

Bioenergiakeskuksen julkaisusarja
(BDC-Publications)
Nro 39



MAATILAYRITTÄJÄN RME-BIODIESELIN LAADUNHALLINTA

Antti Laitinen

Opinnäytetyö

Toukokuu 2008



**JYVÄSKYLÄN
AMMATTIKORKEAKOULU**

Luonnonvarainstituutti

| | | |
|---|--|--------------------------|
| Tekijä(t) LAITINEN, Antti | Julkaisun laji Opinnäytetyö | |
| | Sivumäärä 47 | Julkaisun kieli Suomi |
| | Luottamuksellisuus <input type="checkbox"/> Salainen _____ saakka | |
| Maatilyrittäjän RME-biodieselin laadunhallinta | | |
| Koulutusohjelma Maaseutuelinkeinojen koulutusohjelma | | |
| Työn ohjaaja(t) VESISENAHO, Tero | | |
| Toimeksiantaja(t) Bioenergiasektorin kehittäminen pohjoisessa Keski-Suomessa -projekti | | |
| Tiivistelmä <p>Huoli ilmastomuutoksesta on luonut tarpeen kehittää vaihtoehtoisia polttoaineratkaisuja korvaamaan fossiiliset polttoaineet hiilidioksidineutraaleilla vaihtoehdoilla sekä lämmityksessä että muussa energiakäytössä. YK:n toimesta alkanut kehitys on tuonut Suomellekin EU:n jäsenvaltiona veloitteen biopohjaisten polttonesteiden laajamittaiseen hyödyntämisen osana polttoainehuoltoa. Toistaiseksi liikenteen biopolttonesteitä on käytetty Suomessa hyvin vähän verrattuna moniin muihin maihin.</p> <p>Maatilyrittäjälle tilan omista raaka-aineista tuotetut biopolttonesteet tarjoavat mahdollisuuden tulla omavaraiseksi lämmityksen lisäksi myös työkoneiden ja ajoneuvojen polttoainehuollon suhteen. Maatilakokoluokassa edullisimmaksi ja varteenotettavimmaksi ratkaisuksi on noussut polttonesteen valmistus rypsiä tai rapsista puristetusta öljystä vaihtoesteröimällä se biodieseliksi.</p> <p>Opinnäytetyössä perehdyttiin rypsin ja rapsin viljelyyn, niistä saatavien siementen puristamiseen öljyksi sekä bioöljyn prosessoimiseen RME-biodieseliksi. Lisäksi selvitettiin nykyään voimassa olevat laatustandardit kaupalliselle biodieselille. Kerättyjen valmistuskokemuksien ja kirjallisen materiaalin pohjalta kehitettiin maanviljelijöille biodieselin valmistuksen laadunhallintaopasta. Tavoitteena oli luoda kattava tietopaketti biodieselin valmistajille. Opas jäi kuitenkin vajaaksi puuttuvien laboratoriokokeiden vuoksi.</p> <p>Opinnäytetyöprosessin aikana selvisi, että maatilyrittäjän ei kannata selvittää pienten biodiesel-erien laatua laboratoriokokeilla niiden korkeiden kustannusten vuoksi, minkä takia kaupallinen biodiesel-tuotanto on usein mahdotonta. Työssä esitelläänkin erilaisia maatilakokoluokan kenttäkokeita sekä menettelyjä, joilla maatilyrittäjä voi kotioloissa määrittää ja varmentaa biodieselin laatua, jotta se täyttää oman käytön vaatimukset. Opinnäytetyö luo tarpeen selvittää kenttäkokeiden luotettavuutta ja paikkansapitävyyttä verrattuna laboratoriokokeisiin.</p> | | |
| Avainsanat (asiasanat) RME-biodiesel, biodiesel, rypsi, rapsi, vaihtoesteröinti, EN 14214 | | |
| Muut tiedot | | |

| | | |
|--|--|---------------------|
| Author(s) LAITINEN, Antti | Type of Publication Bachelor's Thesis | |
| | Pages 47 | Language Finnish |
| | Confidential <input type="checkbox"/> Until _____ | |
| The Quality Control of Farmer's RME-biodiesel | | |
| Degree Programme Degree Programme in Agriculture and Rural Industries | | |
| Tutor(s) VESISENAHO, Tero | | |
| Assigned by "Development of a Bioenergy sector in Northern Central Finland" -project | | |
| <p>Abstract</p> <p>The concern about climate changes has created a need to develop alternative fuel solutions to substitute fossil fuels by alternative carbon dioxide neutral ones. This is done both in heating and in other types of energy usage. Developments initiated by the UN have brought obligations for Finland being an EU member state. There is a need in Finland to start a large-scale utilization of bio based liquid fuels as a part of the fuel supply. For the time being, Finland has used very little bio liquid fuels in comparison to other countries.</p> <p>The possibility to produce bio fuels from the own raw materials of the farms has offered a chance for farmers to become self-sufficient in terms of fuel supply. In addition to heating, this affects the fuel supply of farm machinery and vehicles. The cheapest and most respectable solution for farms has become to manufacture liquid fuel from oil compressed from turnip rapes or rapes. This process is done by transesterification and the end product is biodiesel.</p> <p>This thesis concentrates on the cultivation of turnip rapes and rapes and also on the process of turning them into RME-biodiesel. In addition, current biodiesel quality standards were defined. A quality control manual for farmers was produced according to written material and these studies. The goal was to create a sufficient guidebook for the manufacturers' of biodiesel.</p> <p>During the process it became evident that farmers should not try to resolve the quality of the biodiesel by laboratory tests. This is because of the high expenses of the tests and due to that, commercial biodiesel production is often impossible. Varieties of field trials suitable for farms are introduced in the thesis. With these field trials the farmers can determine and certify the quality of biodiesel at home. This is done certify that the biodiesel meets the limits set for private use. This thesis creates a need to establish the reliability and consistency of the field trials compared to the laboratory test.</p> | | |
| Key words RME-biodiesel, biodiesel, turnip rape, rape, transesterification, EN 14214 | | |
| Miscellaneous | | |

SISÄLTÖ

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | JOHDANTO | 3 |
| 2 | RME-BIODIESELIN RAAKA-AINE | 7 |
| 2.1 | Rypsi ja rapsi | 7 |
| 2.2 | Rypsin viljely | 8 |
| 2.2.1 | Muokkaus ja kylvö | 9 |
| 2.2.2 | Lannoitus | 10 |
| 2.2.3 | Kasvinsuojelu | 10 |
| 2.2.4 | Kasvitaudit | 11 |
| 2.2.5 | Tuholaiset | 16 |
| 2.2.6 | Puinti, kuivaus ja varastointi | 19 |
| 3 | BIODIESELIN VALMISTUS | 20 |
| 3.1 | Puristaminen | 20 |
| 3.2 | Esteröinti | 21 |
| 3.2.1 | Titraus | 22 |
| 3.2.2 | Esteröintiprosessi | 24 |
| 3.3 | Vesipesu, kuivaus ja suodatus | 26 |
| 3.4 | Varastointi ja käyttö | 27 |
| 4 | VOIMASSA OLEVAT STANDARDIT | 28 |
| 5 | BIODIESELIN LAATU | 30 |
| 5.1 | Laboratoriokoiden tulosten analysointi | 31 |
| 5.2 | Kenttäkokeiden tulosten analysointi | 34 |
| 5.2.1 | Viskositeetin mittaaminen kenttäolosuhteissa | 34 |
| 5.2.2 | Vesitesti | 37 |
| 5.2.3 | Metanolitesti | 38 |
| 6 | PÄÄTELMÄT | 39 |
| | LÄHTEET | 41 |
| | LIITTEET | 43 |

LIITTEET

| | |
|---|----|
| Liite 1. Green Fuels Fuelmeister 150LE biodieselprosessorin toiminta- ja käyttöohjeen mukainen titrausohje: | 43 |
| Liite 2. Tarjouspyyntö laboratorioskokeista | 44 |
| Liite 3. Laadunhallintapöytäkirja | 46 |

KUVIOT

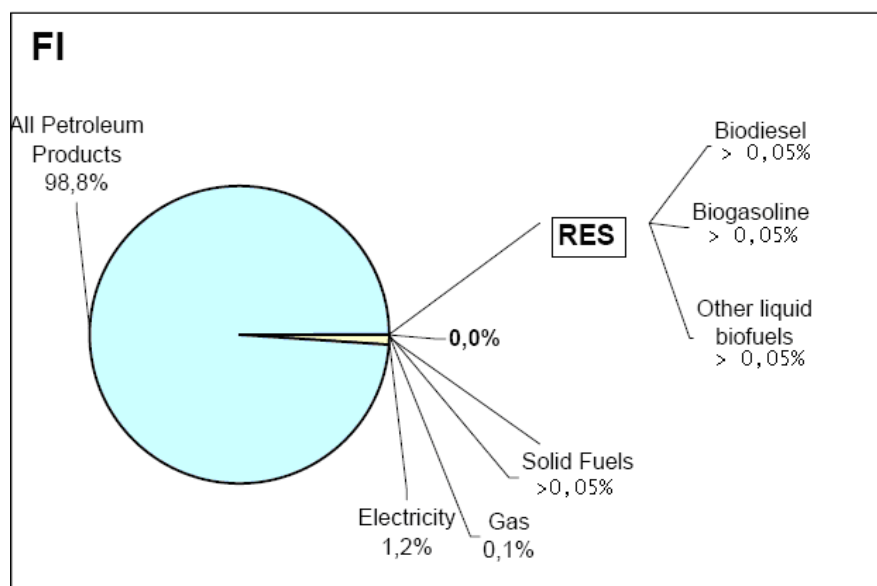
| | |
|---|----|
| KUVIO 1. Suomessa liikenteessä käytettävät energialähteet vuonna 2005 | 3 |
| KUVIO 2. 1 000 RME -biodieselkilon tuotantokavio | 7 |
| KUVIO 3. Rypsin kukinto | 8 |
| KUVIO 4. Möhöjuuren aiheuttamia äkämiä juuressa | 12 |
| KUVIO 5. Lehtihomeen vaivaamia lehtiä | 12 |
| KUVIO 6. Pahkahomeen rihmastopahkoja rypsin varren sisällä | 13 |
| KUVIO 7. Kalkkihometta rypsin taimessa | 14 |
| KUVIO 8. Harmaahometta rypsilä | 15 |
| KUVIO 9. Taimipoltteen runtelemaa rypsin taimia | 16 |
| KUVIO 10. Rapsikuoriainen rypsin kimpussa | 17 |
| KUVIO 11. Kirppa lehdellä..... | 17 |
| KUVIO 12. Peltolude | 18 |
| KUVIO 13. Rapsikärsäkäs rypsin kukinnolla | 19 |
| KUVIO 14. Lamellipuristinlaitteisto | 21 |
| KUVIO 15. Fuelmeister 150LE esteröintilaitteiston titrausvälineistö | 23 |
| KUVIO 16. Biodieseliä pinnalla ja glyserolia pohjalla | 25 |
| KUVIO 17. Käytössä oleva osittain omavalmisteinen Fuelmeister 150LE esteröintilaitteisto..... | 25 |
| KUVIO 18. Vesipesun jälkeen pesuvesi erottunut pohjalle ja biodiesel pinnalle | 26 |
| KUVIO 19. Ostwald-viskosimetri | 34 |

