnin ajan. Kokeen jälkeen emulsio laitettiin lämpökaappiin tunniksi laskeutumaan, jonka jälkeen otettiin näytteet koeastian pohjalta, keskeltä ja pinnasta. Sähkökokeesta ja laskeutumisesta otettiin paljon kuvia myöhempää tarkastelua varten. Näin pystyttiin havainnoimaan kokeiden jälkeen, tapahtuiko emulsioille muutoksia kokeiden aikana.

4.2 Emulsion valmistaminen

Emulsio valmistettiin kokeita varten kolmessa erässä. Tällä varmistettiin, että emulsios- ta tulee riittävän stabiili ja homogeeninen. Kokeet olivat panostoimisia ja jokaiseen ko- keeseen valmistettiin noin kaksi litraa emulsiota. Öljyn määrä mitattiin massan perus- teella, koska silloin oli helppo lisätä 10 m-% vettä. Öljyjen tiheys vaihteli jonkin verran ilmoitetuista arvoista minkä vuoksi jokaisen öljyn kohdalla piti määrittää öljyn tiheys. Tiheys määritettiin täyttämällä 100 ml:n mittapullo merkkiin asti, minkä jälkeen pullo sisältöineen punnittiin vähentäen lopputuloksesta pullon massa. Riittävän tarkkuuden saamiseksi testi suoritettiin kahteen kertaan. Tiheyden määrittämisen jälkeen laskettiin kuinka paljon öljyä ja vettä tarvitaan 2l:n emulsion valmistamiseksi, joka sisältää 10 m- % tislattua vettä.

Öljy ja vesi punnittiin paksuun lasiseen noin 1,0 litran astiaan (kuva 1), minkä jälkeen astia laitettiin vesihauteeseen halutun lämpötilan saamiseksi. Seoksen lämmentyä sitä alettiin sekoittaa Ultra-Turrax T-50 basic-sekoittimella.



Kuva 1. Lasinen 1,0 litran sekoitusastia

Sekoitusajan kuluttua valmis emulsio siirrettiin lasiseen 3,7 litran astiaan (kuva 2), jos- sa oli vaippa vesihaudetta varten. Vaipassa kierrätettiin lämmintä vettä emulsion läm- pötilan ylläpitämiseksi, kunnes kaksi muuta erää saatiin valmiiksi. Emulsiota sekoitettiin

lapasekoittimella vain sen verran, että emulsio ei päässyt murtumaan. Sekoitusastiaan oli tehty ruostumattomasta teräksestä kaksiosainen kansi veden lämmityksen aiheuttaman haihtumisen estämiseksi. Koko emulsion valmistuttua, sen annettiin sekoittua hetken, jonka jälkeen emulsio kaadettiin suoraan koeastiaan. Sähkökoe suoritettiin mahdollisimman pian tämän jälkeen emulsion lämpötilamuutosten minimoimiseksi.



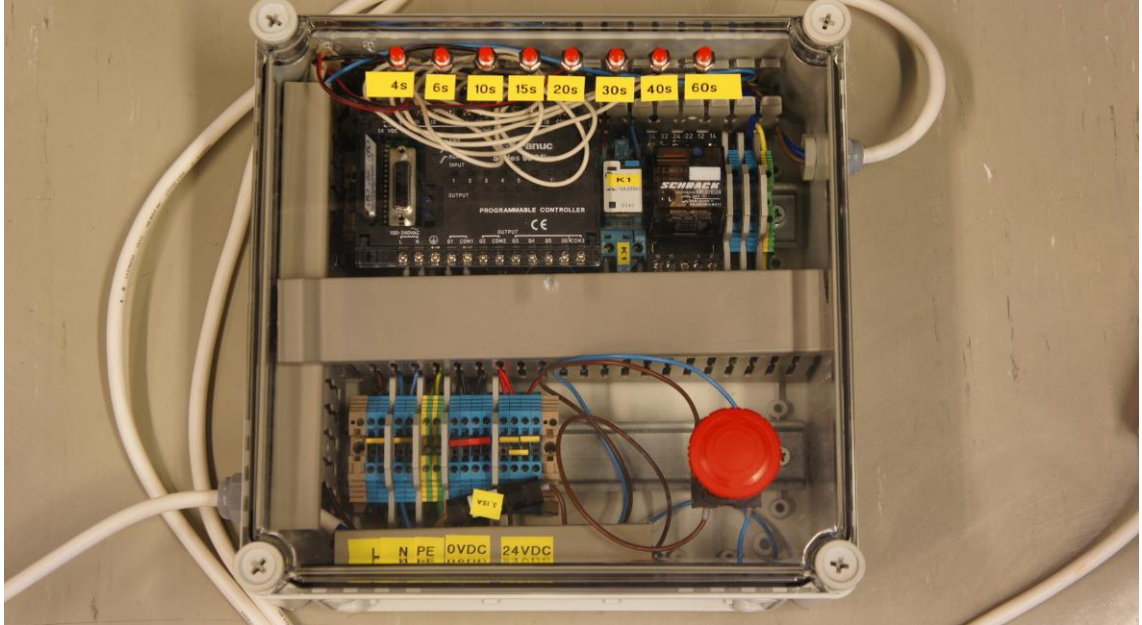
Kuva 2. 3,7 litran sekoitusastia jossa vaippa vesihauteelle.

4.3 Sähkökoelaitteisto

Sähkökokeet tehtiin yksinkertaisella, helppokäyttöisellä laitteistolla. Sillä jäljiteltiin Neste Oililla jo käytössä olevaa Petrecon Bilectric suolanpoistajaa. Nesteen suolanpoistajassa on kolme päällekkäin olevaa elektrodikerrosta, joista keskimäinen on aina maadoitettuna ja ylimmässä ja alimmassa elektrodikerroksessa on keskenään eri jännitteet. Jännitteen suuruus prosessissa vaihtelee 11,2 - 19,2 kV:n välillä. (1, s. 10, 16 - 17.)

Neste Oilin laitteisto on huomattavasti suurempi ja jatkuvatoiminen, mikä aiheuttaa haasteita tulosten tulkinnan kannalta, sillä olosuhteet tässä projektissa tehdyissä kokeissa ovat huomattavan erilaiset. Suurin ero laitteistossa kuitenkin on se, että kaikki tutkimuksessa tehdyt kokeet ovat panostoimisia. Kokeissa käytetty laitteisto oli yksinkertainen ja siihen kuului viisi eri osaa. Laitteisto koostui logiikasta, lübcke vario-säätömuuntajasta, korkeajännitemuuntajasta, vastuksesta, elektrodiverkosta sekä koe-astiasta.

Logiikka oli Metropoliassa automaatiotekniikan opiskelijoiden rakentama laite, johon voitiin ohjelmoida sähkökentän vaikutusaika. Laite sisälsi kahdeksan eri painiketta, jotka voitiin ohjelmoida, sekä hätäseis-katkaisimen ongelmien varalle. Kuvassa 3 nähdään kokeissa käytetty logiikka.



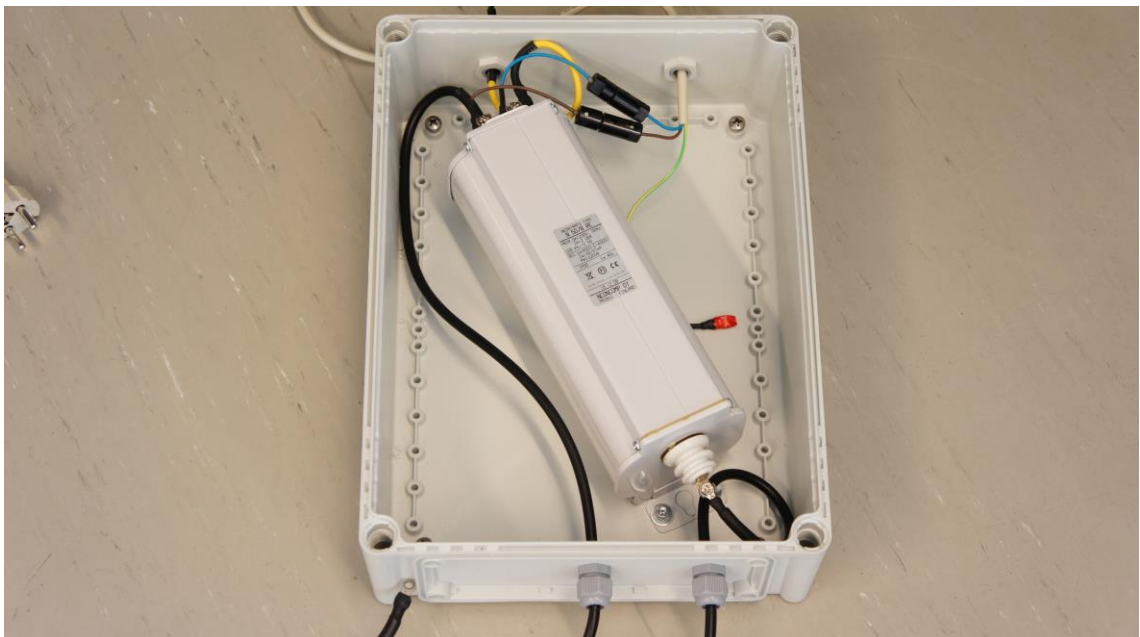
Kuva 3. Ohjelmoitava logiikka jossa ajastin sekä hätäseis-katkaisija.

Lübcke Vario-säätömuuntajalla (kuva 4) voitiin säätää valtakunnallisesta verkosta saatavan sähkön jännitettä. Kun puhutaan 100 %:n jännitteestä, sillä tarkoitetaan sähköverkon normaalia jännitettä eli 230 V:n jännitettä. 120 %:n jännite taas tarkoittaa $1,2 \cdot 230 \text{ V} = 276 \text{ V}$:n jännitettä.



Kuva 4. Säättömuuntaja Lübcke Vario

Suurjännitemuuntajalla (kuva 5) vahvistettiin toiselta muuntajalta tulevaa jännitettä erotusprosessin vaatimalle yli 10 kV:n tasolle. Muuntaja oli sijoitettu suojaavaan ja eristävään muovilaatikkoon, koska siitä saatava virta voi aiheuttaa kuoleman.

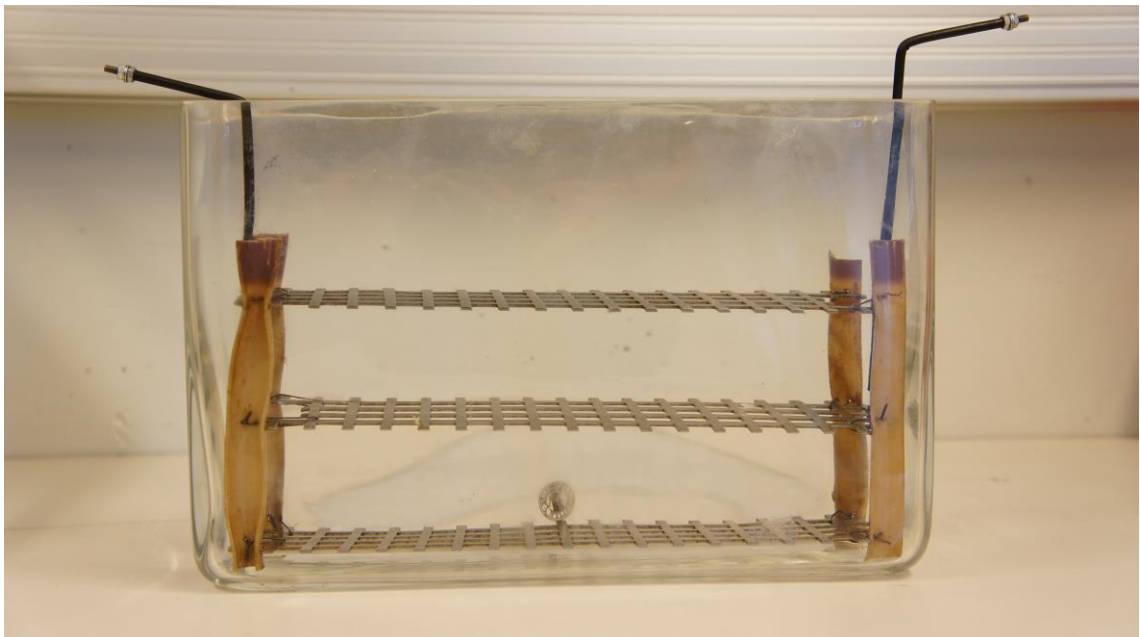


Kuva 5. Suurjännitemuuntaja

Koeastia (kuva 6) oli suorakulmion muotoinen lasinen astia, jonka avulla pystyttiin hyvin havainnoimaan emulsion hajoamista ja faasien erottumista toisistaan. Koeastian

tilavuus oli noin kolme litraa ollen oli juuri sopivan kokoinen sähkökokeiden suorittamista varten. Sen mitat ovat (26,3 * 17,5 * 6,5) cm.

Elektrodiverkko (kuva 6) oli rakennettu sopimaan lasiastian sisään siten, että elektrodiverkot olivat riittävän kaukana toisistaan. Astia oli juuri omiaan kyseiseen tehtävään, sillä se oli tarpeeksi korkea ja kapea. Elektrodi- etäisyys oli säädetty siten, että ylin elektrodi peittyy kun emulsiota valmistetaan kaksi litraa. Elektrodit oli rakennettu ruostumattomasta teräksestä, jotka oli kiinnitetty eristeainetankoihin. Elektrodeista lähti eristetyt kuparijohtimet, joilla elektrodiverkko saatiin kytketyksi muuntajaan.



Kuva 6. Elektrodiverkko ja koeastia

4.4 Näytteenotto

Kokeista otettiin näytteitä, kun emulsio oli laskeutunut 60 minuuttia lämpökaapissa 80 °C:ssa. Näytteet otettiin 100 ml:n ruiskulla koeastian pohjalta, keskeltä sekä pinnasta, jotta saatiin selville miten sähkö on vaikuttanut emulsioon. Näytteet otettiin jokaisella kerralla samasta kohdasta samalta korkeudelta niiden edustavuuden takaamiseksi, sekä koevirheiden vaikutusten minimoimiseksi. Kontaminaation ja mittavirheiden estämiseksi kaikki astiat mittavälineet pestiin, huuhdeltiin ja kuivattiin huolellisesti jokaisen kokeen jälkeen.

5 Kokeiden suunnittelu ja toteutus

5.1 Emulsion testaus White Oil S22:lla

Ennen varsinaisen koetoiminnan aloittamista etsittiin tietoa kokeissa käytettävistä eri öljyistä ja niiden ominaisuuksista. Ensimmäinen tärkeä asia ennen sähköerotuskokeita oli selvittää, miten saadaan aikaan riittävän hyvä stabiili emulsio. Tärkeimpiä asioita olivat veden määrä (m-%) öljyssä sekä sekoittajan kierrosnopeus. Myös sekoitusaika ja lämpötila olivat tutkittavia muuttujia.

Emulsiokokeet aloitettiin Neste Oililta saadulta Technical White Oil S22:lla, joka on pooliton, kirkas ja hyvin juokseva öljy. Sillä oli helppo testata emulsion muodostamista. Emulsion valmistukseen vaikuttavat sekoitintyyppi, sekoittimen kierrosnopeus, sekoitusaika, lämpötila, veden määrä sekä käytettävä öljy. Kokeet aloitettiin asettamalla sekoitusnopeus ja lämpötila vakioksi (8800 rpm, 60 °C), muuttaen veden määrää sekä sekoitusaikaa. Veden määrää vaihdeltiin 5- ja 10 m-%:n välillä, sekoitusaikaa 10 ja 15 minuutin välillä. Sekoituksen jälkeen emulsiosta otettiin välittömästi neljä 40 ml:n näytettä, joista kaksi vietiin sentrifugoitavaksi. Sentrifugin kierrosnopeudeksi asetettiin 4300 kierrosta minuutissa (vastaa n. 4000G voimaa) ja käyntiajaksi kymmenen minuuttia. Kaksi muuta näytettä laitettiin 60 °C:een lämpökaappiin laskeutumaan. Laskeutumisesta otettiin kuvia ensimmäisen tunnin ajan 10 minuutin välein, ja seuraava tunti puolen tunnin välein. Kuvassa 7 neljä White Oil S22 näytettä.