TAULUKOT

| | |
|---|----|
| TAULUKKO 1. EN 14214 standardin vaatimukset biodieselille | 28 |
| TAULUKKO 2. ASTM D6751 standardin vaatimukset biodieselille | 29 |
| TAULUKKO 3. Biodieselnäytteiden laboratoriotulokset..... | 32 |
| TAULUKKO 4. Viskositeetin kenttämittausten tulokset..... | 36 |

1 JOHDANTO

Global warming eli ilmaston lämpeneminen on termi johon törmää lähes päivittäin eri tiedotusvälineissä. Nyt on tiedostettu, että maapallon ilmastossa tapahtuvat muutokset ovat suurimmilta osin ihmisen aikaansaannoksia. Kehitys on saanut alkunsa jo teollistumisen alkuaikoina 1700-luvulla, mutta ihmisen vaikutus ilmakehään alettiin ottaa tosissaan vasta otsonikadon havaitsemisen aikoihin 1980-luvulla. Ensimmäiset askeleet ilmastonmuutoksen torjumiseksi otettiin 1980-luvun loppupuolella YK:n toimesta. Tuolloin järjestettiin YK:n ilmastopaneeli ja siitä sai alkunsa kehitys, jonka mukanaan tuomien muutospainoiden kanssa yhteiskuntamme painii tälläkin hetkellä. Nykyisin on tunnistettu monia erillisiä suuria saastuttajia ja yksi suuri kasvihuonekaasujen tuottaja on liikenne. Tämän vuoksi Euroopan unioni on asettanut liikenteessä biopolttoaineille 5,75 % käyttötavoitteen vuoteen 2010 mennessä. Siitä eteenpäin käyttömäärät nousisivat edelleen seuraavasti: vuonna 2020 10 % ja 2030 25 % (Renewable Energy Fact Sheet Finland 2008.).



KUVIO 1. Suomessa liikenteessä käytettävät energialähteet vuonna 2005 (Renewable Energy Fact Sheet Finland, 2008.)

Jokainen maatilallinen voi kantaa kortensa kekoon tässä haasteessa. Tämän mahdollistaa maatalan toiminnan kehittäminen kohti omavaraista polttoainehuoltoa. Nykyisin etenkin työkone polttoaineet tulevat tilan ulkopuolelta, mutta

maatilat voisivat olla omavaraisia dieselin suhteen. Ratkaisun tähän tarjoaa biodiesel. Biodiesel on kasvi- tai eläinperäisistä öljyistä ja rasvoista valmistettavaa polttoainetta. Maatiloilla pystytään valmistamaan ns. ensimmäisen sukupolven biodieseliä vaihtoesteröinti-menetelmällä. Tämä menetelmä on yksinkertainen ja kustannuksiltaan halvin tapa tuottaa hyvää ja laadukasta biodieseliä pienessä mittakaavassa.

Maatilan omavaraisuuden kannalta parhaita raaka-ainekasveja ovat rypsi ja rapsi. Näitä voi kasvattaa lähes koko Suomessa. Ne sopivat erinomaisesti vuoroviljelyyn, mutta tulee muistaa, että tautiriskin vuoksi viljelykierron tulisi olla vähintään neljä vuotta. Rapsi on näistä kasveista vaativampi lämmön suhteen ja sen viljely ei välttämättä vielä onnistu Keski-Suomen yläpuolella.

Rypsin ja rapsin viljely ei vaadi mitään erikoisia koneita ja laitteita, vaan normaalit kylvö- ja korjuukoneet soveltuvat vallan mainiosti. Öljyn puristaminen onnistuu yksinkertaisella puristimella. Näiden lisäksi maatilakokoluokan biodieselin tuottajassa tulee olla pientä keksijän vikaa, koska markkinoilla ei ole vielä montakaan esteröintilaitteistojen valmistajaa. Tämän vuoksi myynnissä olevat laitteistot ovat suhteellisen kalliita. Siitä johtuen monet tämän päivän pientuottajat ovatkin rakentaneet esteröintilaitteistonsa itse. Tällöin he säästävät huomattavasti rahaa, ja itse valmistettu laitteisto antaa mahdollisuuden kehittää valmistusprosessia helpommin ammattitaidon karttuessa.

Nykyisessä tukipolitiikassa on otettu huomioon myös kesantopeltojen hyödyntäminen energiantuotantoon. Niillä voi kasvattaa muihin tarkoituksiin kuin elintarvikkeiksi tai eläinten rehuiksi meneviä kasveja. Tämä ns. non-food viljely mahdollistaa tilan koko peltopinta-alan tehokkaan käytön, koska kesantopelloilla voi olla biodieseliksi puristettavaa rypsiä tai rapsia kierrossa.

Suomessa biodieselin pienvalmistajat kuuluvat yksinkertaistettuun valmisteverotusmenettelyyn. Tämä koskee niitä tuottajia, joiden tuotanto on alle 100 000 litraa vuodessa. Tällöin kaikki tuotettava biodiesel on käytettävä Suomessa lämmityksessä, kiinteissä dieselmootoreissa tai dieselmootorilla varustetuissa työkoneissa. (Nestemäisten polttoaineiden valmisteverolain (1472/1994) ja sähkön ja eräiden polttoaineiden valmisteverolain (1260/1996) lakimuutokset

2008.) Maatiloilla tuotettavan biodieselin tavoite määrät eivät näy suoranaisesti EU:n asettamassa biopolttoaineiden käyttömäärässä, mutta se alentaa kuitenkin normaalin dieselin kulutusta, joka taas näkyy kokonaiskulutuksessa.

Suomessa biodieselistä joudutaan maksamaan valmisteveroa vuoden 2008 alusta alkaen 39,02 snt/litra. Valmisteveron saa kuitenkin anottua takaisin jos sen määrä ylittää 330 euroa ja biodiesel on käytetty verottomaan tarkoitukseen. (1305/2007 2007.) Nestemäisten polttoaineiden valmisteverolaissa biodieselillä tarkoitetaan lämmityksessä, kiinteästi asennetuissa dieselmootoreissa sekä dieselmootorilla varustetuissa työkoneissa käytettäväksi tarkoitettua polttoainetta, joka on valmistettu biomassasta. Tämä laki biodieselin valmisteveron huojennuksesta vaatii vielä kuitenkin EU:n hyväksynnän ja se tulee voimaan hyväksyntää seuraavan kuukauden alusta. (Nestemäisten polttoaineiden valmisteverolain (1472/1994) ja sähkön ja eräiden polttoaineiden valmisteverolain (1260/1996) lakimuutokset 2007.)

Maatiloilla tuotettavan biodieselin käyttömahdollisuuksiin vaikuttavat myös koneiden ja laitteiden valmistajat. Vielä nykyisinkin on laitevalmistajia, joiden moottoreissa ei saa käyttää biopolttoaineita takuun menettämisen uhalla. Useimmat valmistajat ovat kuitenkin antaneet käyttörajoja esim. RME-biodieselille¹. RME biodiesel valittiin käsiteltäväksi muodoksi, koska se on monien laitevalmistajien hyväksymä polttoaine. Laitevalmistajat vaativat kuitenkin, että käytettävä RME-biodiesel täyttää joko eurooppalaisen EN 14214 standardin tai amerikkalaisen ASTM D 6751 standardin. Näistä syistä onkin herännyt kiinnostusta selvittää maatiloilla tuotettavan biodieselin laatua ja etenkin sitä onko maatilakokoluokassa mahdollista täyttää kyseiset vaatimukset.

Biodieselin valmistus maatiloilla on uusi ilmiö. Valmistusmenetelmistä ei vielä ole paljon käytännön ohjeistusta ja tuotettavan biodieselin laatu on myös usein arvoitus. Tämän lisäksi aiheesta tehdyt tutkimukset ovat ns. tutkijakieltä, jota aiheeseen perin pohjin syventymättömän on vaikea tulkita. Tällä hetkellä myös biodieselin laadunmääritys on tullut ongelmaksi, koska laboratoriokoheet

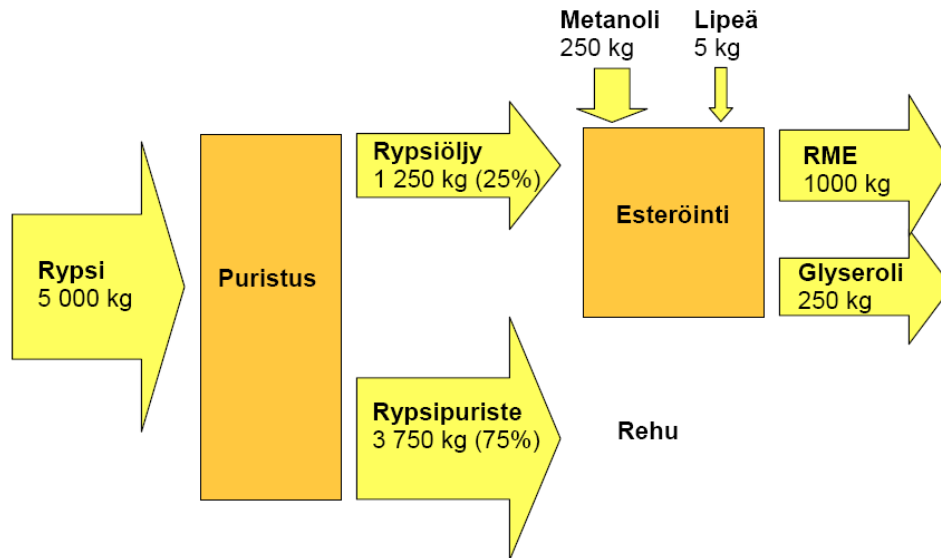
¹ RME lyhenne tulee sanoista rapsi, metyyli, esteri, eli esteröity rypsi- tai rapsiöljy

ovat kalliita ja kotikonstia maatilalla tapahtuvaan laadunvalvontaan ei ole vielä kehitetty.

Opinnäytetyön tavoitteena on perehtyä maatilayrittäjän biodieselin valmistukseen sekä sen laadunhallintaan. Työssäni pyrin määrittelemään biodieselin valmistuksen kriittisimmät kohdat ja luomaan laadunhallintaoppaan maatilakokoluokan tuottajalle. Tarkoitukseni on lähestyä aihetta maallikon näkökulmasta ja kerätä tietoa nykyisistä viljely- ja valmistusmenetelmistä sekä esitellä uusia laadunmäärittämenetelmiä.

Opinnäytetyö on kohdennettu panostyypisten laitteistojen laadunhallinnan tarkasteluun. Kyseiset laitteistot ovat yleisimmin käytettyjä maatilakokoluokan tuotannossa. Panoslaitteistolla on myös helpointa päästä aina samaan lopputulokseen, kunhan vain valmistusprosessi toistetaan joka kerta samalla tavalla. Panoslaitteistoa käytettäessä valmistuksessa tulee välivaiheita, jolloin on mahdollista tarkastella tuotteen sen hetkistä laatua ja verrata sitä edellisiin tuotantoeeriin. Tällöin mahdolliset kömmähdykset voidaan havaita jo ajoissa ja yrittää korjata tilanne tai huonommassa tapauksessa voidaan joutua keskeyttämään koko valmistusprosessi.

Tässä työssä ei tulla ottamaan kantaa tuotannon taloudellisiin näkökulmiin, koska ne vaihtelevat suuresti jo sen mukaan millä alueella tuotantoa aiotaan harjoittaa. Myöskään sivutuotevirtojen jatkokäyttöä en aio käsitellä suuremmissa mittakaavassa. Kuten kuviosta 2 näkee, niin biodieseltuotannon sivutuotteet ovat tärkeä osa. Sivutuotteina syntyy rypsipuristetta n. 75 % puristettavasta siemenmäärästä ja glyserolia n. 20 % esteröitävästä öljyn määrästä (Vihma, Aro-Heinilä & Sinkkonen 2006, 10).



KUVIO 2. 1 000 RME -biodiesekilon tuotantokavio
(Vihma ym. 2006, 10)

Työn tilaajana on Jyväskylän ammattikorkeakoulun Luonnonvarainstituutin hallinnoima hanke nimeltään Bioenergiasektorin kehittäminen pohjoisessa Keski-Suomessa. Hankkeen projektipäällikkö on Tapani Sauranen. Ohjaavana opettajana toimi yliopettaja Tero Vesisenaho. Kenttäkokeiden tekoon osallistuivat opinnäytetyön tekijän lisäksi Napon Cholvanich ja Hannu Vilkkilä.

2 RME-BIODIESELIN RAAKA-AINE

2.1 Rypsi ja rapsi

Rypsi (*Brassica rapa*) ja rapsi (*Brassica napus*) ovat ristikukkaisia öljykasveja. Suomen ilmasto-oloissa rypsin siemensato on n. 1 600–1 800 kg/ha. Rapsilla sato on yleensä suurempi (Finfood oppimateriaali 2008). Siemenet sisältävät öljyä n. 40 % ja valkuaisista n. 20 %. Puristamalla siemenistä saadaan öljyä noin 30 %. Loppu öljy jää puristeseen, joka on hyvää valkuaisrehua etenkin märehitijöille. (Hyytiäinen, Hedman-Partanen & Hiltunen 1995, 115–122.)



KUVIO 3. Rypsin kukinto
(Finfood oppimateriaali 2008.)

Rypsin ja rapsin paras tuntomerkki kukkima-aikaan ovat keltaiset kukinnot (kuvio 3). Kasvusto on alle metrin korkuista. Siemenet muodostuvat liduiksi kutsuttuihin siemenkotiin ja ovat kypsinä tummanruskeita.

2.2 Rypsin viljely

Suomessa viljellään kevätrypsiä, joka menestyy kolmanteen viljelyvyöhykkeeseen asti. Rypsin viljelyalue kattaa siis koko Etelä- ja Keski-Suomen sekä Pohjanmaan rannikkoalueen Ouluun asti. Viljelyalueen koko on 50 000–80 000 hehtaaria (Vihma ym. 2006, 14). Viljelyä eniten rajoittaa kasvin pitkä kasvuaika joka on n. 105 päivää. Rapsin viljely on Suomessa rypsiä vähäisempää, koska sen kasvuaika on n. 10 päivää pitempi kuin rypsin. (Tulisalo 2008.) Rypsiä ja rapsia viljeltäessä tulee ottaa huomioon viljelykierto. Kierto tulee olla vähintään neljä vuotta. Tällöin estetään tehokkaasti kasvilla esiintyviä tauteja ja tuhohyönteisiä.

Rypsi ja rapsi soveltuvat lähes kaikille maalajeille. Parhaita kasvupaikkoja ovat keväällä nopeasti lämpenevät alueet. Maalajeista soveltuvimpia ovat hietta- ja hietamultamaat sekä hieta- ja aitosavet. Heikoimmin soveltuvia ovat helposti poutivat hiesu- ja hiesusavet. (Tulisalo 2008.)

2.2.1 Muokkaus ja kylvö

Rypsin ja rapsin viljelyssä maan muokkaus ja kylvö ovat samankaltaisia. Hyvän kylvöalustan valmistaminen öljykasveille on vaativampaa kuin viljoille. Tävoitteena muokkauksessa on luoda siemenen ympärille hieno maakerros ja pellon pintaan karkea, kuorettumista ehkäisevä kerros. Perinteisesti rypsin ja rapsin kylvöalustan valmistaminen aloitetaan tasaisella syyskynnöllä. Keväällä pelto äestetään sillä äestys nopeuttaa maanpinnan kuivumista ja tasoittaa pellon. Muokkauksella pyritään luomaan edellytykset tasaiselle ja nopealle taimettumiselle. Öljykasvien viljelyssä voidaan käyttää myös suorakylvöä. Tällöin kuitenkin pellon rikkakasvitilanne tulee olla hallinnassa. Ongelmia suorakylvössä saattavat aiheuttaa rypsin ja rapsin matalat kylvösyvyydet sekä lannoitteiden sijoittaminen samaan kylvöriiviin. Tämä voi aiheuttaa polttovioituksia taimiin. Näiden syiden takia on järkevää lisätä käytettyä siemenmäärää. (Tulisalo 2008.)

Rypsiä kylvetään 1–2 cm:n syvyyteen, 6–10 kg/ha, vähintään +6 asteiseen maahan (Sopimusviljojen ja öljykasvien viljelyohjeet 2007, 14). Rapsin kylvömäärä hehtaaria kohden on 8–12 kiloa. Kylvöajankohdan määrittää maan kosteus ja lämpötila. +10 – +15 asteen lämpötilassa siemenet itävät nopeasti ja tasaisesti. Tällöin sirkkataimien kuuluisi nousta 3–5 päivässä, kun taas kylmemmässä taimettuminen voi kestää jopa pari viikkoa. Rapsi taimettuu yleensä noin vuorokauden hitaammin kuin rypsi. Rypsisadon onnistumisen kannalta, siemenet olisi kylvettävä toukokuun loppuun mennessä. Rapsi taas tulee kylvää niin aikaisin kun mahdollista pidemmän kasvuajan takia. Kylvötiheyden tulisi olla rypsilä n. 300 ja rapsilla n. 200 itävää siementä/m². (Hyytiäinen ym. 1995, 116.)

Rypsin ja rapsin viljelyssä tulee ottaa huomioon maan sääolosuhdevaihtelut. Heti kylvön jälkeen tulevat sateet voivat kuorettaa, jolloin rypsin hennot taimet eivät läpäise pintakerrosta ja taimettuminen estyy. Jos näin pääsee käymään, tulisi pellon pinta rikkoa esimerkiksi kevyesti jyräämällä.

Maaperän pH:n tulisi olla eloperäisillä mailla 5,5 ja kivennäismailla vähintään 6, mieluiten 6,5. Liika happamuus aiheuttaa ongelmia fosforin saannille, koska happamassa maassa fosfori sitoutuu vaikealiukoiseen muotoon. Jos taas

maaperä on liian emäksinen, rypsilille ja rapsilla on ongelmia hivenravinteiden, kuten boorin ja mangaanin, hyödyntämisessä. (Tulisalo 2008.)

2.2.2 Lannoitus

Öljykasvit vaativat lähes samat määrät pääravinteita, typpeä, fosforia ja kaliumia, kuin viljat. Tärkeitä ovat myös magnesium ja rikki. Kunnan öljysato edellyttää typpeä savimailla 120 kg/ha ja hietamailla 100 kg/ha. (Sopimusviljojen ja öljykasvien viljelyohjeet 2007, 14). Tulisalon (2008) mukaan lähtökohtana lannoituksen suunnittelussa ovat pellon viljavuusluvut.

Hivenravinteita rypsi vaatii viljoja enemmän. Etenkin rikki ja boori ovat välttämättömiä hyvälle kasvulle. Jos pyritään 2 000 kilon satoon, tarvitsee rypsi rikkiä n. 23 kg/ha. Rikin puutos näkyy pienenevänä siemensatona ja kasvin värin vaalenemisena. Boorin puutos aiheuttaa siementen kehityksen häiriintymistä. Boorilannoituksen tulee aina perustua viljavuustutkimukseen, koska liiallinen boorin määrä maassa on myrkyllistä kasveille. Useimmiten boorilannoituksen tarve on hyvin pieni, alle kilo hehtaarille. (Hyytiäinen ym. 1995, 117.)

Jos rypsikasvustossa havaitaan ravinnepuutteita, voidaan niitä korjata nopeasti vaikuttavan lehtilannoituksen avulla. Lehtilannoitus on halpa ja yksinkertainen tapa lisätä satoa. Lannoitus voidaan suorittaa samanaikaisesti esimerkiksi osana kasvinsuojeluruiskutusta. (Tulisalo 2008.)

2.2.3 Kasvinsuojelu

Hyvän siemensadon perustana on puhdas kasvusto. Rikkakasvit kilpailevat elintilasta, valosta, vedestä ja ravinteista viljelykasvien kanssa. Ne pienentävät sadon määrää ja etenkin sen laatua. Myös puinti ja sen ajoitus vaikeutuu, koska tuleentuminen ei ole tasaista ja puimurin säädöt on vaikea saada kohdalleen. Pahimpia siemenrikkakasveja ovat jauhosavikka, pillikkeet, peltomattara ja pihatähtimö.

Paras keino torjua siemenrikkakasveja on oikea viljelykierto. Siemenrikkakasvien torjunta onnistuu myös kemiallisilla torjunta-aineilla, jotka levitetään peltoon ennen kylvöä tai taimettumista. Muita huomioon otettavia rikkakasveja ovat juolavehna, hukkakaura, valvatti, ohdake ja rusokki. Myös näiden torjunta

hoidetaan kemiallisilla torjunta-aineilla, joko syksyisin ennen kyntöä tapahtuvalla glyfosaattikäsittelyllä tai kasvukauden aikana tapahtuvalla ruiskutuksella. (Tulisalo 2008.)

2.2.4 Kasvitaudit

Möhöjuuri

Ristikukkaisten kasvien vaarallisin kasvitauti on möhöjuuri. Möhöjuuri on maa-levitteinen tauti ja sen itiöt säilyvät maassa elinkykyisinä jopa yli 10 vuotta. Sen vuoksi alueilla, joilla ei ole tavattu möhöjuurta tulisi rypsiä viljellä vain joka viides vuosi. (Rypsin ja rapsin tasapainoinen kasvinsuojelu 2005, 4–7). Tämän vuoksi tilan peltoalasta voi olla rypsillä tai rapsilla vain 20–25 prosenttia kerrallaan.