Kokeiden jälkeen todettiin, että emulsio on hyvin stabiili. Vesi ja öljy eivät erottuneet takaisin omiksi faaseikseen, vaan öljyyn jäi vettä ja veteen öljyä, vaikka näytteet sentrifugoitiin. Tästä johtuen todettiin, että 10 minuutin sekoitusajalla saatiin aikaan hyvä emulsio, eikä 15 minuutin sekoitusaikaa tarvinnut enää käyttää. Veden määrä päätettiin asettaa 10 m-%:iin, sillä laskeutumista oli erittäin vaikea seurata, koska laskeutuminen oli hyvin hidasta ja näytteet jäivät hyvin sameiksi. Suurempi vesimäärä oli helpompi huomata laskeutuksessa.

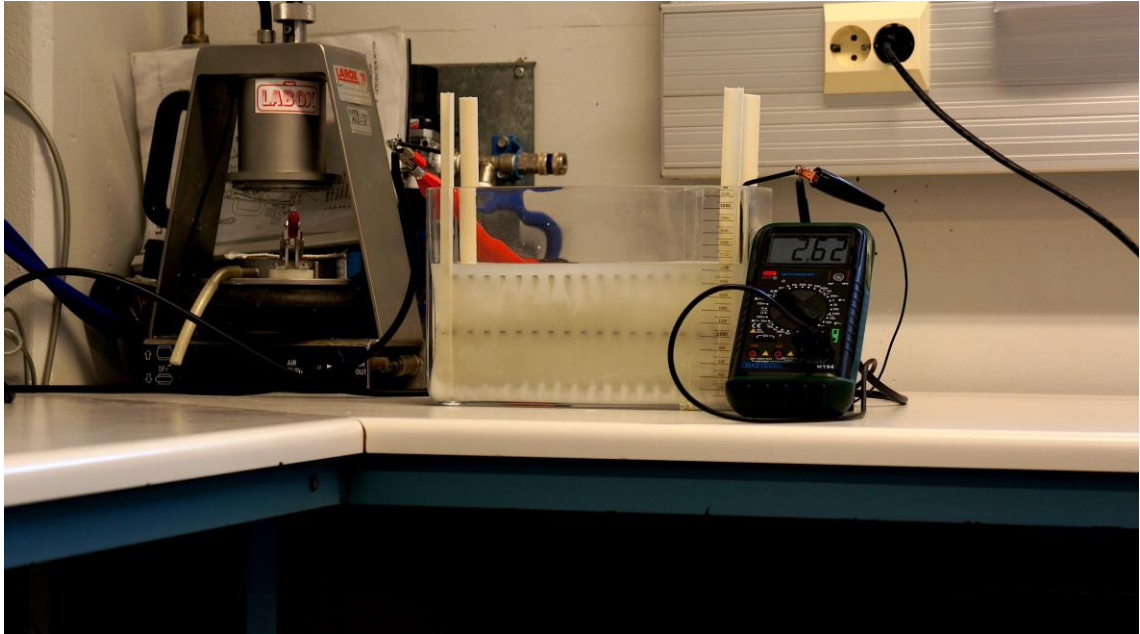


Kuva 7. White Oil S22 (10 m-%, 15 min, 24 h). Oikealla sentrifugoidut näytteet.

5.2 Sähkökoe White Oil S22:lla

Emulsiokokeiden jälkeen siirryttiin sähkökokeisiin. Ensimmäinen koe tehtiin edellisen insinöörityön pohjalta, ja katsottiin minkälaisia vaikutuksia niillä oli Technical White Oil S22:een.

Sähköä annettiin 70 %:n (161 V) voimakkuudella sähköverkon maksimijännitteestä 20 sekunnin ajan. Sähkövirran vaikutus emulsioon oli silmännähtävä. Kuvassa 8 nähdään elektrodien kohdalla tapahtuneita voimakkaita reaktioita. Ne jatkuivat niin kauan kuin sähkökenttä vaikutti emulsioon. Sähköä kulki emulsion läpi todella paljon, josta todettiin, että öljy eristää huonosti. Kokeen jälkeen emulsiosta otettiin näytteet koeastian pohjalta, keskeltä sekä pinnasta, jonka jälkeen ne sentrifugoitiin 4300 rpm 10 minuutin ajan. Sentrifugoinnin jälkeen todettiin, että pohjanäytteessä oli selkeästi enemmän vettä, kuin pinta- ja keskinäytteessä. Näytteen jäivät sameiksi sentrifugoinnin jälkeen, joten voidaan varmuudella sanoa, että öljyyn jäi vettä.



Kuva 8. Sähköerotuskoe White Oil S22:lla

5.3 Sähköerotuskoe tislattulla raakaöljyllä

Technical white Oil S22:n jälkeen tutkittiin tislattua raakaöljyä, suorittaen yksi sähkökoe ennen siirtymistä varsinaisiin tutkittaviin öljyihin. Neste Oil käyttää jo sähköerotusmenetelmää kyseiselle öljylle Porvoon jalostamolla, jolle teollisuusmittakaavan jatkuvatoiminen menetelmä toimii. Kokeen tarkoituksena oli selvittää laboratoriolaitteiston toimivuus raakaöljyllä.

Ensimmäisenä määritettiin raakaöljyn tiheys. Tiheys määritettiin kaksi kertaa, jotta saatiin riittävän tarkka tulos. Raakaöljyn tiheydeksi saatiin laskemalla seuraavasti,

$$\rho(\text{tislattu raakaöljy}) = \frac{m}{V} = \frac{91,228 \text{ g}}{0,100 \text{ l}} = 912,28 \text{ g/l}$$

Tiheyden määrittämisen jälkeen laskettiin, kuinka paljon öljyä tarvitaan noin kahden litran emulsion valmistamiseksi, kun vettä lisätään 10 m-%. Öljyä punnittiin 1659 grammaa ja vettä lisättiin 165,9 grammaa. Emulsioon lisättiin myös 4ppm emulsionestoainetta. Koska emulsionestoainetta lisättiin erittäin vähän, emulsionestoainetta laimennettiin tislattuun raakaöljyyn. Ensimmäisessä laimennuksessa emulsionestoainetta lisättiin yksi gramma sataan grammaan öljyä sekoittaen magneettisekoittajalla. Toisessa laimennuksessa valmista seosta otettiin yksi gramma, joka laimennettiin 10 gram-

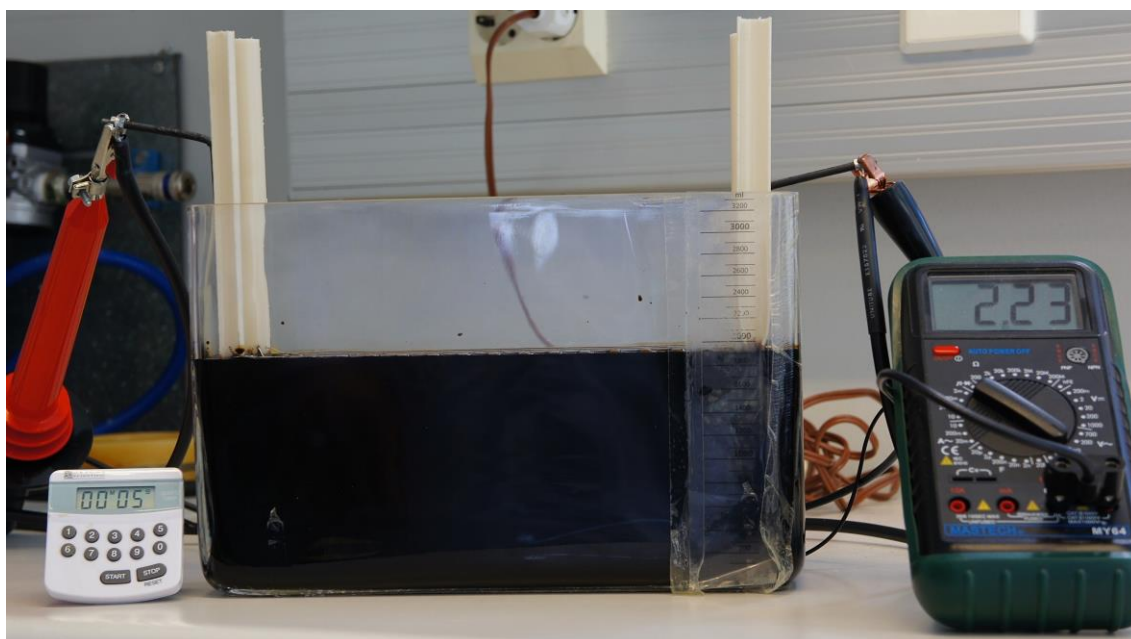
maan öljyä. Kyseisestä laimennoksesta laskettiin, kuinka monta grammaa seosta piti lisätä öljyn sekaan, jotta emulsionestoaineen pitoisuudeksi tuli 4 ppm.

$$\text{ppm} = \frac{1 \text{ g}}{100 \text{ g}} \times 10^6 = 10000 \text{ ppm}$$

$$\frac{1 \text{ g} \times 10000 \text{ ppm}}{10 \text{ g}} = 1000 \text{ ppm}$$

$$m_1 = \frac{p_2 \times m_2}{p_1} = \frac{4 \text{ ppm} \times 1659 \text{ g}}{1000 \text{ ppm}} = 6,636 \text{ g}$$

Emulsion valmistamisen jälkeen laboratorion pöydälle koottiin sähköerotuslaitteisto ja suoritettiin koe (kuva 9). Sähköä annettiin 50 %:n teholla (116 V) maksitehosta 20 sekunnin ajan.



Kuva 9. Sähköerotuskoe tislattulla raakaöljyllä

Kokeen alussa mitattu huippujännite oli jännitemittarin mukaan 2,23 V. Todellinen jännite oli paljon suurempi, koska laitteistoon oli kytketty korkeajännitepää, joka toimii vastuksena jotta mittausvälineistö ei hajoaisi. Kokeen laskennallinen huippujännite oli $2,23 \times 1000 \times \sqrt{2} = 3153,7 \text{ V}$. Kokeen aikana oli mahdotonta nähdä tapahtuiko öljyssä sähkökentän vaikutuksesta mitään, koska öljy on erittäin tummaa. White Oililla kyseinen asia onnistui huomattavasti paremmin. Selvää laskeutumista ei ollut havaittavissa

missään vaiheessa. Kokeen jälkeen koeastia siirrettiin lämpökaappiin. Näytteet otettiin tunnin laskeutuksen jälkeen koeastian pohjalta, keskeltä sekä pinnasta ja todettiin, että havaittavaa laskeutumista ei ole tapahtunut.

Kokeen jälkeen todettiin, että käytetty jännite oli todennäköisesti liian alhainen tislattulle raakaöljylle. Neste Oil käyttää prosessissaan 11,2 - 19,2 kV:n tehoja ja tehdyn kokeen huippujännite oli vain noin 3,2 kV. Tislattu raakaöljy on melko viskoosia, joten tulee käyttää suurta jännitettä tuloksien aikaansaamiseksi.

5.4 Kokeet mäntypikiöljyllä

Mäntypikiöljykokeet suoritettiin 09.10.2013 - 25.11.2013 välisenä aikana. Niiden tarkoituksena oli selvittää, millaisissa olosuhteissa mäntypikiöljystä saadaan poistetuksi vesi sekä epäpuhtaudet mahdollisimman hyvin. Mäntypikiöljy osoittautui hyvin haasteelliseksi sen tiheyden vuoksi. Käytetyn mäntypikiöljyerän tiheys oli 964,5 g/l, joka on hyvin lähellä veden tiheyttä ja sen arveltiin hankaloittavan erottamista merkittävästi. Ominaisuuksiltaan mäntypikiöljy on melko voimakastuoksuinen hyvin viskoosi öljy, minkä johdosta todettiin, että on hyvä lämmittää öljy melko lämpimäksi.

Mäntypikiöljykokeet aloitettiin valmistamalla emulsioita eri sekoitusnopeuksilla, stabiilin ja edustavan emulsion muodostamiseksi. Emulsio ei saanut olla liian stabiili, sillä muuten veden erottaminen olisi erityisen hankalaa. Öljyyn lisättiin 10 m-% vettä ja se lämmitettiin 80 °C:een, jonka jälkeen vesi-öljy seosta alettiin sekoittaa eri nopeuksilla. Ensimmäinen emulsio sekoitettiin Ultra-Turrax sekoittimella 3200 rpm 10 minuutin ajan ja huomattiin, että 3200 rpm ei riitä muodostamaan homogeenistä stabiilia emulsiota. Kuvassa 10 nähdään epäonnistunut emulsio.



Kuva 10. Emulsiokoe mäntypikiöljyllä 3200 rpm

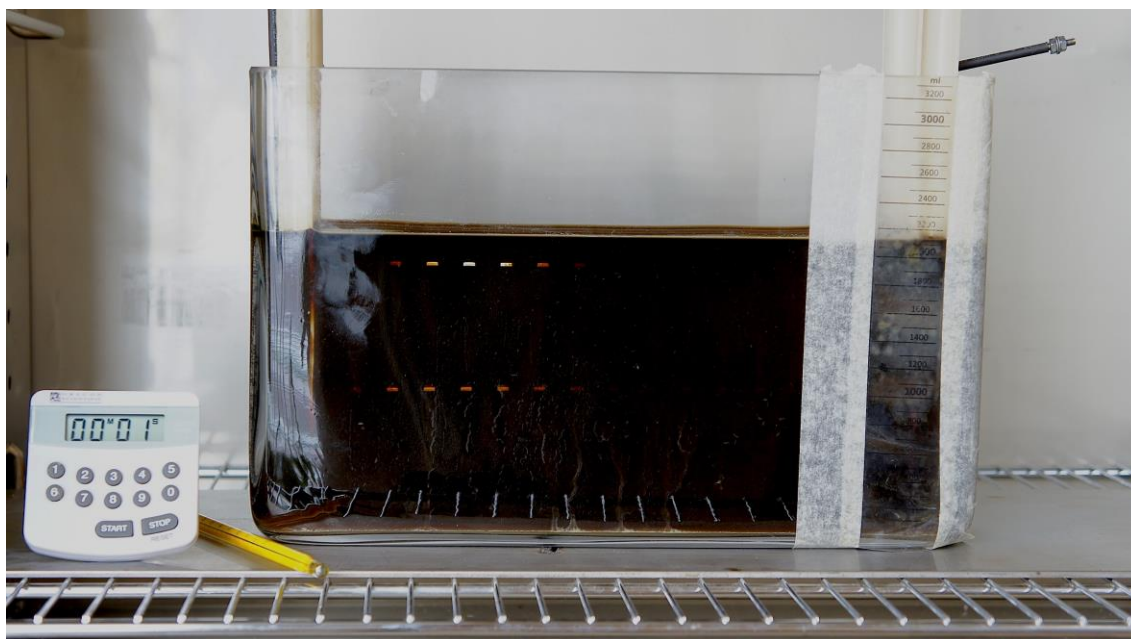
Seuraavaan kokeeseen kierrosnopeus nostettiin 6000 kierrokseen minuutissa ja kokeiltiin saadaanko aikaan parempi emulsio. Sekoitusnopeudella oli selvä vaikutus emulsion homogeenisuuteen. Syntyi tasainen, stabiili emulsio (kuva 11), joka ei lähtenyt laskeutumaan kovin nopeasti. Suuremmalla kierrosnopeudella ei enää lähdetty edes yrittämään, koska 6000 rpm saatiin aikaan riittävän hyvä emulsio.



Kuva 11. Emulsiokoe mäntypikiöljyllä 6000 rpm.

Mäntypikiöljyllä tehtiin yhteensä seitsemän sähköerotuskoetta ja kaksi nollakoetta. Nollakokeissa emulsioihin ei kohdistettu lainkaan sähkökenttää, vaan niiden annettiin vain laskeutua. Näin saatiin vertailtua sähkökentän vaikutuksia laskeutumisnopeuteen. Ensimmäisessä sähköerotuskokeessa mäntypikiöljyllä katsottiin, miten sähkökenttä vaikuttaa mäntypikiöljyyn ja minkälaista tehoa ja aikaa kokeissa kannattaa käyttää. Tislattulla raakaöljyllä tehdyn kokeen perusteella kokeessa käytettävä sähköteho päätettiin asettaa 100 %:iin, sillä mäntypikiöljy on vielä viskoosisempaa kuin raakaöljy. Koeajaksi asetettiin 20 sekuntia, koska teorian perusteella reaktion pitäisi olla välitön, kun sähkökenttä laitetaan päälle.

Ensimmäinen koe ei tuottanut minkäänlaisia tuloksia. Kokeen huippujännite oli $3,09 \times 1000 \times \sqrt{2} = 4370 \text{ V}$. Voidaan todeta, että mäntypikiöljy toimii hyvin eristeenä. Myöskään laskeutumista ei juuri havaittu. Kuvassa 12 nähdään laskeutuneen veden määrä tunnin jälkeen.



Kuva 12. Sähköerotuskoe 1. Laskeutunut vesi yhden tunnin jälkeen.

Ensimmäisen kokeen perusteella päätettiin tehdä 2²-koesuunnitelma, jossa muuttujina olivat sekoitusnopeus ja sähkökentän voimakkuus. Sähkökentän voimakkuutta muutettiin 100- ja 120 %:n välillä ja sekoitusnopeutta 6000 ja 8800 rpm välillä. Myöskään koesuunnitelman kokeilla ei havaittu olevan merkittävää eroa laskeutumiseen. Nollakokeilla varmistettiin, että sähkökenttä ei vaikuta laskeutumiseen. Emulsion vahvuuden vai-

kutusten selvittämiseksi, nollakokeita suoritettiin kaksi kappaletta molemmilla sekoitusnopeuksilla. Kuvassa 13 nähdään nollakoe sekoitusnopeudella 6000 rpm.



Kuva 13. Nollakoe 6000 rpm yhden tunnin laskeutuksen jälkeen.

Kokeiden perusteella sähköerotuksella ei ole juuri mitään eroa pelkällä laskeutuksella tehtyihin kokeisiin. Sekoitusnopeudella tosin saattaa olla merkitystä koetulokseen, sillä toisessa 6000 rpm tehdyssä emulsiossa ei syntynyt sakkaa, mutta 8800 rpm tehdyssä nollakokeessa vesi- ja öljyfaasin väliin muodostui sakkamainen kerros, kuten kuvassa 14 nähdään.



Kuva 14. Nollakoe 8800 rpm yhden tunnin laskeutuksen jälkeen.

Nollakokeiden jälkeen päätettiin vielä testata sähkökentän keston mahdollisia vaikutuksia laskeutumiseen. Näilläkään kokeilla ei ollut merkittävää vaikutusta laskeutumiseen, joten todettiin, että mäntyöljypiki ei sovellu sähköerotukseen sen suuren eristävyys- ja tiheyden sekä lähellä vettä olevan tiheydensä vuoksi. Koesuunnitelmaa ei toteutettu loppuun asti.

5.5 Kokeet käytetyllä voiteluöljyllä

Kokeet käytetyllä voiteluöljyllä suoritettiin 28.10.2013 - 27.11.2013 välisenä aikana. Käytetty voiteluöljy on ominaisuuksiltaan hyvin toisenlainen öljy kuin mäntypikiöljy, joten öljylle suoritettiin alkukokeita ennen koesuunnitelman luomista. Aluksi tutkittiin käytetyn voiteluöljyn ominaisuuksia, mitä aineita öljy sisältää, sekä määritettiin öljyn tiheys.

Voiteluöljyn tiheyden määrittämisen jälkeen tutkittiin, kuinka paljon vettä käytetty voiteluöljy pystyy imemään itseensä. Huoneenlämmössä käytetty voiteluöljy pystyi pitämään sisällään hämmästyttävän paljon, jopa 40 m-% vettä. Samat kokeet tehtiin myös 80 °C:ssa jossa huomattiin, että jo 10 m-% vettä erottuu pois öljystä osittain mutta ei kokonaan.

Vesikokeiden jälkeen aloitettiin emulsiokokeet, joilla selvitettiin millainen sekoitusnopeus tarvitaan, jotta saadaan riittävän hyvä vesi-öljyssä emulsio. Kokeissa päädyttiin 4600 kierrokseen minuutissa ja 20 m-%:n vedenlisäykseen. Vettä päätettiin lisätä 20

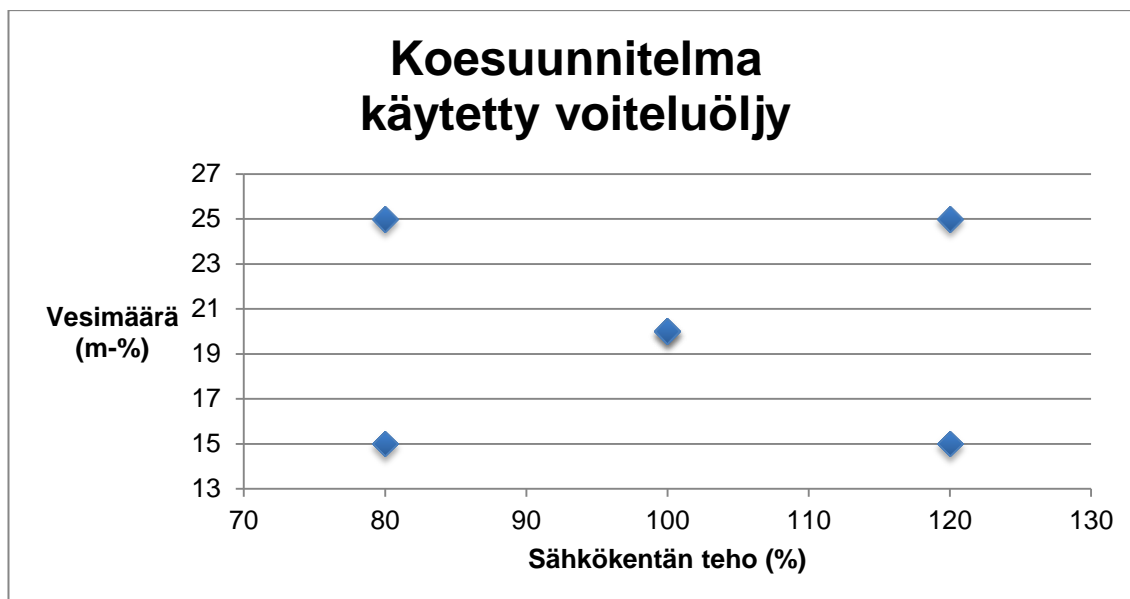
m-%, koska vesi erottui erittäin huonosti koneellisen emulsion muodostamisen jälkeen. Vettä ei saatu eroamaan öljystä edes sentrifugoimalla näytteitä. Emulsion muodostumista oli täysin mahdotonta seurata, sillä öljyn väri ei muuttunut sekoituksen aikana lainkaan.

Sopivan emulsion löytämisen jälkeen aloitettiin sähköerotuskokeet. Ennen sitä määritettiin käytetyn voiteluöljyn tiheys. Tiheydeksi saatiin 857,25 g/l, jonka todettiin eroavan riittävästi veden tiheydestä sähköerotuksen onnistumiseksi. Ensimmäinen sähköerotuskoe oli testikoe, jonka perusteella lähdettiin hakemaan sopivia ajoarvoja tulevalle koesuunnitelmalle. Vettä lisättiin öljyn sekaan 20 m-%, ja sekoitusaikana käytettiin 10 minuuttia, sekä sekoitusnopeutena 4600 kierrosta minuutissa.

Sähköä annettiin 100 %:n voimakkuudella 20 sekunnin ajan. Jännite pysyi kokeen aikana korkeana, jännitemittarin mukaan yli kahdeksassa voltissa. Kokeen huippujännite oli $8,67 \text{ V} \times 1000 \times \sqrt{2} = \mathbf{12,2 \text{ kV}}$. Kokeen aikana kuului melko voimakasta ääntä (rätinää) ja näkyi kuplimista. Todettiin, että emulsiossa tapahtui todennäköisesti läpilyönti, mutta sitä ei näkynyt öljyn tummuudesta johtuen.

Kokeen jälkeen koeastia siirrettiin 80 °C:seen lämpökaappiin laskeutumaan. Pohjalle erottui jo 10 minuutissa noin 1 cm:n kerros vettä, jonka jälkeen vettä ei laskeutunut enää lisää. Ennen koesuunnitelman luomista päätettiin tehdä vielä toinen koe samoilla ajoarvoilla, mutta pienemmällä 10 m-%:n vesimäärällä. Koe erosi edellisestä kokeesta merkittävästi. Ei havaittu minkäänlaista ääntä tai kuplimista. Todettiin, että 10 m-% vettä ei aiheuta läpilyöntiä. Myöskään vettä ei erottunut öljystä missään laskeutuksen vaiheessa.

Alkukokeiden pohjalta luotiin 2²-koesuunnitelma, johon muuttujiksi valittiin lisätyn veden määrä (m-%) sekä sähkökentän teho (%). Muita muuttujia ei otettu mukaan aikaisempien kokeiden perusteella ja koelaitteiston yksinkertaisuuden vuoksi. Kuvassa 15 on esitetty käytetyllä voiteluöljyllä tehty koesuunnitelma.



Kuva 15. 2²-koesuunnitelma käytetylle voiteluöljylle

Visuaalisen arvion perusteella koesuunnitelman paras piste, jossa vettä erottui eniten on keskipiste. Kaikista kokeista laskettiin vielä veden massataseet, joskin niitä oli erityisen hankala laskea vesifaasin hankalan erottamisen vuoksi, sekä vesi/öljy-faasin vuoksi, josta oli mahdotonta laskea kuinka paljon vettä kyseisessä faasissa oli suhteessa öljyyn. Myös taseen perusteella koe keskipisteessä osoittautui parhaaksi. Keskipistekokeessa vettä erottui kaikkiaan noin 40 % kaikesta lisätystä vedestä. Muissa koesuunnitelman kokeissa jäätii reilusti alle 10 %:iin. Kuvassa 16 voidaan nähdä erottuneen veden määrä keskipistekokeesta.



Kuva 16. Erottuneen veden määrä keskipistekokeessa.

Koesuunnitelman jälkeen tehtiin vielä nollakoe jonka avulla selvitettiin onko sähköerotuksella vaikutusta veden erottumiseen öljystä. Nollakokeen perusteella sähkökentällä on jonkin verran vaikutusta erotukseen, sillä pelkän laskeutuksen avulla emulsiosta ei saatu erottumaan vettä kuin alle 1 %.

5.6 Kokeet emulsionmurtoaineella ja sitruunahapolla

Sähköerotuksen heikkojen tuloksien vuoksi otettiin käyttöön apuaineita, joilla toivottiin olevan edesauttava vaikutus sähköerotuksen onnistumiseksi. Sekä mäntypiki- että käytetyllä voiteluöljyllä suoritettiin kokeita, joissa emulsioon lisättiin sitruunahappoa, emulsionmurtoainetta tai molempia. Voiteluöljyyn sitruunahappoa lisättiin 4000 ppm ja mäntypikiöljyyn 2000 ppm. Sitruunahappolisäykset tehtiin siten, että lisättävä sitruunahappo liuotettiin lisättävään veteen, jonka jälkeen emulsio valmistettiin normaalisti. Emulsionmurtoainetta lisättiin kumpaankin öljyyn 4 ppm. Koska emulsionmurtoainetta lisättiin häviävän pieni määrä, oli helpompaa laimentaa emulsionmurtoainetta käytettyyn voiteluöljyyn niin, että sitä oli helppo punnita tarkka määrä lisättäväksi öljyyn.

Käytetyllä voiteluöljyllä suoritettiin yhteensä neljä eri koetta ja mäntypikiöljyllä kaksi koetta. Saadut tulokset olivat melko ristiriitaisia, sillä tulokset vaihtelivat erittäin paljon ja joissakin kokeissa vesi alkoi erottua öljystä jo sekoitusastiasa. Vesi erotettiin öljystä

näytteenoton jälkeen erotussuppilossa, missä aineet sekoittuvat jälleen jonkin verran mikä vaikutti selvästi erottumiseen ja aiheutti virhettä tuloksiin.

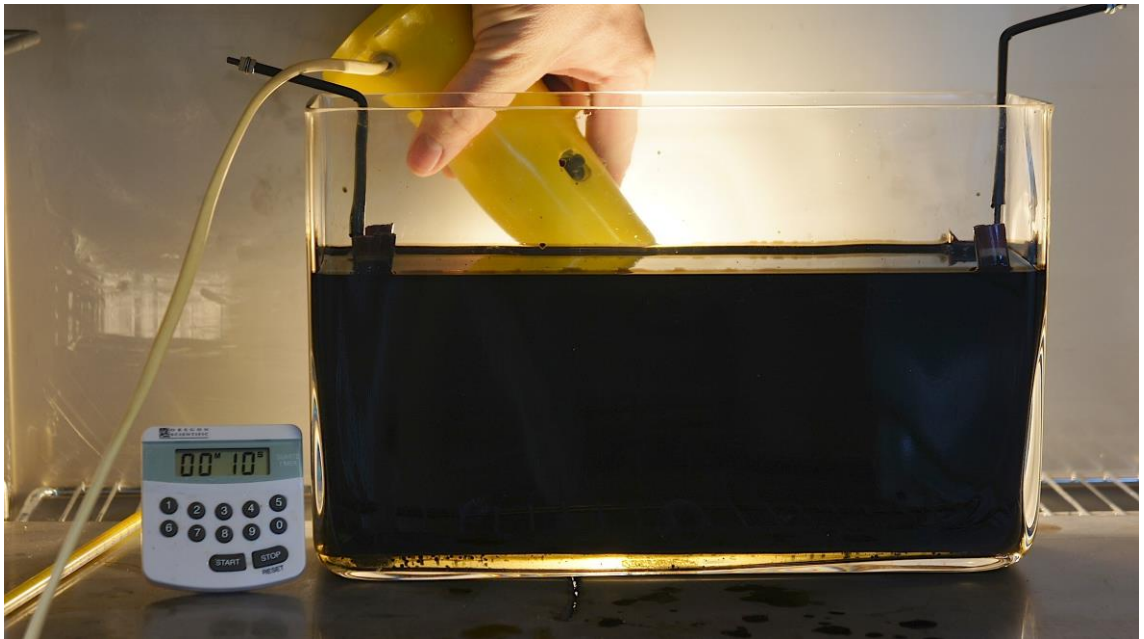
5.6.1 Käytetty voiteluöljy

Ensimmäisenä tutkittiin emulsionmurtoaineen vaikutusta käytettyyn voiteluöljyyn. Kokeessa käytettiin samoja ajoarvoja kuin koesuunnitelman keskipisteessä. Ainoana erona oli, että öljyn sekaan lisättiin 4 ppm emulsionmurtoainetta. Kokeen aikana öljylle ei tapahtunut mitään visuaalisia muutoksia. Jännite pysyi aikaisempien sähkökokeiden tasolla huippujännitteen ollessa $8,7V \times 1000 \times \sqrt{2} = 12,3 \text{ kV}$. Vettä ei erottunut pohjalle kokeen aikana eikä myöskään laskeutuksen aikana. Kuvassa 17 nähdään, että tunnin jälkeen koeastian pohjalle ei ole erottunut juuri lainkaan vettä. Erotussuppilon avulla ei saatu erotettua vettä lainkaan.