Möhöjuuri on sienitauti, joka aiheuttaa äkämiä kasvin pää- tai sivujuureen (kuvio 4). Sivujuureen tulevat äkämiä eivät juuri haittaa kasvin kasvua, mutta pääjuuressa olevat vaurioittavat kasvin johtosolukkoa. Tällöin kasvin veden ja ravinteiden saanti heikkenee, mikä laskee satotasoja tai kasvi voi jopa kuolla. (Kasvitauditietokanta 2008.)

Paras keino torjua möhöjuurta on viljelykierto. Kun pellolla ei kasvateta rypsiä, tulee kuitenkin huolehtia riittävästä ristikukkaisten rikkakasvien torjunnasta. Jos pelloilla havaitaan möhöjuurta, siellä ei tule kasvattaa mitään ristikukkaista kasvia ja suositeltava toimenpide on nostaa pellon pH:ta kalkitsemalla yli 7,2:n. Tärkeää on myös huolehtia pellon riittävästä ojituksesta. Nämä toimenpiteet heikentävät möhöjuuren itiöitä. (Öljykasvien kasvitaudit 2008.)



KUVIO 4. Mõhöjuuren aiheuttamia äkämiä juuressa
(Kasvitauditietokanta 2008.)

Lehtihome

Lehtihome on ristikukkaisten kasvien lehtiä vioittava sienitauti. Sitä esiintyy etenkin sateisina kesinä. Tauti aiheuttaa kasvin lehtiin kuvion 5 keltaisia laikkuja joihin kehittyy hentoa sienikasvustoa. Tauti talvehtii satojätteissä ja se leviää saastuneista kasveista sieni-itiöiden muodossa tuulen mukana. Paras tapa torjua lehtihometta on viljelykierto ja riittävä ristikukkaisten rikkakasvien torjunta. (Öljykasvien kasvitaudit 2008.)



KUVIO 5. Lehtihomeen vaivaamia lehtiä
(Öljykasvien kasvitaudit 2008.)

Pahkahome

Rypsin ja rapsin pahimpia tauteja on pahkahome. Pahkahometartunta voidaan havaita kasvustossa 3–4 viikkoa kukinnan jälkeen. Tällöin kasvissa esiintyy vaaleaa pumpulimaista homekasvustoa. Kasvin varren sisään alkaa myös muodostua mustia rihmastopahkoja (kuvio 6). Taudista kärsivä kasvi kuihtuu ja sen siementen kehitys pysähtyy, jolloin siemensato jää pieneksi ja öljypitoisuus matalaksi. (Öljykasvien kasvitaudit 2008.)

Pahkahometta voidaan tavata etenkin kosteina kesinä, jolloin maaperään alkaa muodostua pahkahomeen kotelomaljoja. Kotelomaljoista vapautuu pahkahomeen itiöitä, jotka leviävät tuulen mukana. Maassa pahkahomeen itiöt voivat säilyä jopa 3–4 vuotta. Tämän vuoksi viljelykierto on tehokkaimpia pahkahomeen torjuntakeinoja. Pahkahomeen torjuntaa kannattaa myös harkita alkukesän kosteiden sääolojen perusteella, jos tilalla on aikaisemmin havaittu pahkahometta tai jos lakoutumisriski on suuri kasvuston rehevyyden takia. Koska pahkahome leviää tuulen mukana, viljelijöiden tulisi suorittaa homeen kemiallinen torjunta yhdenaikaisesti. (Tulisalo 2008.)



KUVIO 6. Pahkahomeen rihmastopahkoja rypsin varren sisällä (Kasvitauditietokanta 2008.)

Kalkkihome

Kalkkihome on Kanadasta Suomeen levinnyt sienitauti. Suomessa kuitenkin ilmasto-olot eivät suosi sitä ja se ei ole päässyt leviämään haitalliseksi asti. (Tulisalo 2008.) Suomessa tauti käyttää isäntäkasvinaan pääasiassa lutukkaa, jonka siemenissä se talvehtii. Kukinnan aikaan taudin tartuttaman kasvin versojen kärjet vääntyvät ja paisuvat sekä peittyvät valkealla homekerroksella kuten kuvioista 7 näkyy. Kalkkihome pienentää siemensatoa. Tärkein torjuntakeino on viljellä taudin kestäviä lajikkeita. (Tulisalo 2008.)



KUVIO 7. Kalkkihometta rypsin taimessa
(Öljykasvien kasvitaudit 2008.)

Harmaahome

Harmaahometta esiintyy yleensä sateisina syksyinä. Useasti harmaahome tarttuu pahkahomeen saastuttamiin kasvustoihin, joissa se lisää pahkahomeen aiheuttamia satotappioita. Jos kasvustossa havaitaan vain harmaahometta, sen torjunta ei kannata. Pahkahomeen torjunta pienentää myös harmaahomeen tartuntariskiä. (Kasvitautitietokanta 2008.)



KUVIO 8. Harmaahometta rypsilä
(Kasvitauditietokanta 2008.)

Mustalaikku

Mustalaikku on sienitauti. Sen tuhot ovat yleensä vähäisiä ja niitä esiintyy kuivina ja lämpiminä kesinä kukinnan jälkeen. Mustalaikku aiheuttaa varsiin ja lituihin mustia tai ruskeita laikkuja. Saastuneen kasvin lidut avautuvat itsestään ja siemenet varisevat maahan ja tämä aiheuttaa satotappioita. (Öljykasvien kasvitaudit 2008.)

Taimipolte

Taimipolte aiheuttaa kasvuston aukkoisuutta, jonka myötä rikkakasvien määrä kasvustossa lisääntyy. Tämä laskee siemensadon puhtausastetta. Taimipolte aiheuttavat useat eri sienet, joista osa on myös maalevitteisiä. Peitattujen siementen käytöllä voidaan ehkäistä muiden kuin maalevitteisten sienten taimipolteä. (Öljykasvien kasvitaudit 2008.)



KUVIO 9. Taimipoltteen runtelemia rypsin taimia
(Kasvitauditietokanta 2008.)

2.2.5 Tuholaiset

Rypsin ja rapsin yleisimpiä tuholaisia ovat rapsikuoriaiset, kirpat, kaalikoit, peltoluteet, rapsikärsäkkäät ja litusääsket. Tehokkaan tuholaiistorjunnan saavuttamiseksi rapsi- ja rypsilajelijöiden tulisi suorittaa tuholaiistorjunta yhdenaikaisesti. Tällä tavoin vältetään siltä, että tuholaiset siirtyvät tilalta toiselle. Tuholaiistorjunnassa tulee ottaa huomioon mehiläiset, sillä ne ovat tärkeimpiä rypsin ja rapsin pölyttäjiä. Osa torjunta-ainesta voi hävittää myös mehiläiskannan kyseiseltä alueelta, jolloin pölytystulos heikkenee huomattavasti. Tämän vuoksi tulee noudattaa mehiläisvaroituksia eikä kukkivia kasvustoja saa ruiskuttaa lainkaan. (Tulisalo 2008.)

Rapsikuoriainen

Kuviossa 10 olevat rapsikuoriaiset ovat rypsin ja rapsin pahimpia tuholaisia. Ne voivat aiheuttaa kymmenien prosenttien satotappiot syömällä kasvin nuppuja ja siitepölyä. Tästä aiheutuu kukinnan myöhästyminen ja heikentyminen. Kuoriainen talvehtii peltojen laitamilla, mistä se siirtyy kasvustoihin touko-kesäkuun vaihteessa. Paras keino valmistautua rapsikuoriaisten torjuntaan on kasvuston tarkkailu. Torjuntakynnys ylittyy kun kuoriaisia esiintyy yksi kappale ruusunnuppuvaiheessa olevia kasveja kohden. Kukkivalle kasvustolle ei voi suorittaa torjuntatoimenpiteitä pölyttäjiä vuoksi. (Tulisalo 2008.)



KUVIO 10. Rapsikuoriainen rypsin kimpussa
(Öljykasvien tuholaiset 2008.)

Kirppa

Rypsi- ja rapsikasvustoissa kirppatuhoja esiintyy sirkkataimivaiheessa. Sirkkataimivaiheen jälkeen runsaatkaan kirppamäärät eivät aiheuta suurta tuhoa kasville, koska kasvin kasvunopeus on suuri. Kirppojen torjuntakynnys on yksi kirppa sirkkatainta kohti. Tehokas keino välttää kirppatuhoilta on käyttää sertioidua kylvösiementä, joka on yleensä kuorutuspeitattu. Peitatusaine siirtyy sirkkataimeen, jolloin siitä tulee myrkyllinen kirpalle. (Tuhoeläintietokanta 2008.)



KUVIO 11. Kirppa lehdellä
(Öljykasvien tuholaiset 2008.)

Kaalikoit

Kaalikoit ovat ristikukkaisten kasvien tuholaisia. Niiden toukat vioittavat kasvien lehtiä. Kaalikoit ovat satunnaisia tuholaisia rypsi- ja rapsiviljelmillä ja ne voivat pysyä poissa jopa vuosikymmeniä. (Tulisalo. 2008.) Kaalikoit munivat kasvien lehtien alapuolelle ja niitä voi esiintyä kahdesta kolmeen sukupolvea kesässä. Tämän vuoksi kaalikoita voi joutua torjumaan myös kukinnan päättäneestä kasvustosta. Jos kasvustossa havaitaan kaalikoita, on kasviston tarkkailua jatkettava läpi kasvukauden. Kaalikoiden torjuntakynnys on 4–6 toukkaa per kasvi. Torjunnassa tulee ottaa huomioon, että torjunta-aine suihkuteetaan lehden alapinnalle. (Öljykasvien tuholaiset 2008.)

Peltolude

Peltolude vioittaa kasvia imemällä sen nesteitä kukista ja kasvupisteistä. Jos luteita esiintyy nuorena kasvustossa, voivat taimet tuhoutua luteen imiessä nestettä kasvupisteestä. Luteet talvehtivat peltojen pientareilla, mistä ne siirtyvät toukokuussa parveilemaan ja lisääntymään viljelyksille. Uusi sukupolvi kehittyy heinäkuun alussa. Luteiden määrää kasvustossa voidaan tarkkailla sinne asennetuista liima-ansoista, joista päätellään torjuntatarve. (Tuhoeläintietokanta 2008.)



KUVIO 12. Peltolude
(Tuhoeläintietokanta 2008.)