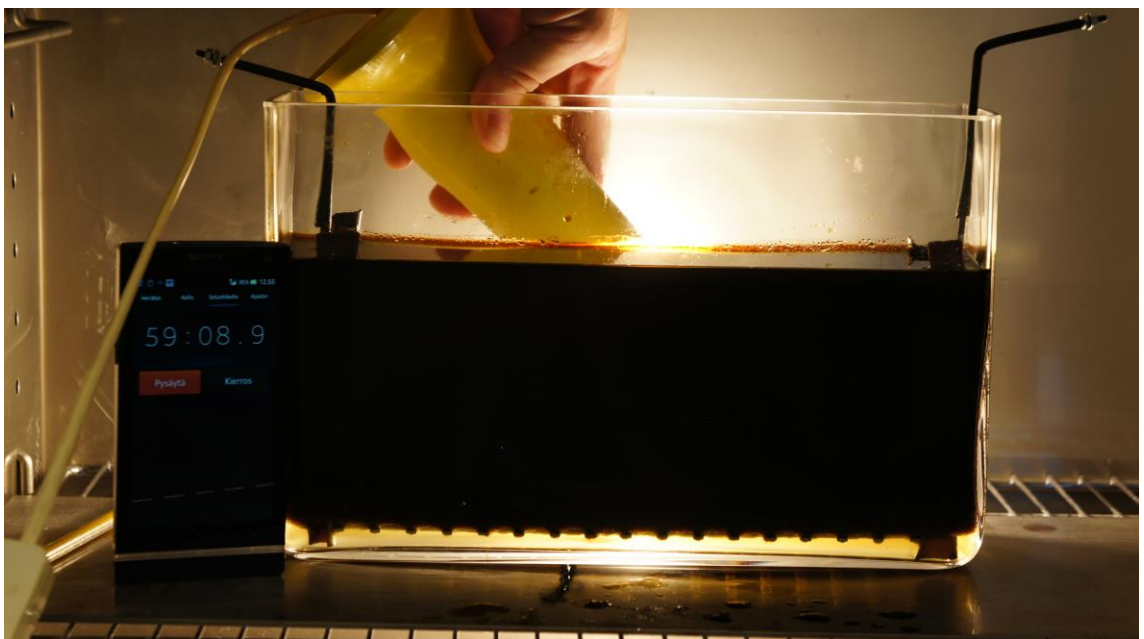
Kuva 17. Käytetty voiteluöljy + emulsionmurtoaine yhden tunnin laskeutuksen jälkeen.

Toisessa kokeessa reagenssina käytettiin sitruunahappoa, jolla saatiin aikaan jonkinasteisia tuloksia. Kyseisessä kokeessa käytettiin jälleen koesuunnitelman keskipistettä, joka oli osoittautunut parhaimmaksi. Emulsiosta saatiin sähkökentän avulla erottumaan lähes 31 % lisätyn veden määrästä. Kokeen huippujännite oli tällä kertaa hieman alhaisempi $6,96 \times 1000 \times \sqrt{2} = 9,8 \text{ kV}$. Kuvassa 18 näkyy erottuneen veden määrä koeastian pohjalla.



Kuva 18. Käytetty voiteluöljy + sitruunahappo tunnin lasketuksen jälkeen.

Kolmannessa kokeessa tutkittiin sitruunahapon sekä emulsionmurtoaineen yhteisvaikutusta. Emulsioon johdettiin sähköä ja huomattiin selviä reaktioita. Välittömästi kokeen jälkeen koeastian pohjalla oli n. 1 cm vettä. Tunnin laskeutuksen jälkeen koeastian pohjalle oli erottunut lisää vettä. Kuvassa 19 nähdään erottuneen veden määrä koeastian pohjalla.



Kuva 19. Käytetty voiteluöljy + emulsionmurtoaine + sitruunahappo.

Neljännessä kokeessa (kuva 20) suoritettiin toistokoe käytetyn voiteluöljyn sekä sitruunahapon välisestä reaktiosta. Koe tehtiin, koska emulsionmurtoaineen sekä sitruunahapon yhdysvaikutuskokeesta ei saatu laskettua massatasetta, eikä näitä olisi voitu vertailla keskenään. Jännite käyttäytyi kokeen aikana hyvin samalla tavalla kuin aikaisemmassakin kokeessa kohoten noin 10 kilovolttiin laskien sieltä tasaisesti. Toistokokeen tulokset olivat erittäin yllättävät sillä vettä ei saatu eroamaan juuri lainkaan. Erotussuppilon avulla vettä saatiin erotettua vain 9,8 g, joka on vain murto-osa aikaisemman kokeen vesimäärästä. Koetulos kertoo sen, että sähköerotus ei toimi toistettavasti käytettävissä olevalla laitteistolla.



Kuva 20. Käytetty voiteluöljy + sitruunahappo. Ei juuri lainkaan vettä astian pohjalla.

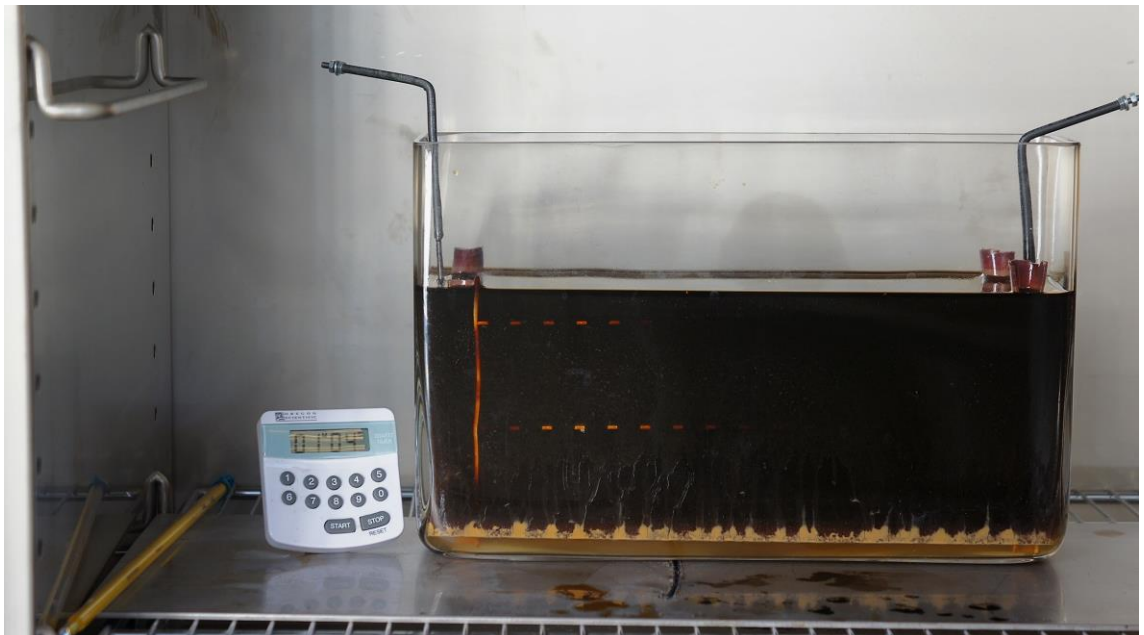
5.6.2 Mäntypikiöljy

Mäntypikiöljyllä suoritettiin kaksi koetta, joissa toiseen lisättiin sitruunahappoa ja toiseen emulsionmurtoainetta. Mäntypikiöljykokeiden emulsio valmistettiin kuten aiemmin, mutta vettä lisättiin 20 m-% aikaisemman 10 m-%:n sijaan. Sähköä emulsiolle annettiin molemmissa kokeissa 100 %:n teholla 20 sekunnin ajan.

Sitruunahappokokeessa oli havaittavissa selvää läpilyöntiä ja jännite laski kokeen aikana 4 voltista 1,6 volttiin. Koeastian pohjalle ei kuitenkaan välittömästi erottunut vettä eikä sakkaa. Tunnin laskeutuksen jälkeen astian pohjalle oli erottunut noin 1 cm:n vesifaasi. Kaikkiaan vettä saatiin erotettua 139,5 g mikä on n. 40 % lisätyn veden määräs-

tä. Veden ja mäntypikiöljyn tiheys ovat niin lähellä toisiaan, että erotus vaatii todella kauan aikaa, ennen kuin vesi saadaan erotetuksi öljystä kunnolla.

Toisessa kokeessa (kuva 21) mäntypikiöljyyn lisättiin emulsionmurtoainetta ja tutkittiin sen vaikutusta erotuksen onnistumiseen. Kokeen aikana jännite pysyi hyvin alhaisena 1,5 - 0,9 V:n välillä. Vastaavaa jännitteen heittelyä havaittiin aiemminkin, mutta tällä kertaa se aiheutti ihmetystä, sillä yleensä jännite oli huomattavasti korkeampi. Heti kokeen päätyttyä vettä ei ollut juurikaan erottunut öljystä. Puolen tunnin kuluttua laskeutuksesta vettä oli astian pohjalla noin 0,5 cm. Vuorokauden kuluessa öljystä oli erottunut vettä todella paljon, sillä lähes 70 % lisätystä vedestä oli erottunut. Myös tästä kokeesta voidaan päätellä, että sähköerotus ei toimi käytetyllä laboratoriolaitteistolla kyseisille öljyille.



Kuva 21. Mäntypikiöljy + emulsionmurtoaine tunnin laskeutuksen jälkeen.

6 Tulokset

Tulokset osiossa on esitetty mäntypikiöljyn sekä käytetyn voiteluöljykokeiden tulokset taulukkomuodossa. Tuloksissa on esitetty vain kokeet joista tutkittiin vesi- ja metallipitoisuudet. Taulukoihin on merkattu kaikki muuttujien arvot, jännitteen muutos kokeen aikana sekä vesi-, metalli- ja fosforipitoisuudet. Kokonaismetallipitoisuuteen kuuluu kalium, alumiini, arseeni, kromi, kupari, rauta, molybdeeni, natrium, nikkeli, lyijy, pii, tina, vanadiini, barium, kalsium, magnesium, sinkki ja mangaani. Fosfori on esitetty tuloksissa erikseen. Taulukossa 1 on esitetty mäntypikiöljyn tulokset. Tarkemmat tulokset liitteissä 1 ja 4. Taulukossa 2 on esitetty käytetyn voiteluöljyn tulokset. Näiden kokeiden tarkemmat tulokset liitteissä 2 ja 5. Taulukossa 3 on esitetty lisäaineiden kanssa (sitruunahappo, emulsionmurtoaine) tehdyt kokeet käytetyllä voiteluöljyllä sekä mäntypikiöljyllä. Tarkemmat tulokset liitteissä 3 ja 6.

Taulukko 1. Mäntypikiöljykokeiden tulokset sekä ajoparametrit.

Koe	Sekoitusnopeus (rpm)	Sekoitus-aika (min)	Veden määrä (m-% öljyn määrästä)	Sähkökentän kesto (s)	Sähkökentän teho (%)	Jännitteen vaihtelu (kV)
1	6000	10	10	20	100	4,2 - 2,7
2	6000	10	10	20	120	8,0 - 2,9

Koe	Näytteenotto-kohta	Vesipitoisuus (m-%)	Kokonaismetallipitoisuus (mg/kg)	Fosforipitoisuus (mg/kg)
1	Pinta	4,71	251,7	19,2
	Keski	8,07	274,1	14,9
	Pohja	9,59	252,6	18,9
2	Pinta	3,04	335,3	24,5
	Keski	5,1	332,6	26,9
	Pohja	21,22	282,8	30,9

Taulukko 2. Käytetty voiteluöljykokeiden tulokset ja ajoparametrit.

Koe	Sekoitusnopeus (rpm)	Sekoitus-aika (min)	Veden määrä (m-% öljyn määrästä)	Sähkökentän kesto (s)	Sähkökentän teho (%)	Jännitteen vaihtelu (kV)
3	4600	10	10	20	100	12,4 - 12,1
4	4600	10	20	20	100	11,5 - 8,4

Koe	Näytteenotto-kohta	Vesipitoisuus (m-%)	Kokonaismetallipitoisuus (mg/kg)	Fosforipitoisuus (mg/kg)
3	Pinta	7,11	2875	726
	Keski	7,24	2976,1	744
	Pohja	7,33	2889,3	748
4	Pinta	5,89	2856,1	687
	Keski	6,01	2855,2	696
	Pohja	27,19	0	0

Taulukko 3. Lisäaineiden kanssa tehdyt kokeet. Järjestys: 1) Käytetty voiteluöljy + emulsionmurtoaine, 2) käytetty voiteluöljy + sitruunahappo, 3) mäntypikiöljy + sitruunahappo, 4) mäntypikiöljy + emulsionmurtoaine

Koe	Sekoitusnopeus (rpm)	Sekoitus-aika (min)	Veden määrä (m-% öljyn määrästä)	Sähkökentän kesto (s)	Sähkökentän teho (%)	Jännitteen vaihtelu (kV)
5	4600	10	20	20	100	12,5 - 9,9
6	4600	10	20	20	100	9,8 - 5,8
7	6000	10	20	20	100	5,7 - 2,3
8	6000	10	20	20	100	2,3 - 1,3

Koe	Näytteenotto-kohta	Vesipitoisuus (m-%)	Kokonaismetallipitoisuus (mg/kg)	Fosforipitoisuus (mg/kg)
5	Pinta	13,69	2878,8	630
	Keski	14,04	2886,1	630
	Pohja	14,95	2836,7	620
6	Pinta	8,77	1732,5	520
	Keski	14,32	1785,9	500
	Pohja	95	981,3	330
7	Pinta	2	139,7	15,7
	Keski	3,94	136,8	16,4
	Pohja	99	7,2	2,3
8	Pinta	3,33	236,2	17,2
	Keski	6,58	226,6	17,9
	Pohja	75	33,9	3,8

7 Tulosten tarkastelu

7.1 Öljyn metalli- ja fosforipitoisuus

Mäntypikiöljyllä tehdyissä kokeissa metallipitoisuus näytteissä ei eroa merkittävästi näytteenottokorkeuden suhteen (taulukko 1). Koeastian kaikissa kohdissa on lähes yhtä paljon metalleja. Täten voidaan sanoa, että sähkökentällä ei ole vaikutusta mäntypikiöljyn puhdistuksessa. Voi myös olla, että epäpuhtaudet eivät ole siirtyneet veteen pesun aikana. Mäntypikiöljyssä on kuitenkin erittäin vähän metalleja käytettyyn voiteluöljyyn verrattuna.

Käytetyllä voiteluöljyllä (taulukko 2) tehdyissä kokeissa tulokset ovat hyvin samankaltaisia mäntypikiöljyllä tehtyihin kokeisiin verrattuna. Näytteissä on lähes sama metallipitoisuus näytteenottokorkeudesta riippumatta, joten todetaan myös, että sähköerotus tai pesu eli emulsion valmistus ei ole tuottanut toivottua tulosta. Toisen voiteluöljykokeen pohjanäytteen metallipitoisuutta ei saatu määritettyä, mutta vertaamalla tuloksia ensimmäiseen voiteluöljykokeeseen huomataan, että pinta- ja keskinäytteiden tulokset ovat hyvin samankaltaiset, joten on hyvin todennäköistä, että myös pohjanäytteiden tulokset on samankaltaiset.

Lisäaineilla tehdyissä kokeissa (taulukko 3) trendi jatkuu lähes samana sillä erotuksella, että usean kokeen pohjanäytteessä on äärimmäisen vähän metalleja. Etenkin mäntypikiöljyllä tehdyissä kokeissa, joihin lisättiin emulsionmurtoainetta tai sitruunahappoa, pohjanäytteen metallipitoisuus on erittäin alhainen pinta- ja keskinäytteeseen verrattuna. Käytetyllä voiteluöljyllä ei ole niin selviä eroja, sillä emulsionmurtoaineella tehdyn kokeen tulokset ovat jälleen todella lähellä toisiaan, mutta toisessa sitruunahapon kanssa tehdyssä kokeessa pohjanäytteen metallipitoisuuden ero muihin näytteisiin on suuri.