Rapsikärsäkäs ja litusääski

Rapsikärsäkäs ja sen toukka vioittavat öljykasvien lehtiä, kukkia, siemeniä ja lituja (Öljykasvien tuholaiset 2008.). Litusääski hyötyy rapsikärsäkkästä, koska se munii rapsikärsäkkään tekemien reikien kautta lituihin. Rapsikärsäkäs tulee yleensä torjutuksi rapsikuoriaisruiskutuksen yhteydessä, jolloin myös

litusääskituhot poistuvat. Jos rapsikuoriaistorjuntaan ei ole tarvetta, tulee rapsikärsäkkäiden määriä seurata viljelyksillä ja suorittaa torjunta kun havaitaan yksi rapsikärsäkäs neljää kasvia kohden. (Tulisalo 2008.)



KUVIO 13. Rapsikärsäkäs rypsin kukinnolla
(Tuhoeläintietokanta 2008.)

2.2.6 Puinti, kuivaus ja varastointi

Rypsi voidaan puida normaalilla puimakoneella. Paras puintiajankohta on kun kasvusto on täysin tuleentunut ja siementen kosteus on laskenut alle 20 %. Tällöin siementen sisältämä lehtivihreäpitoisuus on laskenut riittävän alhaiseksi. (Sopimusviljojen ja öljykasvien viljelyohjeet 2007, 15) Puinnin kanssa ei tarvitse kiirehtiä koska sato säilyy pellolla kuivissa olosuhteissa pitkään.

Puinnin jälkeen sato on kuivattava mahdollisimman nopeasti noin 9 % kosteuteen. (emt, 15) Jos sato käytetään elintarviketeollisuuteen, on siemenet kuivattava mahdollisimman nopeasti, mutta jos sato käytetään biodieselin valmistukseen, ei kuivatuksen vähäisestä myöhästymisestä tule ongelmaa. Sadon kuivatus voidaan suorittaa kylmä- tai lämminilmakuivurilla. Kylmäilmakuivuri soveltuu tarkoitukseen paremmin, koska lämminilmakuivurissa on vaarana, että liian korkea lämpötila aiheuttaa öljyhävikkiä.

Biodieselin valmistukseen käytettävän sadon varastoinnissa on otettava huomioon, että varastotila pysyy kuivana ja tuholaisvapaana. Oikein varastoituna sato säilyy käyttökelpoisena vuosia.

3 BIODIESELIN VALMISTUS

Rypsin ja rapsin viljelyn ja jalostuksen avulla maataloilla voidaan saavuttaa liikenne- ja työkonepolttoaineiden energiaomavaraisuus. Hehtaarin rypsi- tai rapsisadosta saadaan puristamalla keskimäärin 500 litraa rypsiöljyä, josta esteröimällä voidaan tuottaa biodieseliä. Esteröintiprosessin tuotteina syntyy biodieseliä ja glyserolia. Esteröinnin jälkeen biodiesel pestään, kuivataan ja suodatetaan, minkä jälkeen lopputuote on RME-laatuista biodieseliä.

Biodieselin valmistusprosessi on pääpiirteissään vakio, mutta prosessissa voidaan käyttää erilaisia valmistuslaitteita. Käytän esimerkkinä Jyväskylän ammattikorkeakoulun Luonnonvarainstituutin Bioenergiakeskuksen laitteistoa.

3.1 Puristaminen

Biodieselin valmistusprosessi alkaa siementen puristamisella. Yleisimmin käytössä on kylmäpuristusmenetelmä, jossa siementen lämpötila ei nouse puristuksen aikana. Lämminpuristusmenetelmäkin on mahdollinen, mutta sillä ei saavuteta huomattavia etuja lisääntyvän sähkönkulutuksen takia.

Esimerkkilaitteistossamme (kuvio 14) on käytössä kiinalainen lamellipuristin, jolla voidaan puristaa 30–60 kg siementä tunnissa. Öljynsaanto siemenistä on noin 25 %, kun puristimelle syötetään n. 30 kg siementä tunnissa. Tällöin öljyä tulee noin 7,5 litraa. Jos puristettavaa siemenmäärää suurennetaan, niin öljynsaanto pienenee. Tämä johtuu siitä, että siemenet menevät nopeammin puristimen läpi.



KUVIO 14. Lamellipuristinlaitteisto

Heti puristamisen jälkeen öljystä erotetaan karkea kiintoainne valuttamalla öljy puristimen kyljessä olevan suodattimen läpi. Tämän jälkeen öljy jätetään selkeytymään, jolloin loput kiinteät epäpuhtaudet saostuvat astian pohjalle. Jos öljyä tarvitsee varastoida, tulee öljyä säilyttää valolta suojattuna, viileässä paikassa ja suljetussa astiassa. Öljyn säilymisajasta käyttökelpoisena ei ole tutkimustietoa. Järkevintä on kuitenkin valmistaa öljystä biodieseliä mahdollisimman nopeasti, koska rypsiöljy on eloperäistä ainetta. Siinä olevat bakteerit lisääntyvät jatkuvasti ja heikentävät öljyn laatua. Pitkän varastoinnin aikana öljy voi härskiintyä.

3.2 Esteröinti

Rypsiöljyä voidaan käyttää moottoreissa polttoaineena ilman esteröintiä. Esteröinnillä on kuitenkin monia käytettävyyttä ja toimintaa parantavia vaikutuksia. Esteröinti madaltaa öljyn viskositeettia ja sitä kautta helpottaa virtausta polttoaineen syöttöjärjestelmissä. Rypsiöljyn viskositeetti on 10–20-kertainen ja RME-biodieselin enää kaksinkertainen mineraalidieseliin verrattuna. Esteröinnin jälkeen myös moottoreiden karstoittuminen on vähäisempää RME-biodieselin puhtaamman palamisen ansiosta. RME-biodieselin etuna on myös sen hyvä sekoituvuus mineraalidieselin kanssa. (Malkki 2006a, 5.)

Öljyn puristamisen ja saostamisen jälkeinen prosessivaihe on esteröinti. Käytettävä esteröintimenetelmä on vaihtoesteröinti eli transesteröinti. Vaihtoesteröinti on tasapainoreaktio. Reaktioon vaikuttavat glyseridin ja alkoholin ainemääräsuhde, käytettävä katalyytti, lämpötila, paine, reaktioaika sekä vapaiden rasvahappojen ja veden määrä öljyssä.

Menetelmässä voidaan käyttää joko happo- tai emäskatalyyttiä. Yleisimmin käytetään emäskatalysointia, jota käytämme myös esimerkkitapauksessamme. Reaktioaineena prosessissa on natriumhydroksidi (NaOH) eli lipeä ja metanoli (CH₃OH). Reaktioaineina on mahdollista käyttää metanolin sijasta myrkytöntä etanolia (C₂H₅OH) tai natriumhydroksidin sijaan kaliumhydroksidia (KOH). Näiden käyttöä rajoittaa kuitenkin niiden kalliimpi hinta. Markkinoilla on myös valmiita katalyyttiseoksia, jotka ovat myös hinnaltaan arvokkaampia.

3.2.1 Titraus

Rypsiöljyerät eivät ole keskenään aivan samanlaisia. Tämän vuoksi ennen esteröintiprosessin aloittamista tulee rypsiöljystä selvittää sen vapaiden rasvahappojen määrä titraamalla. Titrausmenetelmiä on useita ja tässä on esitelty Malkin (2006b) erikoistyoiselostuksesta löytyvä menetelmä. Siinä katalyyttimäärän laskeminen voidaan suorittaa ilman mitään lisätaulukoita.

Titrauksessa tutkittavaan näytteeseen lisätään sen kanssa reagoivaa titrausliuosta, jonka tarkka ainemääräsuhde tunnetaan. Kun kaikki tutkittava aine on reagoinut, liuoksen pH muuttuu. Kun saavutetaan haluttu pH, titrausliuoksen lisääminen lopetetaan ja lisätty titrausliuoksen määrä laitetaan muistiin. pH:n muutos havaitaan tutkittavaan aineeseen lisätyn happo-emäs-indikaattorin avulla tai mittaamalla liuoksen pH:ta pH-paperilla. Happo-emäs-indikaattori aiheuttaa liuksessa värinmuutoksen ja vertaamalla liuoksen väriä värikarttaan saadaan selville liuoksen senhetkinen pH. pH-paperilla liuoksen pH määritetään vertaamalla liukseen kastetun paperin väriä värikarttaan. Näyttemäärän koon ja titrausliuoksen kulutuksenperusteella saadaan laskettua tarvittava katalyytin määrä. (Malkki 2006b, 3.)

Malkin (2006b, 3) mukaan vapaiden rasvahappojen ja katalyyttitarpeen määrittäminen tapahtuu seuraavasti:

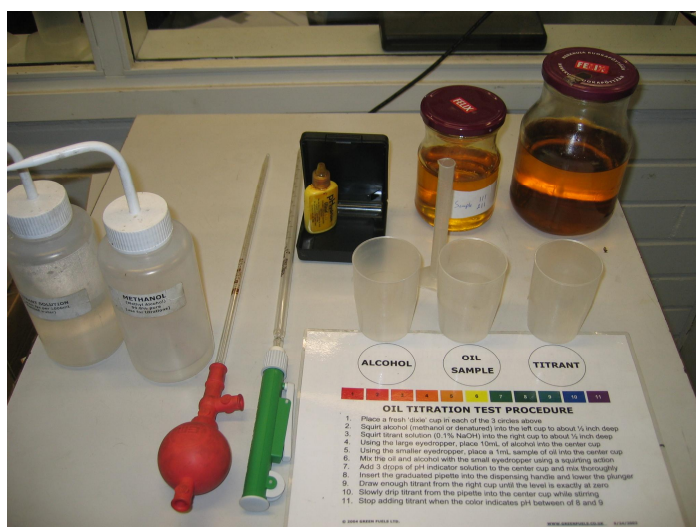
Tarvittavan katalyytin määrään vaikuttaa öljyssä olevien vapaiden rasvahappojen määrä. Katalyyttinä käytetään kiinteää natriumhydroksidia, jota tarvitaan 0,4 % öljyn massasta sekä lisäksi vapaiden rasvahappojen neutralisoimiseen kuuluva katalyyttimäärä. Tarvittava katalyyttimäärä selvitetään titraamalla öljy-alkoholiseosta laimealla emäsluoksella. Haluttu päätepiste on saavutettu, kun pH nousee yli seitsemän, jolloin vapaat rasvahapot ovat neutraloituneet.

Vapaiden rasvahappojen määrittäminen aloitetaan liuottamalla 1 ml öljyä 10 ml:aan 2-propanolia. Öljy-propanoli -liuosta titrataan 0,025 mol/l NaOH-liuoksella, kunnes pH nousee viidestä kahdeksaan. Menetelmän yksinkertaistamiseksi pH:ta seurataan pH-paperilla pH-mittarin sijaan. Yhtä rypsiöljylitraa kohden tarvitaan ylimääräistä katalyyttiä saman verran grammoina kuin titrausliuosta kuluu millilitroina. Tarvittava katalyyttimäärä grammoina saadaan seuraavasta yhtälöstä

$$m_{\text{NaOH}} = 0,004 * m_{\text{öljy}} + k$$

,jossa $m_{\text{öljy}}$ = öljyn massa (g)
 k = titrausliuoksen kulutus (ml)

Bioenergiakeskuksessa käytetään Fuelmeister 150LE esteröintilaitteiston mukana tulevaa titrausvälineistöä ja -menetelmää (kuvio 15). Tämän menetelmän ohje löytyy liitteestä 1. Tämä menetelmä on kohdennettu vain kyseisen laitteiston käyttöön, joten sitä ei voi pitää yleispätevänä ohjeena titrauksen suorittamiseen.