Öljyjen fosforipitoisuus on jäänyt korkeaksi kaikissa näytteissä. Vain näytteissä joissa vesipitoisuus on erittäin suuri, fosforipitoisuus on jäänyt selvästi pienemmäksi kuin näytteissä joissa vettä on vähän. Näyttää siltä, että öljyjen epäpuhtaudet eivät ole ”siirtyneet” vesipisaroihin emulsion muodostuksen aikana vaan ovat jääneet öljyjen sekaan. Tutkittavat öljyt ovat erittäin haasteellisia niiden viskositeetin, sekä hyvän sitomiskykynsä ansiosta. Tämän ja edellisen työn tulosten perusteella todetaan että koikeissa käytetty laitteisto ei toimi tämän tyyppiseen testatukseen.

7.2 Öljyn vesipitoisuus

Taulukosta 1 havaitaan, että mäntypikiöljyllä, suuremmalla 120 %:n sähkökentän teholla vettä on erottunut huomattavasti enemmän koeastian pohjalle kuin 100 %:n teholla. 120 %:n teholla on saatu aikaan maksimissaan kahdeksan kilovoltin jännite mikä on lähes kaksi kertaa suurempi 100 %:n teholla aikaansaatuun huippujännitteeseen. Tarvitaan kuitenkin lisää kokeita jotta asiasta voidaan olla täysin varmoja.

Taulukossa 2 esitetyissä käytetyn voiteluöljyn tuloksissa huomataan, kuinka veden määrä emulsiossa vaikuttaa veden erottumiseen. Ensimmäisessä kokeessa vettä lisättiin 10 m-% ja toisessa kokeessa 20 m-%. On selvästi nähtävissä, että ensimmäisessä kokeessa vettä ei ole erottunut pohjalle juuri lainkaan, mutta kokeessa johon lisättiin 20 m-% vettä on erottunut pohjalle lähes neljä kertaa enemmän. Veden määrä selittää myös jännitteen vaihtelun kokeiden välillä. Kokeessa, jossa on enemmän vettä, on pienempi jännite, sillä se johtaa paremmin sähköä.

Taulukon 3 lisäainekokeissa vettä on erottunut kolmessa kokeessa huomattavasti paremmin kuin kokeissa ilman sitruunahappoa tai emulsionmurtoainetta. Vain ensimmäisessä kokeessa, jossa käytetyn voiteluöljyn sekaan lisättiin emulsionmurtoainetta, vettä ei ole erottunut kovinkaan paljoa. Näyttää siltä, että sitruunahapon lisäys auttaa veden erottumiseen huomattavasti, sillä pohjanäyte on lähes pelkkää vettä molemmilla öljyillä, kun emulsioon on lisätty sitruunahappoa. Emulsionmurtoaineen vaikutuksesta ei voida olla varmoja, sillä käytetyllä voiteluaineella tehdyssä kokeessa pohjanäytteessä on vettä vain noin 15 m-%. Se on lähes saman verran kuin keski- ja pintanäytteessä. Tulokset emulsionmurtoaineen vaikutuksesta mäntypikiöljyyn ovat paremmat, sillä pohjanäytteessä on vettä 75 m-%.

Vaikka vettä saatiin erotetuksi joissakin kokeissa melko paljon, saatiin sitä erotettua enimmillään noin puolet lisätyn veden määrästä. Tämä ei vastaa työlle asetettuja tavoitteita. Tulos johtuu sekä öljyistä, että käytetystä laitteistosta, jolla ei enää tulevaisuudessa kannata tehdä kokeita. Tulee kehittää parempi, suuremman mittakaavan laitteen kaltainen laitteisto.

7.3 Jännitteen käyttäytyminen

Jännitteen käyttäytyminen sähköerotuskokeissa oli mielenkiintoinen ilmiö. Sähkökenttä käyttäytyi yleensä kahdella eri tavalla kokeesta riippuen. Tavallisesti sähkökentän jännite nousi alussa huippuarvoonsa, ja lähti tämän jälkeen laskemaan melko tasaisella nopeudella koko kokeen ajan. Toinen vaihtoehto oli, että jännite pysyi kokeen ajan suhteellisen tasaisena. Silmäänpistävää kuitenkin oli, miten erilaiseksi kokeiden välinen huippujännite jäi.

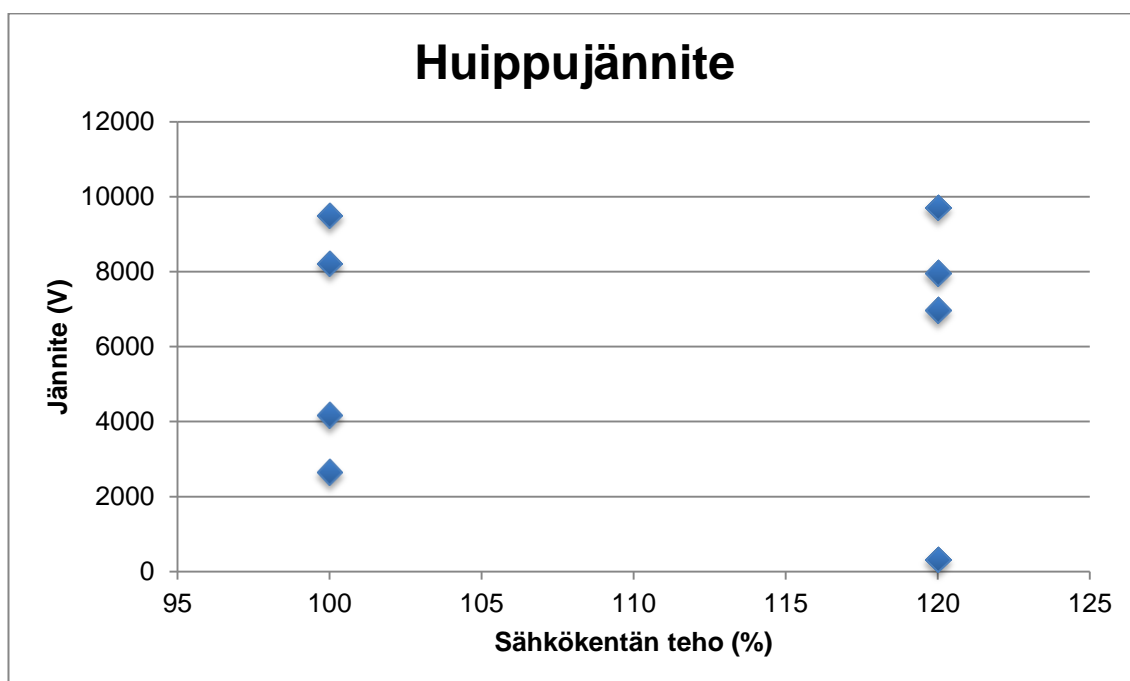
7.3.1 Mäntypikiöljy

Mäntypikiöljykokeiden väliset huippujännitteet vaihtelivat 0,3 - 9,7 kV:n välillä. Käytetty sähkökentän voimakkuus vaikuttaa huippujännitteen arvoon, mutta se ei selitä sitä, miksi joissain kokeissa pienemmällä sähkökentän voimakkuudella saatiin korkeampi huippujännite. Luultavasti vesi kanavoituu öljyn seassa sähkökentän vaikutuksesta, jolloin se johtaa paremmin sähköä, joka näkyy pienempänä jännitteenä. Myös läpilyönit vaikuttavat jännitteeseen, mutta niitä oli öljyn tummuuden takia erittäin vaikea nähdä. Läpilyönnejä mäntypikiöljyllä ei todennäköisesti kuitenkaan esiintynyt, sillä kokeiden jännitteen jäivät melko alhaisiksi. Taulukossa 4 nähdään mäntypikiöljykokeiden huippujännitteet, emulsioiden sekoitustiedot sekä sähkökentän voimakkuus.

Taulukko 4. Huippujännitteen vaihtelu mäntypikiöljykokeissa.

Sekoitusnopeus (rpm)	Veden määrä (m-% öljyn määrästä)	Sähkökentän teho (%)	Jännitteen vaihteluväli (kV)
6000	10	100	4,2-2,7
6000	10	120	8,0-2,9
8800	10	100	8,2-3,2
8800	10	120	7,0-2,6
6000	10	100	9,5-3,3
6000	10	120	9,7-3,1
6000	10	100	2,7-0,8
6000	20	120	0,3-0,2

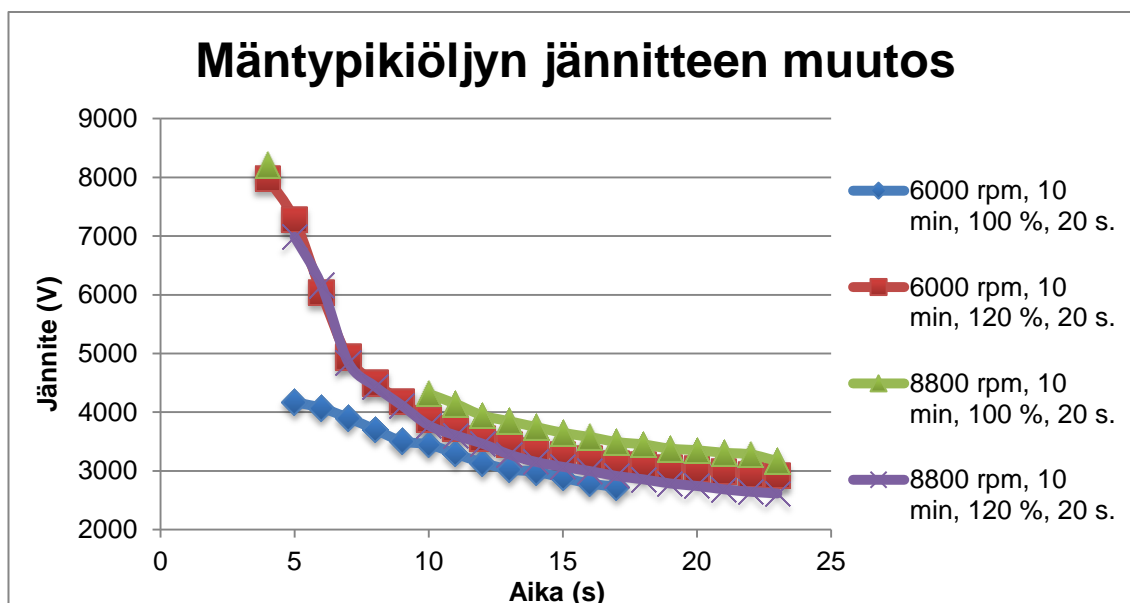
Kuvassa 22 on esitetty mäntypikiöljykokeiden huippujännitteet käytetyn sähkökentän voimakkuuden funktiona. Kuvasta voidaan todeta, että mäntypikiöljy käyttäytyy erittäin vaihtelevasti silloin, kun yksi parametri kolmesta muuttuu.



Kuva 22. Mäntypikiöljyn huippujännite tehon suhteen

Kuvassa 23 on esitetty mäntypikiöljyn jännitteen muutos ajan suhteen. Kuvassa on esitetty vain kokeet joissa koeaika on ollut 20 sekuntia. Kyseisissä kokeissa sähkökentän käyttäytyminen on hyvin samankaltaista. Jännitteen voimakkuudessa on kuitenkin melko suuria eroja. Kokeet ovat alkaneet ajan hetkellä 0, mutta tulokset alkavat ajan

hetkellä 4 tai 5 koejärjestelyistä johtuvan viiveen takia. Tämä aiheuttaa tuloksiin virheitä.



Kuva 23. Jännitteen muutos mäntypikiöljykokeissa. Koeaika 20 sekuntia.

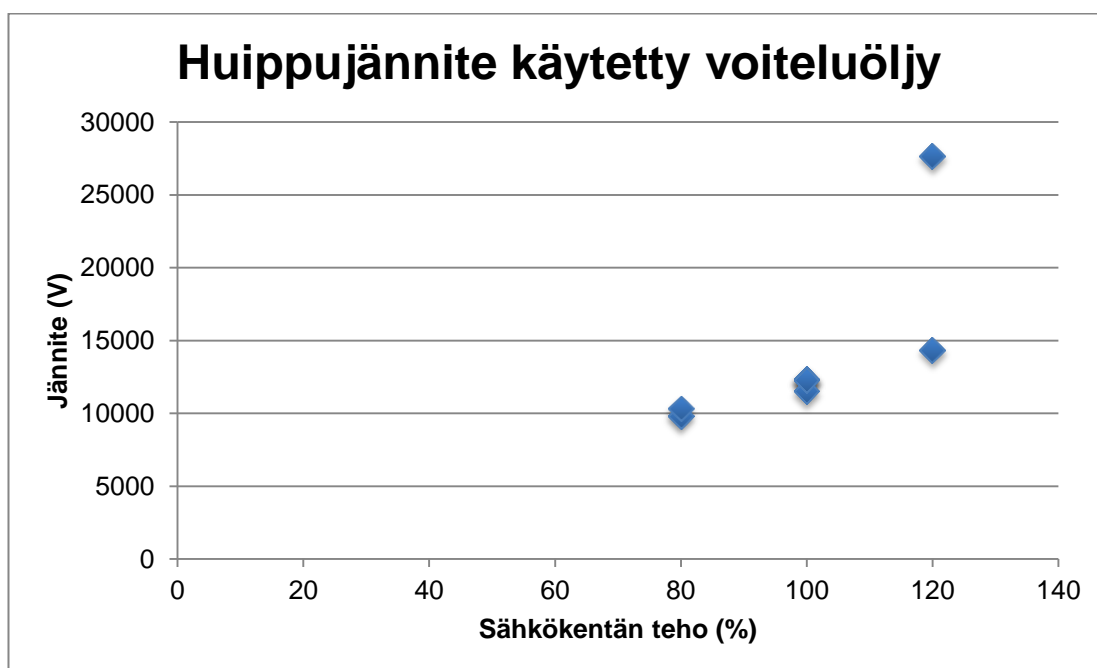
7.3.2 Käytetty voiteluöljy

Jännite käytetyllä voiteluöljyllä tehdyissä kokeissa käyttäytyi hyvin eri tavalla, kuin mäntypikiöljyllä tehdyissä kokeissa. Siinä missä mäntypikiöljyllä jännite laski huippuarvosta koko kokeen ajan, käytetyllä voiteluöljyllä jännite pysyi lähes samana tai heittelehti hieman. Jännitteet käytetyllä voiteluöljyllä olivat huomattavasti korkeampia mäntypikiöljyn jännitteisiin verrattuna. Kokeissa joissa käytettiin pientä tehoa (80 %), sekä vähän vettä (10 - 15 m-%), jännitteen heittäilyä tapahtui vähän. Suuremmilla jännitteillä ja vesimäärillä heittäilyä oli havaittavissa enemmän. Toistokokeiden vähäisen määrän vuoksi ei voida olla varmoja käyttäytykö jännite toistettaessa samalla tavalla. Keskipisteessä tehdyissä toistokokeissa on havaittavissa jonkin verran eroa toisiinsa nähden. Taulukossa 5 on esitetty käytetyllä voiteluöljyllä tehtyjen kokeiden ajoparametrit.