KUVIO 15. Fuelmeister 150LE esteröintilaitteiston titrausvälineistö

3.2.2 Esteröintiprosessi

Ennen esteröinnin aloittamista valmistetaan lipeä-metanoli -seos. Seosta valmistettaessa on huomioitava, että natriumhydroksidi on voimakkaasti syövyttävä emäs, joten sen käsittelyssä on oltava erittäin varovainen. Suojavarusteina tulee käyttää pitkävartisia kumihansikkaita, koko kasvot peittävää kasvosuojusta sekä koko ihon peittävää vaatekangasta. Metanolia käsiteltäessä tulee lisäksi käyttää hengityssuojainta. Metanoli höyrystyy ja imeytyy hengitysteiden sekä ihon kautta elimistöön helposti. Pieninä määrinä se aiheuttaa päänsärkyä, mutta pitkäaikainen altistuminen sekä suuremmat pitoisuudet voivat aiheuttaa näköhäiriöitä ja pahimmassa tapauksessa johtaa kuolemaan. Metanoli ja lipeäroiskeet tulee huuhdella iholta runsaalla vedellä. Silmiin tulleet roiskeet tulee huuhdella heti runsaalla vedellä ja hakeutua välittömästi lääkäriin. Huuhtelua tulee jatkaa keskeytyksettä myös lääkärimatkan ajan. (OVA-ohjeet 2008.)

Lipeä-metanoli-seoksen valmistus aloitetaan laskemalla tarvittava katalyyttimäärä titraustuloksesta. Saatu lipeämäärä sekoitetaan metanoliin, jota käytetään 20 % öljyn määrästä. Öljy esilämmitetään reaktion nopeuttamiseksi ja tehostamiseksi 55–65 asteeseen. Valmis lipeä-metanoli-seos pumpataan öljyn sekaan ja sekoitusta jatketaan pumppaamalla tunti, kunnes seos on tasaisesti sekoittunut. Sen jälkeen seos jätetään prosessoitumaan 12–24 tunniksi. Prosessin kuluessa seoksesta alkaa erottua kaksi jaetta; glyseroli, joka saostuu reaktioastian pohjalle ja biodiesel, joka jää kevyempänä pinnalle. Kahdentoista tunnin kuluttua seos on täysin reagoinut ja glyseroli voidaan laskea reaktioastiasta pois pohjaventtiilin kautta. Kuviossa 16 nähdään kuinka biodiesel ja glyseroli erottuvat selkeästi onnistuneen esteröintiprosessin jälkeen.



KUVIO 16. Biodieseliä pinnalla ja glyserolia pohjalla

Bioenergiakeskuksen Fuelmeister esteröintilaitteistossa lipeä-metanoli -seos sekoitetaan kuviossa 17 näkyvään pienempään esisekoitustankkiin, josta se sitten pumpataan suuremmissä prosessisäiliöissä olevan öljyn sekaan. Kun esisekoitustankki on tyhjä, niin sieltä lähtevä hana suljetaan ja seoksen sekoittamista jatketaan kierrättämällä sitä pumppaamalla prosessisäiliössä.



KUVIO 17. Käytössä oleva osittain omavalmisteinen Fuelmeister 150LE esteröintilaitteisto

3.3 Vesipesu, kuivaus ja suodatus

Vesipesu suoritetaan laskemalla vettä ohuena sumuna biodieselin pinnalle, jolloin vesi raskaampana painuu pohjalle. Samalla prosessista ylijäänyt metanoli ja lipeä liukenevat veteen. Seos jätetään uudelleen saostumaan ja biodieselin ollessa kirkasta, suurin osa vedestä on painunut reaktioastian pohjalle. Tämän jälkeen pesuvesi lasketaan pois pohjaventtiilin kautta. Pesuvesi sisältää pieniä määriä metanolia ja lipeää, joten se tulisi hävittää esim. toimittamalla se kierrätykseen.



KUVIO 18. Vesipesun jälkeen pesuvesi erottunut pohjalle ja biodiesel pinnalle

Prosessissa seuraavaksi tulee kuivaus, jolloin biodieselistä erotellaan viimeinkin vesi pois. Kuivaus voidaan suorittaa, joko lämmittämällä biodieseliä tai jättämällä se avoimeen säiliöön, jolloin vesi haihtuu ilmaan. Kuivattaminen lämmittämällä on nopein ja tehokkain keino. Jos lämmittäminen toteutetaan sähkövastuksilla se lisää valmistuskustannuksia ja sen kannattavuutta on syytä harkita. Biodiesel on täysin vedetöntä, kun se on kirkasta ja läpinäkyvää. Lopputuotteen vesipitoisuus saa olla standardin EN 14214 mukaan enintään 500 mg/kg.

Suodatuksen tavoitteena on saada pienhiukkaset pois biodieselin seasta. Suodattimena kannattaa käyttää tiheydeltään vähintäänkin yhtä tiheää suodatinta kuin mikä on biodieselin tulevassa käyttölaitteessa. Yleisesti olisi hyvä käyttää vähintään 10 μm suodatinta. Tällä varmistetaan se, että biodieselistä saadaan kaikki epäpuhtaudet pois ja se toimii moitteettomasti käyttölaitteen polttoainejärjestelmässä. Suodattimessa tulisi olla myös vedenerotin, jolloin mahdolliset vesijäämät saadaan pois.

3.4 Varastointi ja käyttö

Biodiesel on syytä varastoida viileään ja valolta suojattuun paikkaan. Se säilyy käyttökelpoisena ainakin noin puoli vuotta. Biodiesel on orgaanista ainetta, joten liian pitkä tai vääränlainen varastointi voi vaikuttaa biodieselin laatuun sitä heikentävästi. Härskiintynyttä biodieseliä ei tule laittaa mihinkään laitteeseen. Härskiintyneen biodieselin erottaa jo sen sameasta väristä, joten aina tankattaessa biodieseliä kannattaa tarkistaa sen kirkkaus.

RME biodieselin käyttömahdollisuudet etenkin maataloustyökoneissa parantuvat koko ajan. Päästönormit tiukkenevat ja kiinnostus biodieselin käytön hyödyntämiseen lisääntyy. Tällä hetkellä suurimmilla moottorivalmistajilla on olemassa malleja, joissa voidaan käyttää biodieseliä. Suomalainen Sisu-Diesel on kehittänyt jo mallin mitä voi käyttää 100 % biodieselillä, eivätkä sen kilpailijat ole kaukana perässä. Ehtona kaikilla moottorinvalmistajilla on, että käytettävä RME-biodiesel täyttää joko EN 14214 tai ASTM D6751 standardin. RME-biodieselin käyttö onnistuu myös seoksena normaalin mineraalipohjaisen dieselin kanssa. Tavallisen dieselin EN 590 standardin mukainen viskositeettiraja on 2,0–4,0 mm²/s, kun se on RME-biodieselillä EN 14214 standardin mukaan 3,5–5,0 mm²/s. Näin ollen dieselin sekoittaminen RME-biodieselin joukkoon tekee siitä juoksevampaa. Tätä ominaisuutta voi käyttää hyödyksi esimerkiksi talvisin. RME-biodiesel saadaan kestämään jopa -28 asteen pakasta, kun normaali rypsiöljy jähmettyy jo -15 asteessa (Solio 2006).

Aloitettaessa käyttää RME-biodieseliä tulee ottaa huomioon, että biodiesel on normaalia dieseliä voimakkaampi syövyttämään. Tämä tulee ottaa huomioon etenkin polttoainejärjestelmän suodattimien vaihtoväleissä. Suositus monilla laitevalmistajilla on puolittaa normaali suodattimien vaihtoväli siirryttäessä käyttämään biodieseliä. Etenkin vanhemmissa koneissa biodiesel voi alussa irrottaa paljon tankkiin ja polttoainejärjestelmään kertynyttä karstaa, joka voi tukkia suodattimet hyvinkin nopeasti. Myös vedenerottimen tarkkailu tulee entistä tärkeämmäksi, koska biodiesel sisältää normaalia dieseliä enemmän vettä sekä se ottaa kosteutta itseensä myös ilmasta.

4 VOIMASSA OLEVAT STANDARDIT

Suomessa biodieselistä on voimassa Suomen standardoimisliiton standardi SFS-EN 14214 (Suomen standardoimisliitto SFS. 2008.) Standardi kulkee EU:ssa nimellä EN 14214. Standardissa on määritetty biodieselin eri ominaisuuksille testimenetelmät sekä raja-arvot.

TAULUKKO 1. EN 14214 standardin vaatimukset **biodieselille**
(Suomen standardoimisliitto SFS. 2008.)

| Ominaisuus | Yksikkö | Minimi | Maksimi | Testimenetelmä |
|---|--------------------|----------|---------|----------------|
| Esteripitoisuus | % (m/m) | 96,5 | | EN 14103 |
| Tiheys | kg/m ³ | 860 | 900 | EN ISO 3675 |
| Viskositeetti | mm ² /s | 3,5 | 5,0 | EN ISO 3104 |
| Leimahduspiste | °C | 120 | | prEN ISO 3679 |
| Rikkipitoisuus | mg/kg | | 10,0 | prEN ISO 20846 |
| Hiilijäännös | % (m/m) | | 0,30 | EN ISO 10370 |
| Setaaniluku | | 51 | | EN ISO 5165 |
| Sulfonoidun tuhkan pitoisuus | % (m/m) | | 0,02 | ISO 3987 |
| Vesipitoisuus | mg/kg | | 500 | EN ISO 12937 |
| Kiinteiden epäpuhtauksien pitoisuus | mg/kg | | 24,0 | EN 12662 |
| Kuparikorroosiotesti | luokitus | luokka 1 | | EN ISO 2160 |
| Hapetuskestävyys | h | 6 | | EN 14112 |
| Happoluku | mgKOH/g | | 0,5 | EN 14104 |
| Jodiarvo | g jodia/100 g | | 120 | EN 14111 |
| Linoleenihapon metyyliesteri | % (m/m) | | 12 | EN 14103 |
| Polytyydyttymättömät metyyliesterit (yli 4) | % (m/m) | | 1 | |
| Metanolipitoisuus | % (m/m) | | 0,2 | EN 14110 |
| Monoglyseridipitoisuus | % (m/m) | | 0,8 | EN 14105 |
| Diglyseridipitoisuus | % (m/m) | | 0,2 | EN 14105 |
| Triglyseridipitoisuus | % (m/m) | | 0,2 | EN 14105 |
| Vapaa glyseroli | % (m/m) | | 0,2 | EN 14105 |
| Kokonaisglyseroli | % (m/m) | | 0,25 | EN 14105 |
| Alkalimetallit (Na+K) | mg/kg | | 5,0 | EN 14108-14109 |
| Maa-alkalimetallit (Ca+Mg) | mg/kg | | 5,0 | prEN 14538 |
| Fosforipitoisuus | mg/kg | | 10,0 | EN 14107 |

Standardin tarkoituksena on yhtenäistää käytettävät polttoaineet. Lähes kaikki dieselmoottoreiden valmistajat asettavat rajoituksia biodieselin käytölle. Yleisesti ne vaativat kaikilta käytettäviltä polttoaineilta joko dieselin EN 590 standardin tai biodieselin EN 14214 standardin läpäisyn. Tämän lisäksi osalla laitevalmistajista on vielä määriteltynä erikseen seossuhde, jonka määrän saa esim. biodieseliä sekoittaa polttoaineeseen. Tästä syystä maatilakokoluokan-kin biodieselin tuottajan tulee olla tietoinen standardin asettamista laatuvaati-

muksista. Jos koneissa käytetään standardin läpäisemätöntä polttoainetta, niin mahdollinen takuu umpeutuu.

Toinen maailmalla yleisesti käytössä oleva biodieselstandardi on ASTM D6751 (Specification for biodiesel (B100) ASTM D6751-07b 2007). Eurooppalainen EN-standardi on vaatimuksiltaan hieman tiukempi verrattuna ASTM D6751 standardiin. Maailmalla on yleisesti käytössä näiden kahden standardin yhdistelmiä, kuten esim. Thaimaassa.

TAULUKKO 2. ASTM D6751 standardin vaatimukset biodieselille

| Ominaisuus | Raja-arvot | Testimenetelmä |
|----------------------------------|---------------------------|----------------|
| Leimahduspiste | > 130 °C | D 93 |
| Vesipitoisuus ja saostumat | < 0,05 max % tilavuudesta | D 2709 |
| Kineettinen viskositeetti, 40 °C | 1,6-6 mm ² /s | D 445 |
| Sulfonoidun tuhkan pitoisuus | < 0,02 max % massasta | D 874 |
| Rikkipitoisuus | < 0,05 max % massasta | D 5453 |
| Kuparikorroosiotesti | No. 3 | D 130 |
| Setaaniluku | 47 min | D 613 |
| Höyrytymispiste | report °C | D 2500 |
| Hiilipitoisuus | < 0,05 max % massasta | D 4530 |
| Happoluku | < 0,8 max mg KOH/g | D 664 |
| Vapaiden glyserolien pitoisuus | < 0,02 max % massasta | D 6584 |
| Kokonaisglyserolipitoisuus | < 0,24 max % massasta | D 6584 |
| Fosforipitoisuus | < 0,001 max % massasta | D 4951 |
| Tislauspiste (90 %) | < 390 max °C | D 1160 |

5 BIODIESELIN LAATU

Biodieselin laadun tutkimisen aloitimme valmistamalla esimerkkilaitteistollamme toukokuussa 2007 kolme biodieselerää, kaksi rypsidieseliä ja yksi rapsidieseliä. Valmistuksen aikana jokaisesta erästä otettiin kaksi näytettä neljästä eri prosessivaiheesta liitteen 2 laadunhallintapöytäkirjan mukaan. Ensimmäinen näyte otettiin bioöljystä, toinen esteröinnin jälkeen, kolmas vesipesun ja kuivauksen jälkeen ja neljän suodatuksen jälkeen valmiista RME-biodieselistä. Tarkoituksena oli määrittää toisesta koesarjasta laatua kotikokein ja toisesta laboratoriokokein. Laboratoriosta halusimme saada täyden, EN 14214 standardin mukaisen tutkimuksen valmiista biodieselistä. Sen lisäksi valitsimme mielestämme tärkeimpiä ominaisuuksia muista prosessin vaiheista. Olisimme halunneet koetulokset myös näistä.

Tämän jälkeen aloimme selvittää laboratoriokokeiden hintoja. Sillä hetkellä Suomesta löytyi vain yksi yritys joka suoritti kyseisiä määrittämyksiä. Lähetimme sinne tarjouspyynnön kesäkuun 20. päivä (liite 2), johon saimme myös vastauksen. Vastauksesta kävi ilmi, että laboratoriokokeiden kustannukset olisivat olleet korkeammat kuin mitä työn tilaajan oli mahdollista maksaa. Tämän vuoksi laboratoriokokeita ei pystytty suorittamaan suunnitellussa mittakaavassa. Tarjouspyynnön toimittaja määrittä tarjouksen kaupalliset ehdot luottamukselliseksi, joten tarjouksen tarkempaa sisältöä en pysty esittelemään työssäni.

Tästä johtuen syyskuussa 2007, päätimme suorittaa suppeammat laboratoriokokeet Jyväskylän ammattikorkeakoulun Tekniikan ja Liikenteen yksikön laboratoriossa. Kokeet olivat suppeammat, koska ammattikorkeakoulun laboratoriossa ei ollut resursseja suorittaa kaikkia EN 14214 standardin vaatimia testejä. Joten toimitimme sinne 12 näytettä ja pyysimme seuraavat määrittämykset:

- happoluku
- pH
- esteripitoisuus
- tiheys
- viskositeetti
- metanolipitoisuus

- vesipitoisuus
- kiinteiden epäpuhtauksien pitoisuus
- alkalimetallit
- leimahduspiste

Saimme tulokset seuraavista tutkimuksista:

- happoluku
- viskositeetti
- tiheys
- kiinteiden epäpuhtauksien pitoisuus
- vesipitoisuus

Laatua oli tarkoitus tutkia myös kenttäkokein. Tarkoituksena oli tutkia mielestämme tärkeimpiä tutkittavissa olevia ominaisuuksia.

5.1 Laboratoriokokeiden tulosten analysointi

Verrattaessa laboratoriotutkimuksia EN 14214 -standardin laatuvaatimukseen voidaan todeta, että saatujen tulosten arvot ovat oikeansuuntaisia, joten niitä voidaan pitää myös luotettavina. Laboratoriokokeet on koottu taulukkoon 3. Taulukkoon on merkitty punaisella ne arvot, jotka eivät täytä standardin vaatimusta. Suurin osa näistä arvoista on joko rypsiöljystä tai rapsiöljystä otetuista näytteistä. Öljynäytteet otettiin mukaan analyysiin, jotta voisi tutkia onko jo öljyn laadussa sellaisia ominaisuuksia, joista lopputuotteen laatua voisi päätellä.

TAULUKKO 3. Biodieselnäytteiden laboratoriotulokset

| | Näyte nro. | Happoluku mg KOH/ g | Viskositeetti (40 °C) mm ² / s ² | Tiheys (15 °C) kg/m ³ | Kiinteät epäpuhtaudet mg/ kg | Vesipitoisuus % |
|--|------------|---------------------|--|----------------------------------|------------------------------|------------------|
| rypsiöljy | 111 | 1,93 | - | 915 | - | - |
| esteröity biodiesel 24 h esteröinnistä | 121 | 0,08 | 2,67 | 878 | 0,31 | 0,11 |
| vesipesty ja kuivattu biodiesel | 131 | 0,38 | 3,3 | 886 | - | 0,10 |
| suodatettu RME-biodiesel | 141 | 0,1 | 3,25 | 885 | 2,79 | 0,11 |
| EN 14214 standardin raja-arvot | | < 0,5 | 3,5–5,0 | 860–900 | < 24,0 | < 0,05 |

| | | | | | | |
|--|-----|-----------------|----------------|----------------|------------------|------------------|
| rypsiöljy | 211 | 1,88 | - | 914 | - | - |
| esteröity biodiesel 24 h esteröinnistä | 221 | 0,09 | 2,66 | 876 | 0,46 | 0,11 |
| vesipesty ja kuivattu biodiesel | 231 | 0,14 | 3,01 | 878 | 2,47 | 0,07 |
| suodatettu RME-biodiesel | 241 | 0,09 | 3,38 | 882 | 2,78 | 0,10 |
| EN 14214 standardin raja-arvot | | < 0,5 | 3,5–5,0 | 860–900 | < 24,0 | < 0,05 |

| | | | | | | |
|--|-----|-----------------|----------------|----------------|------------------|------------------|
| rapsiöljy | 311 | 0,77 | - | 914 | - | - |
| esteröity biodiesel 24 h esteröinnistä | 321 | 0,08 | 2,76 | 878 | 1 | 0,08 |
| vesipesty ja kuivattu biodiesel | 331 | 0,15 | 2,94 | 880 | 3,52 | 0,07 |
| suodatettu RME-biodiesel | 341 | 0,14 | 3,09 | 876 | 2,32 | 0,07 |
| EN 14214 standardin raja-arvot | | < 0,5 | 3,5–5,0 | 860–900 | < 24,0 | < 0,05 |

Öljyn laatu

Öljyn osalta kaikissa näytteissä happoluku ja tiheys ylittivät odotetusti standardin raja-arvot. Esteröinnin jälkeen arvot olivat kuitenkin kohdallaan. Viskositeettiä, kiinteiden epäpuhtauksien määrää ja vesipitoisuutta ei laboratoriossa ollut pystynyt määrittelemään. Seuraavissa näyteanalysoinneissa jätän öljyn käsittelemättä, koska sen vaikutusta lopputuotteen laatuun ei voi näistä määrittelyistä päätellä.

Happoluku

Standardissa happoluvun maksimiarvoksi on määritely 0,50 mg KOH/g. Laboratoriokokeiden tulokset olivat kaikissa näytteidenottopisteissä standardin vaatimuksen täyttäviä. Huomioitavaa on kuitenkin, että happoluku kohosi vesipesun ja kuivauksen aikana kaikissa näytesarjoissa, mutta laski suodatuksen jälkeen taas matalammaksi.

Viskositeetti

Viskositeetille standardi määrittelee minimiarvoksi 3,50 mm²/s sekä maksimiarvoksi 5,00 mm²/s. Kaikissa näytteissä, joista mitattiin viskositeetti, oli se liian alhainen. Viskositeetti kohosi kuitenkin vesipesun, kuivauksen ja suodatuksen aikana.

Alhainen viskositeetti voi osittain johtua liian korkeista vesipitoisuuksista. Veden viskositeetti on paljon alhaisempi (n. 0,6532 mm²/s) kuin biodieselin tavoiteviskositeetti, joten pienikin määrä voi vaikuttaa oleellisesti tuloksiin.

Tiheys

Standardi määrittelee tiheydelle minimiarvoksi 860 kg/m³ ja maksimiarvoksi 900 kg/m³. Kaikissa näytteissämme tiheyden osalta pääsimme standardin tavoitearvoihin. Tiheydessä ei tapahtunut merkittäviä muutoksia eri näytteiden välillä.