Taulukko 5. Huippujännitteen vaihtelu käytetyllä voiteluöljyllä

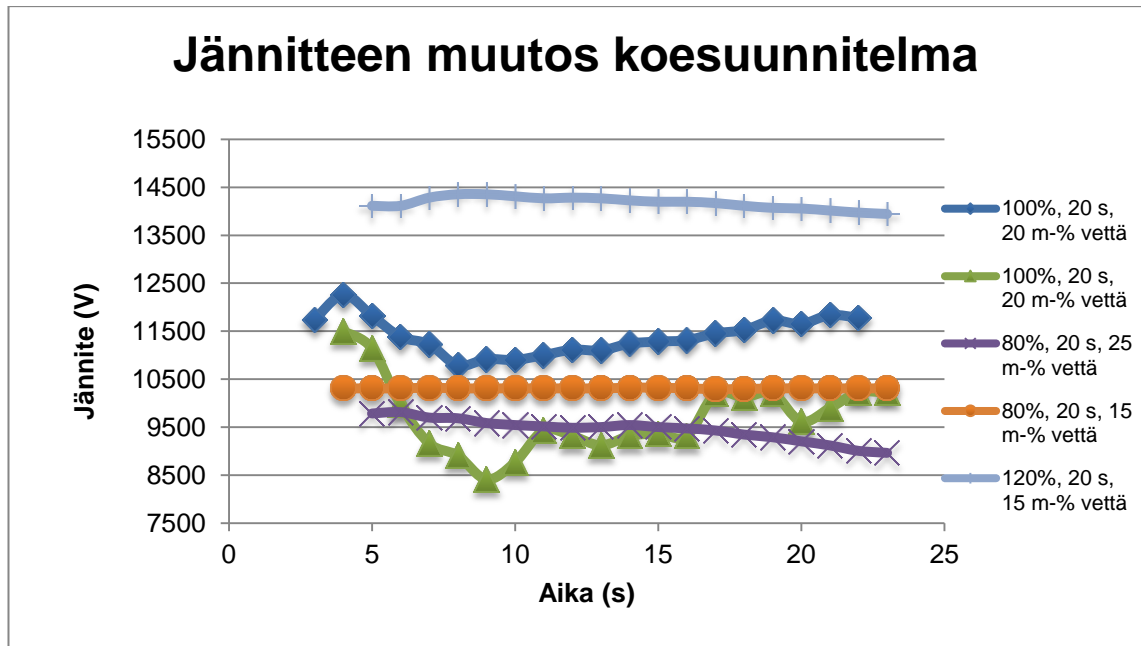
Sekoitusnopeus (rpm)	Veden määrä (m-% öljyn määrästä)	Sähkökentän teho (%)	Jännitteen vaihteluväli (kV)
4600	20	100	11,8-10,8
4600	10	100	12,4-12,1
4600	20	100	11,5-8,4
4600	25	80	9,8-9,0
4600	25	100	12,3-9,4
4600	25	120	27,7-2,7
4600	15	80	10,3-10,3
4600	15	120	14,4-14,0

Kuvassa 24 on esitetty huippujännitteen muutos sähkökentän tehon funktiona. Huomataan, että jännitteet ovat huomattavasti lähempänä toisiaan kuin mäntypikiöljyllä. Käytetty voiteluöljy käyttäytyy ennustettavammin kuin mäntypikiöljy.



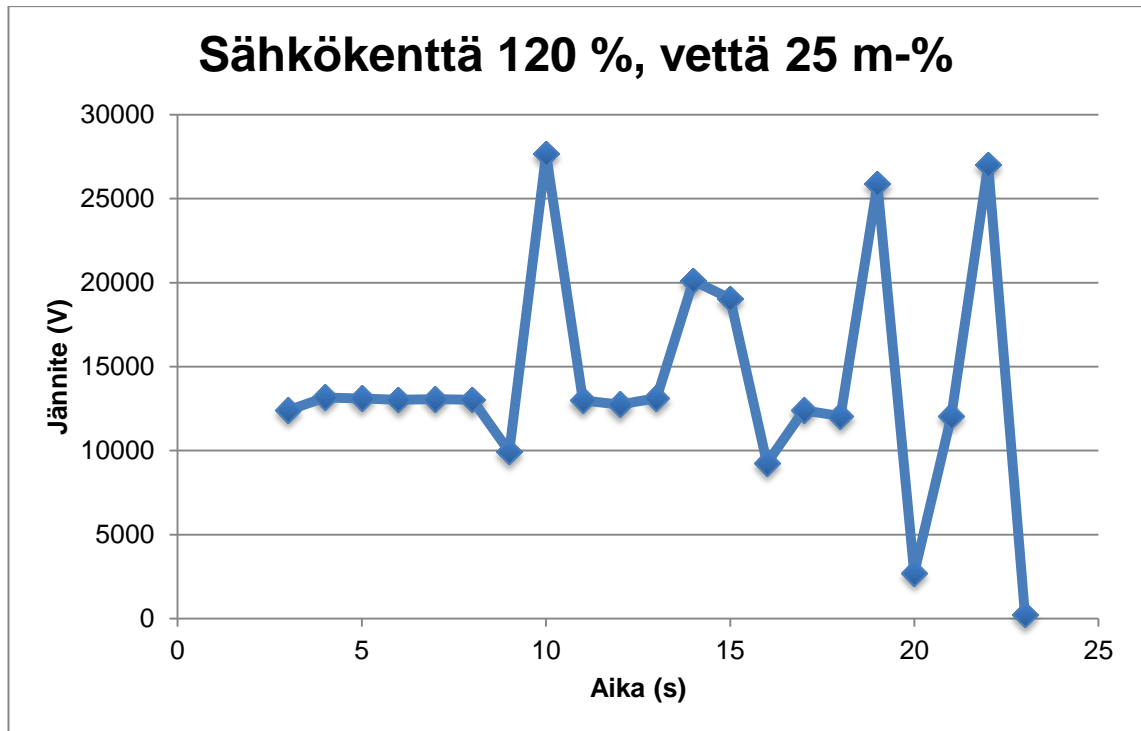
Kuva 24. Käytetyn voiteluöljyn huippujännite tehon suhteen.

Kuvassa 25 nähdään jännitteen käyttäytyminen käytetyllä voiteluöljyllä. Kuvassa on mukana kaikki koesuunnitelman kokeet yhtä lukuun ottamatta.



Kuva 25. Jännitteen muutos käytetyllä voiteluöljyllä. Koeaika 20 sekuntia. Sininen ja vihreä ovat toistokokeita.

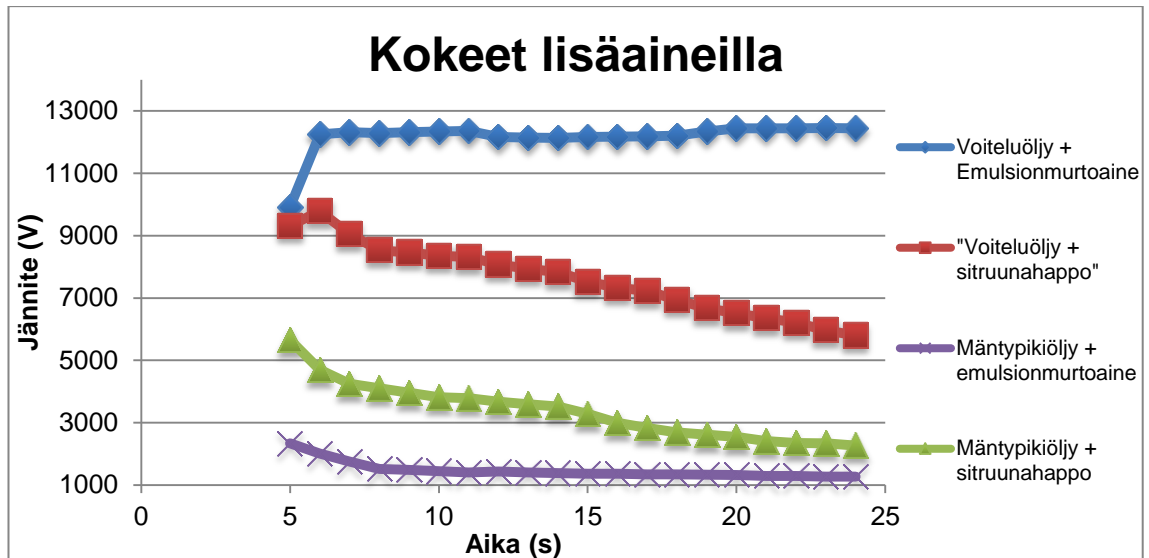
Kuten nähdään, jännite käyttäytyy käytetyn voiteluöljyn kanssa täysin toisella tavalla kuin mäntypikiöljyn. Jännite ei lähde laskuun vaan pysyy lähes tasaisena tai heittelehtii voimakkaasti kokeiden ajan. Kuvasta puuttuu yksi koesuunnitelman kokeista, sillä se ei ollut vertailukelpoinen muiden kokeiden kanssa. Kyseisessä kokeessa jännite heitteli erittäin rajusti, eikä jännitemittarin mitta-alue aina riittänyt mittaamaan jännitteen voimakkuutta. Kyseessä on koesuunnitelman huippukohta, jossa sekä sähkökentän voimakkuus, että veden määrä olivat maksimiarvoissa. Kuva 26 näyttää kyseisen kokeen käyttäytymisen.



Kuva 26. Jännitteen käyttäytyminen käytetyllä voiteluöljyllä (sähkökentän teho 120 %, vettä 25 m-%).

7.3.3 Kokeet lisäaineilla

Mäntypikiöljyllä sekä käytetyllä voiteluöljyllä suoritettiin lisäksi kokeita, joissa öljyn sekaan lisättiin sitruunahappoa tai emulsionmurtoainetta. Voiteluöljyllä tehdyt kokeet olivat mielenkiintoisia, sillä emulsionmurtoaineella tehdyssä kokeessa jännite pysyi kokeen ajan lähes vakiona, mutta sitruunahapolla tehdyssä kokeessa jännite laski melko tasaisesti. Tälle ilmiölle ei ole tarkkaa selitystä, eikä tuloksesta voida vetää tarkkoja johtopäätöksiä, koska ei ehditty suorittaa toistokokeita. Jännitteet olivat samaa suuruusluokkaa ilman lisäaineita tehtyjen kokeiden kanssa. Vastaavissa kokeissa mäntypikiöljyllä jännitteet pysyivät alhaisina verrattuina ilman lisäaineita tehtyihin kokeisiin. Jännite myös pysyi tasaisempina kokeiden ajan. Kuvassa 27 on esitetty jännitteen muutokset ajan suhteen.



Kuva 27. Kokeet mäntypikiöljyllä sekä käytetyllä voiteluöljyllä joihin lisätty emulsionmurtoainetta tai sitruunahappoa.

Neste oil käyttää laitteistossaan 11,2 - 20 kV:n jännitettä, joten erottumisen kannalta koelaitteiston huippujännitteet jäivät usein liian alhaisiksi erottumisen onnistumiseksi. Tämä on varmasti yksi syy miksi halutut tulokset mäntyöljyllä jäivät puuttumaan. Koelaitteiston mitattu maksimijännite oli 13,3 kV joka teoriassa on riittävä jännite. Kuitenkaan sen tuottama teho ei riittänyt luomaan riittävän suurta jännitettä käytetyn öljyn eristävästä ominaisuudesta johtuen.

8 Johtopäätökset

Työn aikana tehdyistä kokeista ja niistä saaduista tuloksista voidaan todeta, että veden erottaminen sähkökentän avulla ei onnistu tässä työssä käytetyllä laitteistolla. Asiaan vaikuttavat öljyjen sähköjohto-ominaisuudet, sekä koeastian ja erityisesti elektrodiverikon mittasuhteet. Koelaitteiston teho saattaa myös olla vaikuttava tekijä. Sähkökenttä kuitenkin vaikuttaa emulsioon, mutta ei voida tehdä suoria johtopäätöksiä miten tehokkaasti sähköerotus toimii verraten laskeutukseen vähäisten analyysien vuoksi.

Myös paineella ja lämpötilalla vaikuttaa olevan merkittävä rooli prosessin onnistumiseksi, sillä Neste Oilin suuren mittakaavan laitteistossa käytetään hyvin korkeaa lämpötilaa ja painetta. Tämän työn laitteistolla painetta ei saatu kasvatetuksi lainkaan, eikä lämpötilaakaan voitu kohottaa kovin korkeaksi veden suuren haihtumisen vuoksi.

Tutkimuksessa käytetyt öljyt ovat myös hyvin haastavia tutkittavia. Mäntypikiöljyn ominaispaino on erittäin lähellä veden ominaispainoa, mikä hankaloitti veden erottamista huomattavasti. Käytetyn voiteluöljyn haastavin puoli on sen sisältämät lisäaineet, jotka lisäävät öljyn kykyä sitoa vettä, vaikeuttaen veden erottamista. Metalleja öljyistä ei saatu erotetuksi käytännössä lainkaan.

Avoimeksi kysymykseksi jäi emulsion vaikutus sähköerotukseen. Sekoitusnopeudella ja veden määrällä on suuri merkitys emulsion stabiiliuteen. Tutkimuksen aikana selvisi, että olisi pitänyt käyttää enemmän aikaa öljyjen ominaisuuksien sekä emulsion valmistuksen tutkimiseen.

9 Yhteenveto

Insinööriyössä selvitettiin elektrostaattisen erotuksen vaikutusta emulsion murtamiseksi. Työhön kuuluu teoria- sekä kokeellinen osio. Teoriaosiossa tutkittiin työssä käytettyjen öljyjen ominaisuuksia, sekä tutustuttiin erilaisiin emulsioihin ja niiden ominaisuuksiin. Työ koostui suurelta osin empiirisestä tutkimuksesta, jossa tutkittiin emulsioiden muodostamista ja niiden stabiiliutta, sekä sähkökentän vaikutusta emulsion murtamiseksi. Työ oli erittäin mielenkiintoinen ja haastava projekti, jonka aikana selvisi, miten paljon aikaa ja työtunteja tutkimustyö vaatii.

Tutkimuksen kokeellinen vaihe kesti noin kaksi kuukautta, jonka aikana tutkittiin emulsioiden muodostamista tutkittavilla öljyillä, sekä suoritettiin sähköerotuskokeita. Emulsion muodostaminen osoittautui melko haastavaksi öljyjen tummuuden, sekä suuren viskositeetin vuoksi. Molemmilla öljyillä tuli suorittaa useita kokeita sopivan emulsion löytämiseksi, mikä vei melko paljon aikaa. Sähköerotuskokeet olivat helppoja ja nopeita suorittaa yksinkertaisen laitteiston ansiosta. Koesuunnitelman avulla luotiin taulukko tarvittavista kokeista, jotka tämän jälkeen toteutettiin. Myös sähköerotuskokeissa öljyn tumma väri häiritsi havaintojen tekemistä erittäin paljon. Työn aikana muodostui käsitys siitä, että käytössä ollut laitteisto ei ollut sähköerotuksen kannalta paras mahdollinen.

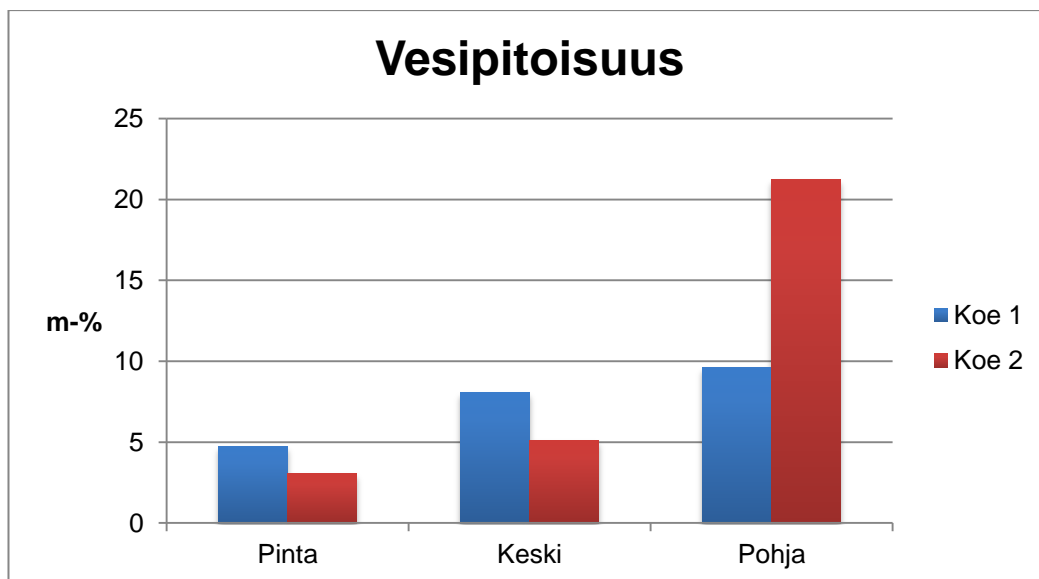
Sähköerotuksen jälkeen koeastiassa oleva emulsio siirrettiin lämpökaappiin laskeutumaan, jonka aikana otettiin kuvia. Tunnin laskeutuksen jälkeen emulsiosta otettiin kolme näytettä analysointea varten. Näytteet analysoitiin Neste Oilin Porvoon jalostamolla, josta tulokset lähetettiin sähköpostitse ja ne analysoitiin esitettävään muotoon.

Mahdollisissa jatkotutkimuksissa on otettava tarkemmin huomioon raaka-aineen ominaisuudet, sekä niiden mahdollinen vaihtelu. Sen lisäksi tulee miettiä miten parantaa emulsionvalmistusvaiheen menetelmiä. Olisi mahdollisesti parempi jos emulsio valmistettaisiin yhdessä isommassa erässä. Tällä tavalla prosessia saataisiin nopeutettua huomattavasti, eikä jo valmiiden emulsioiden tarvitsisi odottaa sekoitusastiassa pitkiä aikoja. Emulsion pisarakoon selvittäminen voisi myös auttaa, jolloin saataisiin selville minkä tyyppinen ja kuinka stabiili emulsio on saatu.

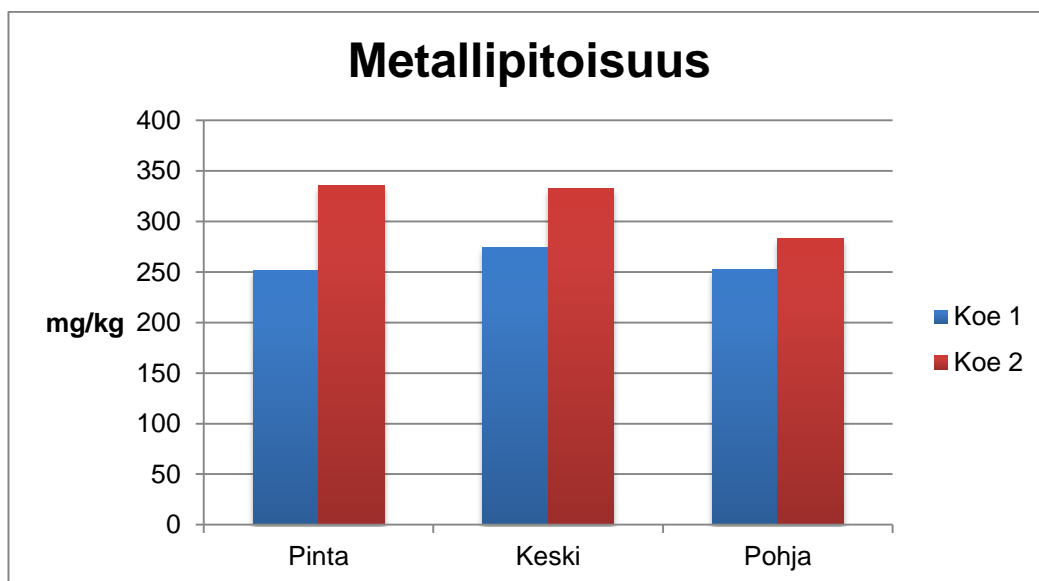
Sähköerotuksessa tulisi kiinnittää huomiota sähkökentän voimakkuuteen, sillä varsinkin mäntypikiöljyn kanssa sähkökentän jännite jäi matalaksi. Tulisi harkita tehokkaamman muuntajan käyttöä prosessissa. Käytettyjen koeastioiden tilalle tulisi hankkia astioita, jotka ovat standardikokoisia, jolloin erottuneen veden tilavuuden määrittäminen helpottuisi huomattavasti. Nykyiset IKEA:sta hankitut koeastiat ovat huonoja sillä ne eivät ole lainkaan standardikokoisia mikä tekee pohjalla olevan veden määrän määrittämisen lähes mahdottomaksi. Paineen ja lämpötilan merkitys erotukseen on todennäköisesti erittäin merkittävä, minkä vuoksi prosessilaitteistoa tulisi kehittää niin, että painetta ja lämpötilaa pystyttäisiin kontrolloimaan paremmin.

Lähteet

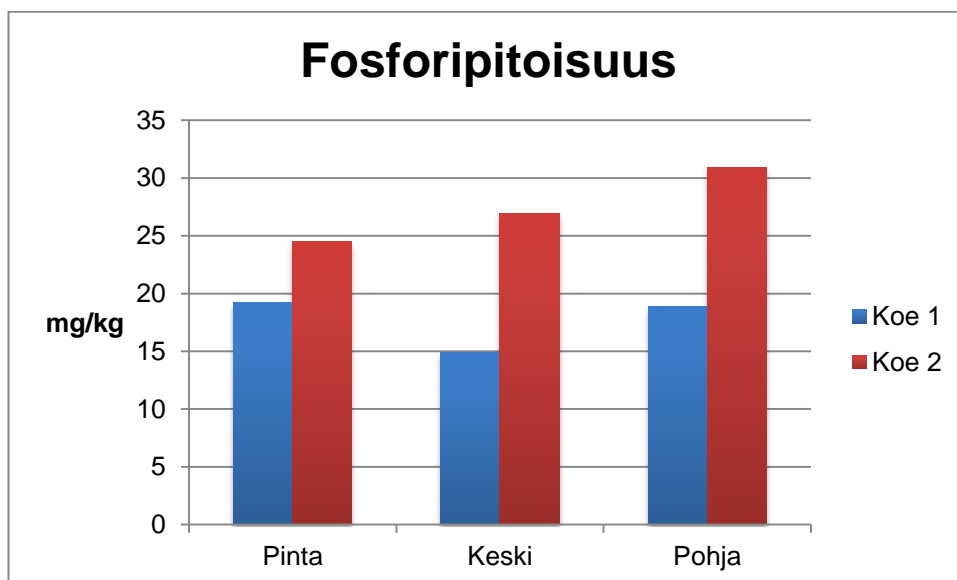
- 1 Keskinen, Kari., Nysten, Anja., Solantie, Juha. 2006. RT3 suolanpoiston käyttökäsikirja.
- 2 Hase, Anneli., Koppinen, Seija., Riistama, Kyösti., Vuori, Merja. 1998. Suomen kemianteollisuus. Helsinki: Chemas Oy
- 3 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2003. Vol 35, Emulsions. 6th Edition. Weinheim: Wiley-WCH
- 4 Testplan for tall oil and related substances. 2001. Verkkodokumentti. United States Environmental Protection Agency. <<http://www.epa.gov/hpv/pubs/summaries/tofars/c13056.pdf>> Luettu 9.01.2014
- 5 Composition of Tall Oil Pitch. 1978. Verkkodokumentti. Journal of the American Oil Chemists' Society. Volume 55, Issue 3. <<http://link.springer.com/article/10.1007/BF02669926#page-1>> Luettu 9.01.2014
- 6 Hästbacka, Kaj. 1992. Neste öljystä muoveihin. Espoo: Neste Oy.
- 7 Voiteluöljyt. 2013. Verkkodokumentti. Öljyalan Keskusliitto. <<http://www.oil.fi/fi/oljytuotteet/voiteluoljyt>> Luettu 30.10.2013.
- 8 Lehtonen, Pekka O., Jaarinen, Soili., Jansson, Kai., Pohjakallio, Maija., Repo, Raija. 2002. Laboratorioalan fysiikka ja fysikaalinen kemia. Vantaa: Opetushallitus.
- 9 Flynn, Daniel J. 2009. Third Edition. The Nalco water handbook. USA: The McGraw-Hill Companies.
- 10 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2003. Vol 11, Emulsions. 6th Edition. Weinheim: Wiley-WCH
- 11 Oil Emulsions. 2013. Verkkodokumentti. Petrowiki. <http://petrowiki.org/Oil_emulsions> Luettu 9.01.2014
- 12 Surfactants. 2012. Verkkodokumentti. Science learning. <<http://www.sciencelearn.org.nz/Science-Stories/Where-Land-Meets-Sea/Sci-Media/Images/Surfactants>> Luettu 9.01.2014.
- 13 McGraw-Hill Encyclopedia of Science & Technology. 1997. Emulsion. 8th Edition. USA: The McGraw-Hill companies
- 14 Demulsification of water-in-crude oil emulsions by a continuous electrostatic dehydrator. 2001. Verkkodokumentti. Separation science and technology. <<http://msfl.kaist.ac.kr/sub/paper/international/31.pdf>> Luettu 15.01.2014

Mäntypikiöljykokeiden vesi-, metalli- ja fosforipitoisuus

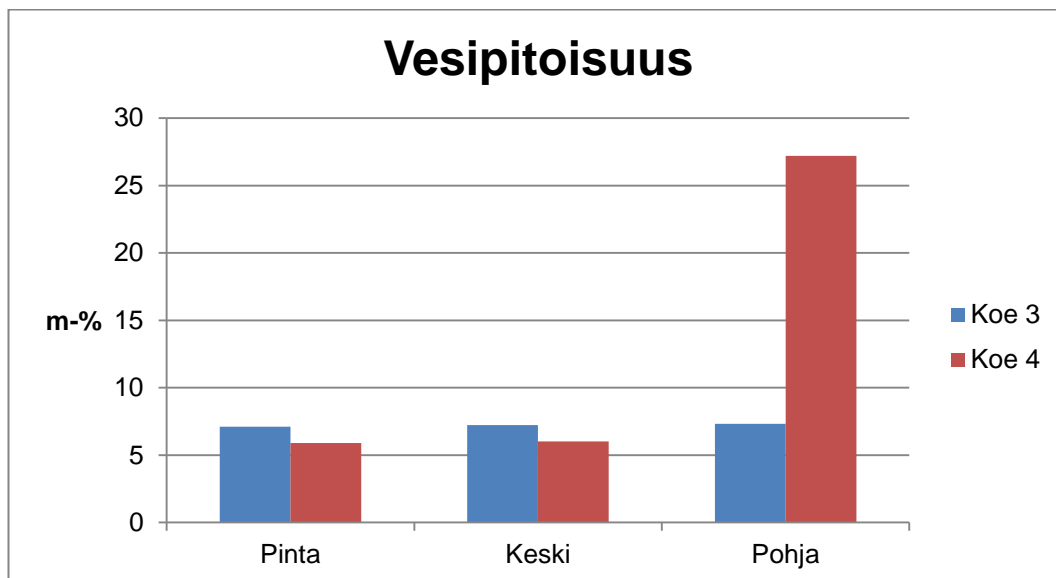
Kokeiden 1 ja 2 näytteiden vesipitoisuus.



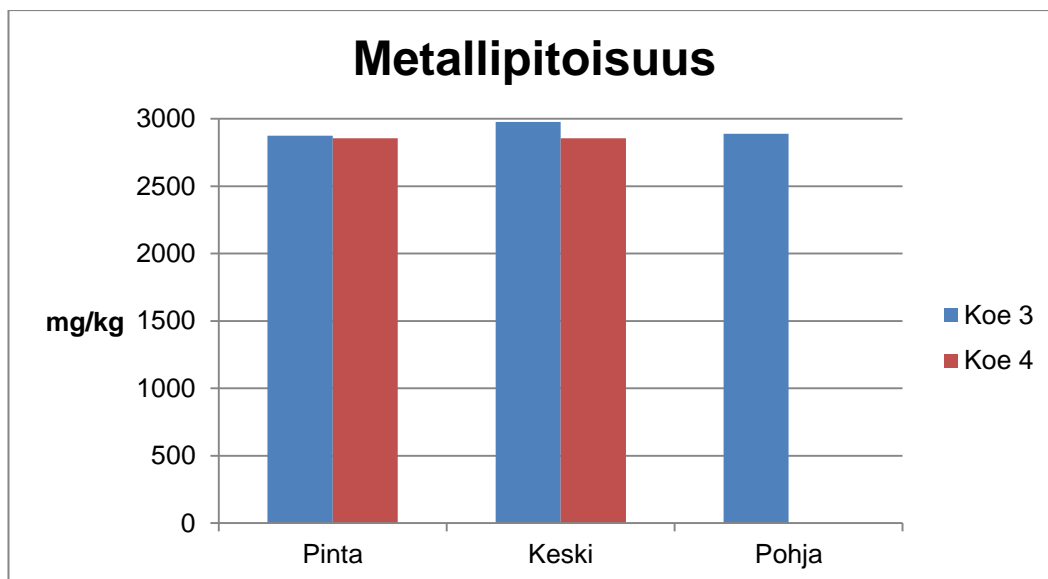
Kokeiden 1 ja 2 näytteiden metallipitoisuus.



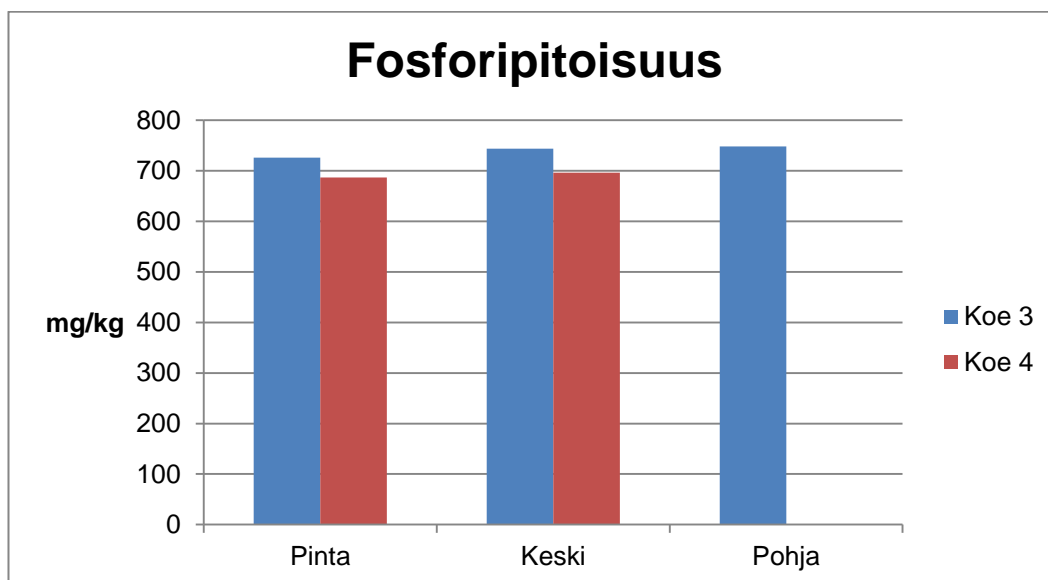
Kokeiden 1 ja 2 näytteiden fosforipitoisuus.

Käytetty voiteluöljykokeiden vesi-, metalli- ja fosforipitoisuudet

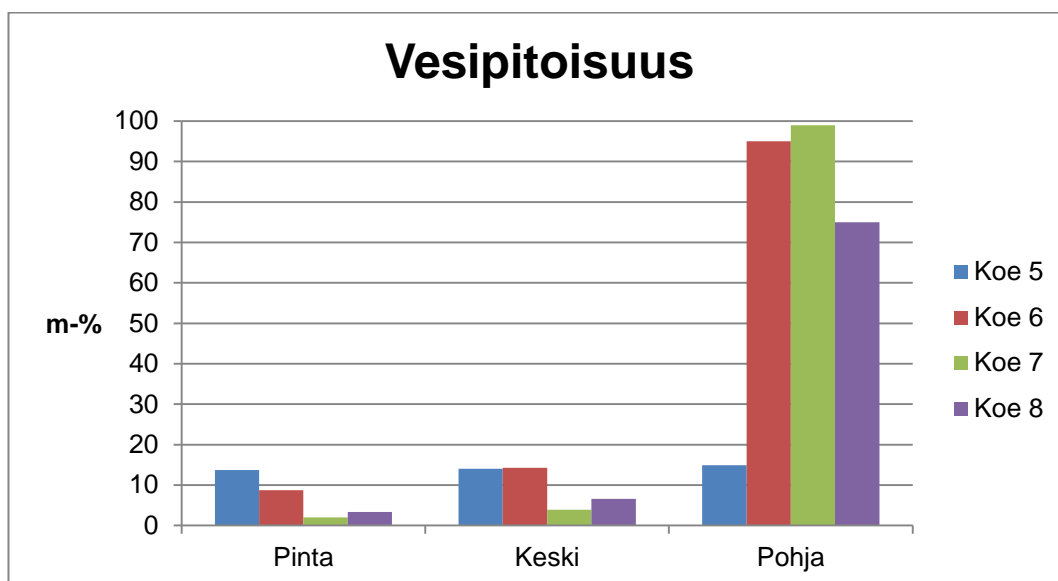
Kokeiden 3 ja 4 näytteiden vesipitoisuus.



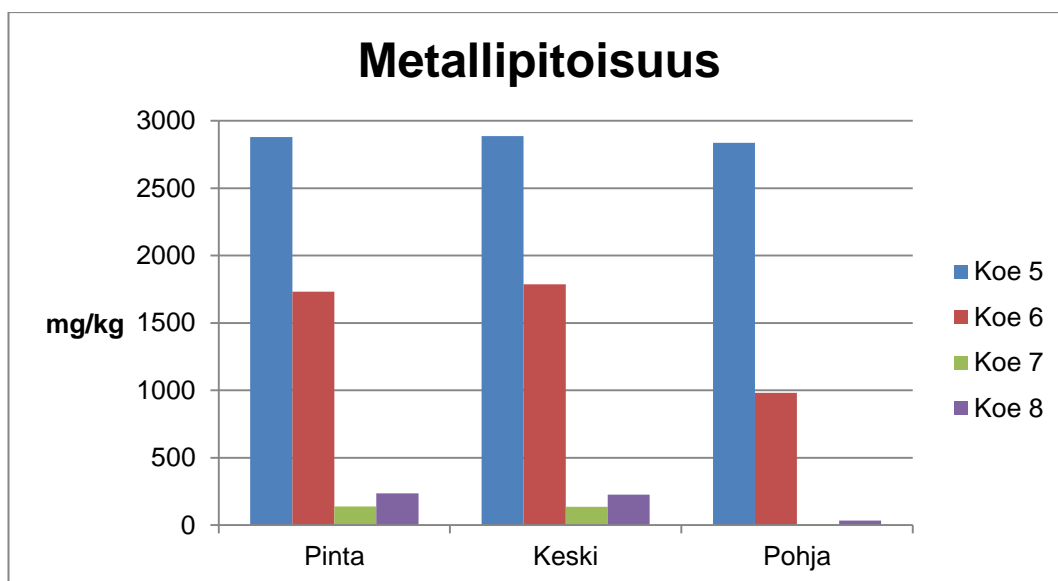
Kokeiden 3 ja 4 näytteiden metallipitoisuus.



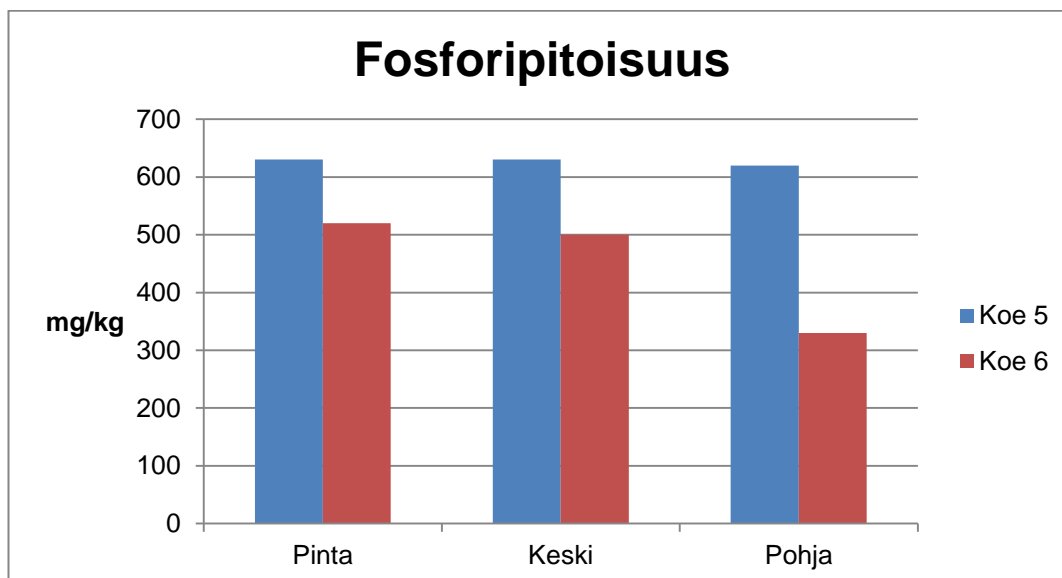
Kokeiden 3 ja 4 fosforipitoisuus.

Lisäainekokeiden vesi-, metalli- ja fosforipitoisuudet

Kokeiden 5,6,7 ja 8 näytteiden vesipitoisuudet.



Kokeiden 5,6,7 ja 8 näytteiden metallipitoisuudet.



Kokeiden 5 ja 6 näytteiden fosforipitoisuudet. Näytteiden 7 ja 8 fosforipitoisuuksia ei saatu.

Mäntypikiöljykokeiden tulokset

				03220301	03220302	03220303	03220304	03220305	03220306
				Mäntyöljypiki, S-koe 1, pinta	Mäntyöljypiki, S-koe 1, keski	Mäntyöljypiki, S-koe 1, pohja	Mäntyöljypiki, S-koe 2, pinta	Mäntyöljypiki, S-koe 2, keski	Mäntyöljypiki, S-koe 2, pohja
				Teknol	Teknol	Teknol	Teknol	Teknol	Teknol
				BIO LAB	BIO LAB	BIO LAB	BIO LAB	BIO LAB	BIO LAB
				PROS.TUOTE	PROS.TUOTE	PROS.TUOTE	PROS.TUOTE	PROS.TUOTE	PROS.TUOTE
				18.10.2013 0:00	18.10.2013 0:00	18.10.2013 0:00	18.10.2013 0:00	18.10.2013 0:00	18.10.2013 0:00
ASTMD6304-C	VESI KULOM	1	mg/kg	47110	80682	95942	30402	50964	212218
		2	mg/kg	47143	78875	93877	31726	51009	211721
		3	mg/kg	47077	82489	98006	29078	50918	212715
ASTMD6304-C	VESI KULOM	1	wt-%	4,71	8,07	9,59	3,04	5,1	21,22
ASTMD5185	LISÄ-MET-K	1	mg/kg	13,1	14,4	9,8	11,5	10,5	6,8
ASTMD5185	KULU-MET-AL	1	mg/kg	1,4	1,3	1,3	2,1	2,1	2,1
ASTMD5185	KULU-MET-AS	1	mg/kg	<2	<2	<2	<2	<2	<2
ASTMD5185	KULU-MET-CR	1	mg/kg	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
ASTMD5185	KULU-MET-CU	1	mg/kg	0,3	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1
ASTMD5185	KULU-MET-FE	1	mg/kg	28,6	28,3	30,8	69,9	74,5	70,9
ASTMD5185	KULU-MET-MO	1	mg/kg	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
ASTMD5185	KULU-MET-NA	1	mg/kg	74,5	104	81,3	114	102	64,4

ASTMD5185	KULU-MET-NI	1	mg/kg	0,7	0,5	<0,5	0,5	0,5	<0,5
ASTMD5185	KULU-MET-PB	1	mg/kg	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
ASTMD5185	KULU-MET-SI	1	mg/kg	111	110	111	118	122	117
ASTMD5185	KULU-MET-SN	1	mg/kg	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
ASTMD5185	KULU-MET-V	1	mg/kg	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4
ASTMD5185	LISÄ-MET-BA	1	mg/kg	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0,3
ASTMD5185	LISÄ-MET-CA	1	mg/kg	14,8	11,5	13,6	14,6	15,8	16,1
ASTMD5185	LISÄ-MET-MG	1	mg/kg	1,7	0,3	0,3	0,4	0,5	0,6
ASTMD5185	LISÄ-MET-P	1	mg/kg	19,2	14,9	18,9	24,5	26,9	30,9
ASTMD5185	LISÄ-MET-ZN	1	mg/kg	3,7	2,1	2,5	1,8	2,1	2
ASTMD5185	MANGAANI	1	mg/kg	1,2	1	1,1	1,6	1,8	1,8
LISÄTYÖ	VLK6_SIS	1	h	2	2	2	2	2	2

ICPVESI	ICP-CU	1	mg/l							<0,1
ICPVESI	ICP-FE	1	mg/l							0,1
ICPVESI	ICP-K	1	mg/l							1,5
ICPVESI	ICP-MG	1	mg/l							39,3
ICPVESI	ICP-MN	1	mg/l							0,2
ICPVESI	ICP-MO	1	mg/l							0,1
ICPVESI	ICP-NA	1	mg/l							9,7
ICPVESI	ICP-NI	1	mg/l							<0,1
ICPVESI	ICP-PB	1	mg/l							<0,1
ICPVESI	ICP-V	1	mg/l							<0,1
ICPVESI	ICP-ZN	1	mg/l							14,4
ICPVESI	ICP-SI	1	mg/l							0,4
ICPVESI	ICP-SN	1	mg/l							<0,5
ASTMD5185	KALIUM-ICP	1	mg/kg	4,4	4	3,9	4,8	4,4		
ASTMD5185	ALUMIINI-ICP	1	mg/kg	10	10,2	9,2	8,9	9,2		
ASTMD5185	ARSEENI-ICP	1	mg/kg	<2	<2	<2	<2	<2		
ASTMD5185	KROMI-ICP	1	mg/kg	1,7	1,8	1,6	1,6	1,6		
ASTMD5185	KUPARI-ICP	1	mg/kg	12,7	12,7	12,3	12,5	12,3		
ASTMD5185	RAUTA-ICP	1	mg/kg	61,4	62,2	56,7	56,7	57,2		
ASTMD5185	MOLYBDEENI-ICP	1	mg/kg	14	14	14	14	14		

ASTMD5185	NATRIUM-ICP	1	mg/kg	26,1	26,6	29,9	28,5	29		
ASTMD5185	NIKKELI-ICP	1	mg/kg	1,2	1,2	1,1	1	1,1		
ASTMD5185	LYIJY-ICP	1	mg/kg	9,8	9	8,2	8,3	8,2		
ASTMD5185	PII-ICP	1	mg/kg	18,1	18,1	17,4	16,7	16,8		
ASTMD5185	TINA-ICP	1	mg/kg	7,2	7,5	5,4	4,4	4,6		
ASTMD5185	VANADIINI-ICP	1	mg/kg	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3		
ASTMD5185	BARIUM-ICP	1	mg/kg	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7		
ASTMD5185	KALSIUM-ICP	1	mg/kg	1730	1810	1740	1720	1720		
ASTMD5185	MAGNESIUM-ICP	1	mg/kg	99,6	101	100	97,2	96,3		
ASTMD5185	FOSFORI-ICP	1	mg/kg	726	744	748	687	696		
ASTMD5185	SINKKI-ICP	1	mg/kg	876	895	887	879	878		
ASTMD5185	MANGAANI-ICP	1	mg/kg	2	2	1,9	1,8	1,8		

Lisäainekokeiden tulokset

			03258 900	03258 901	03258 902	03258 903	03258 904	03258 905	03258 906	03258 907	03258 908	03258 909	03258 910	03258 911	03258 912	03258 913	03258 914	
			Tek- nol	Tek- nol	Tek- nol	Tek- nol	Tek- nol	Tek- nol	Tek- nol	Tek- nol	Tek- nol	Tek- nol	Tek- nol	Tek- nol	Tek- nol	Tek- nol	Tek- nol	
			BIO LAB	BIO LAB	BIO LAB	BIO LAB	BIO LAB	BIO LAB	BIO LAB	BIO LAB	BIO LAB	BIO LAB	BIO LAB	BIO LAB	BIO LAB	BIO LAB	BIO LAB	
			PROS. TUO- TE	PROS. TUO- TE	PROS. TUO- TE	PROS. TUO- TE	PROS. TUO- TE	PROS. TUO- TE	PROS. TUO- TE	PROS. TUO- TE	PROS. TUO- TE	PROS. TUO- TE	PROS. TUO- TE	PROS. TUO- TE	PROS. TUO- TE	PROS. TUO- TE	PROS. TUO- TE	
			11.12. 2013 0:00	11.12. 2013 0:00	11.12. 2013 0:00	11.12. 2013 0:00	11.12. 2013 0:00	11.12. 2013 0:00	11.12. 2013 0:00	11.12. 2013 0:00	11.12. 2013 0:00	11.12. 2013 0:00	11.12. 2013 0:00	11.12. 2013 0:00	11.12. 2013 0:00	11.12. 2013 0:00	11.12. 2013 0:00	
			Lube oil, S- koe 17, öljyfaasi	Lube oil, S- koe 17, välifaasi	Lube oil, S- koe 17, pohja	Lube oil, koe 17, emul- siones- to, pinta	Lube oil, koe 17, emul- siones- to, keski	Lube oil, koe 17, emul- siones- to, pohja	Lube oil, S- koe 18, pinta	Lube oil, S- koe 18, keski	Lube oil, S- koe 18, pohja	Mänty- pikiöljy S-koe 20, pinta	Mänty- pikiöljy, S-koe 20, keski	Mänty- pikiöljy, S-koe 20, pohja	Mänty- pikiöljy, S-koe 21, pinta	Mänty- pikiöljy, S-koe 21, keski	Mänty- pikiöljy, S-koe 21, pohja	
				Näyte sisältää paljon vettä.	Näyte sisältää erittäin paljon vettä				Näyte sisältää paljon vettä.	Näyte sisältää erittäin paljon vettä.	Näyte sisältää erittäin paljon vettä.			Näyte sisältää erittäin paljon vettä.			Näyte sisältää erittäin paljon vettä.	
AST MD63 04-C	VESI KU- LOM	1	wt- %	13,92	16,47	32,5	13,69	14,04	14,95	8,77	14,32	95	2	3,94	99	3,33	6,58	75
AST MD51 85	KALI- UM- ICP	1	mg/ kg															
AST MD51 85	ALU- MIINI- ICP	1	mg/ kg	10,5	10	8	10	10	10	5	6	4,7	0,7	0,6	<0,3	1,3	1,3	0,3

AST MD51 85	AR-SEENI-ICP	1	mg/kg															
AST MD51 85	KRO-MI-ICP	1	mg/kg	1,7	1,8	1,4	1,8	1,8	1,8	1,7	1,8	1,5	0,3	0,3	<0,3	<0,3	0,3	<0,3
AST MD51 85	KU-PARI-ICP	1	mg/kg	12,8	12,4	9,1	12	12	11,7	12,7	12,1	8,4	0,8	0,3	<0,1	0,2	0,2	<0,1
AST MD51 85	RAU-TA-ICP	1	mg/kg	66,4	68	50,3	69	69	67,3	50,4	60,1	55,1	8,1	7,6	<0,1	30,9	31,2	4,2
AST MD51 85	MO-LYB-DEE-NI-ICP	1	mg/kg	14	14	11	14	14	13	11	12	8	0,6	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
AST MD51 85	NAT-RIUM-ICP	1	mg/kg	24,3	24,2	23,9	24	21,3	20,3	11	12,6	8	15,2	16,3	<1,0	82,7	73,2	3,8
AST MD51 85	NIK-KELI-ICP	1	mg/kg	1,1	1,1	0,7	1,1	1	1	0,8	0,9	0,5	0,5	<0,5	<0,5	0,5	<0,5	<0,5
AST MD51 85	LYIJY-ICP	1	mg/kg	8	7,4	4	7,1	7,3	6,9	6,4	5,9	3,5	0,8	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
AST MD51 85	PII-ICP	1	mg/kg	21	19,4	13,7	18	18	17	14,8	15,7	12,1	105	108	6,1	102	103	22,1
AST MD51 85	TINA-ICP	1	mg/kg	9	9	12	9	9	10	7	9	9	<1	<1	<1	<1	<1	<1
AST MD51 85	VANA-NA-DIINI-ICP	1	mg/kg	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0,9	0,4	<0,3	0,4	<0,3	<0,3