Kiinteiden epäpuhtauksin pitoisuus

Standardi määrittelee RME-dieselin kiinteiden epäpuhtauksien määräksi alle 24 mg/kg. Kaikissa näyte-erissä alhaisimmat epäpuhtaudet olivat heti esteröinnin ja 24 tunnin selkeytymisen jälkeen. Vesipesu ja suodatus näyttivät lisäävän vain epäpuhtauksien määrää. Epäpuhtauksien määrä jäi kuitenkin reilusti alle standardin määritelmän, joten tämä ominaisuus ei vaadi lisätoimenpiteitä tulevaisuudessakaan.

Vesipitoisuus

Vesipitoisuuden raja-arvoksi standardi määrittää 500 mg/kg eli 0,05 %. Laboratoriossa vesipitoisuudeksi saatiin rypsibiodieselin osalta kaksinkertainen ja rapsibiodieselin osalta lähes puolitoistakertainen lukema. Tämän vuoksi kui-

vausmenetelmiä tulisi tehosta ja varmistaa myös, ettei biodieseliin pääse vettä varastoinnin aikana.

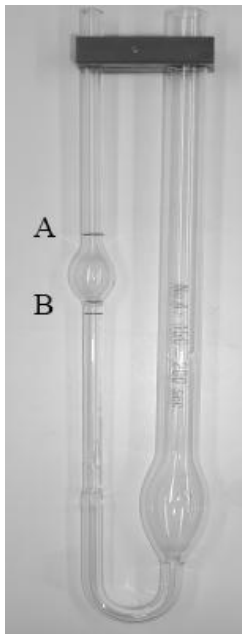
5.2 Kenttäkokeiden tulosten analysointi

Kenttäkokeista sain suoritettua viskositeetin määrittystä, vesitestin sekä metanolitestin. Näiden lisäksi on olemassa myös muita käyttökelpoisia kenttätestausmenetelmiä, esimerkiksi uudelleenprosessointi.

Biodieselin laadusta voidaan päätellä paljon jo sen kirkkauden perusteella. Kirkkautta voidaan tutkia laittamalla biodieseliä läpinäkyvään näyteastiaan. Astia asetetaan sanomalehden päälle ja jos lehden teksti on luettavissa näytteen läpi, on käyttökelpoista.

5.2.1 Viskositeetin mittaus kenttäolosuhteissa

Viskositeetin mittauksessa käytettiin Ostwald -viskosimetriä. Viskosimetrin on valmistanut Lenz ja se on tilattu Tamro Med-Lab laboratorioalan tuoteluettelosta. Ohjeet viskositeetin määrittämiseen sain Malkin (2006b) erikoistyöselostuksesta.



KUVIO 19. Ostwald-viskosimetri
(Malkki 2006b, 10)

Viskositeetin määrittäminen

Aluksi määritellään dynaaminen ja kinemaattinen viskositeetti. Kinemaattinen viskositeetti saadaan, kun dynaaminen viskositeetti jaetaan aineen tiheydellä samassa lämpötilassa. Standardissa biodieselin viskositeetti on ilmoitettu kinemaattisena viskositeettina.

Esteröitäessä bioöljyä biodieseliksi merkittävin muutos on viskositeetin aleneminen. Viskositeetin aleneminen johtuu molekyylikoon pienenemisestä. Reagoimatta jääneet glyseridit kasvattavat viskositeettia. Alhainen viskositeetti helpottaa polttoaineen syöttöä moottoriin sekä sen puhdasta palamista.

Kinemaattinen viskositeetti määritetään Ostwaldin kapillaariviskosimetrillä. Vesihaude lämmitetään 50 °C ja viskosimetri kiinnitetään pystysuoraan asentoon. Viskosimetriin pipetoidaan 5 ml näytettä, rajapinta pumpataan ylemmän viivan kohdalle ja mitataan valumisaika alempaan rajaviivaan. Valumisajan mittaus toistetaan kolme kertaa.

Dynaaminen viskositeetti saadaan yhtälöstä:

$$\eta_{\text{dyn}} = (\pi r^4 g / 8V) \rho t$$

r = viskosimetrin kapillaariputken säde [m]

g = gravitaatiovakio [9,81 m/s²]

V = näytteen tilavuus [dm³]

ρ = näytteen tiheys [kg/dm³]

t = näytteen valumisaika [s]

Yhtälöstä voidaan kirjoittaa

$$\eta_{\text{dyn}} = C \rho t \quad \text{jossa } C = \text{laitevakio, } C = \pi r^4 g / 8V \text{ [m}^2\text{/s}^2\text{]}$$

Ennen kuin viskosimetrillä päästään mittaamaan bioöljyä ja -dieseliä siitä täytyy määrittää laitevakio. Laitevakio vaihtelee viskosimetrin mukaan, eli samaa laitevakioita ei voi käyttää muilla viskosimetreillä mitattaessa. Laitevakio on eräänlainen korjauskerroin, joka saadaan kun mitataan kahden tai useamman vertailunesteen valumisaika viskosimetrissä. Näiden nesteiden viskositeetti ja tilavuuspaino täytyy tietää jo ennestään. Kinemaattinen viskositeetti saadaan, kun dynaaminen viskositeetti jaetaan aineen tiheydellä:

$$\eta_{kin} = Ct$$

Tällöin kinemaattiseen viskositeettiin vaikuttaa laitevakion lisäksi ainoastaan näytteen valumisaika.

$$\eta_{dyn} = Cpt \rightarrow C = \eta_{dyn} / pt$$

Valitsin vertailuaineiksi määritelmässä tislattun veden, metanolin ja asetonin, koska ne kaikki ovat rautakauppatavaraa ja näin kaikkien ulottuvilla. Kaikki määrytykset tehtiin noin 40 °C lämpötilassa. Mittausten välillä puhdistin viskosimetrin asetonilla. Kokeeseen liittyen tein mittauspöytäkirjan taulukkolaskentaohjelmaan. Ensimmäiseksi mittauspöytäkirjassa määritetään käytettävän viskosimetrin laitevakio. Tämän jälkeen tarvitsee vain mitata biodiesel näytteiden valuma-ajat ja pöytäkirja laskee näytteen viskositeetin. Viskositeettiä määrittäessäni toistin jokaisen valuma-ajan mittauksen kolme kertaa ja määrytyksessä käytetään näiden tulosten keskiarvoa.

Kenttämittausten tulokset

TAULUKKO 4. Viskositeetin kenttämittausten tulokset

| | Näyte nro. | Mittaus-lämpötila (°C) | Laitevakio C (mm ² /s) | Valumis-aika 1 (s) | Valumis-aika 2 (s) | Valumis-aika 3 (s) | Valumisajan keskiarvo (s) | Näytteen viskositeetti η (mm ² /s) |
|---------------------------------------|------------|------------------------|-----------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|--|
| rypsiöljy | 110 | 39 - 41 | 0,0152 | 2216 | 1987 | 2038 | 2080 | 31,72 |
| suodatettu RME-biodiesel | 140 | | 0,0152 | 288 | 270 | 279 | 279 | 4,25 |
| rypsiöljy | 210 | 39 - 41 | 0,0152 | 2216 | 1987 | 2038 | 2080 | 31,72 |
| suodatettu RME-biodiesel | 240 | | 0,0152 | 284 | 280 | 272 | 279 | 4,25 |
| rapsiöljy | 310 | 39 - 41 | 0,0152 | 2010 | 2001 | 1930 | 1980 | 30,20 |
| suodatettu RME-biodiesel | 340 | | 0,0152 | 275 | 273 | 269 | 272 | 4,15 |
| EN 14214 standardin raja-arvot | | | | | | | | 3,5–5,0 |

Taulukossa 4 on esitelty viskositeetin kenttämittausten tuloksia. Näissä mittauksissa on mitattu vain öljyn ja suodatetun RME-biodieselin viskositeettia. Öljyn osalta voidaan todeta, että sen viskositeetti on seitsemänkertainen esteröityneeseen RME-biodieseliin verrattuna. Esteröidyistä näytteistä otetut mittaukset

täyttivät standardin. Nämä tulokset ovat kuitenkin ristiriidassa laboratoriosta saamieni tulosten kanssa. Laboratoriossa samoista näyte-eristä otetut mittaukset eivät täyttäneet standardin vaatimusta vaan olivat liian matalia. Tämä kyseinen asia vaatisi lisäkokeiden suorittamista. Mahdollista on, että kenttäoloissa määrittämäni viskositeetit ovat vääriä systemaattisen virheen takia tai laitevakion määrittäkseni ei mennyt oikein.

5.2.2 Vesitesti

Vesitestistä voidaan käyttää vesipestyyn tai pesemättömään biodieselnäytteeseen. Testillä selvitetään onko esteröintireaktio yli- tai alireagoanut, eli onko käytetty liikaa tai liian vähän katalyyttiä. Testi suoritetaan laittamalla samat määrät vettä ja biodieseliä esimerkiksi pulloon. Tämän jälkeen aineet sekoitetaan keskenään ja jätetään selkeytymään kymmeneksi minuutiksi. Jos reaktio on onnistunut hyvin, erottuvat biodiesel ja vesi toisistaan ja niiden välinen rajapinta on selkeä. Mitä parempaa biodiesel on, sitä kirkkaampaa se on vesitestin jälkeen. Jos aineet eivät erotu toisistaan tarkoittaa se, että reaktio on vain puoliksi toteutunut. Tällöin on käytetty liian vähän katalyyttiä. Jos aineet erottuvat toisistaan, mutta väliin syntyy valkea kerros, tarkoittaa tämä sitä, että reaktiossa on käytetty liikaa katalyyttiä. Mitä tiheämpi kerros on, sitä suurempi katalyytin ylimäärä on.

Haittapuolena vesitesti-menetelmässä on se, että sillä ei pystytä määrittelemään niitä määriä, joita reaktion täydelliseen toteuttamiseen vaadittaisiin. Jos vesitestissä havaitaan, että biodieselerä on alireagoanut, kannattaa erä esteröidä uudestaan.

Vesitestiä emme suorittaneet järjestelmällisesti jokaiselle biodieselerälle. Koecilimme sitä osaan esteröityjä näytteitä, joita kuitenkaan ei ollut vesipesty. Tulokseksi saimme suhteellisen selkeän rajan veden ja biodieselin välille. Tästä päättelimme, että titrauskokeemme oli onnistunut ja käytimme oikeita määriä katalyyttiä.

5.2.3 Metanolitesti

Metanolitestillä on helppo silmämääräisesti todeta, että onko esteröintiprosessi onnistunut. Alkuperäisen metanolitestissä käytettiin 225 ml metanolia 25 ml biodieseliä. Tämän testin haittapuolena oli metanolin korkea hukkaprosentti. Testiä on kehitetty kustannustehokkaammaksi pienentämällä metanolin määrää. Nykyisin käytössä olevassa variaatiossa metanolia käytetään 27 ml ja biodieseliä 3 ml. Aineet sekoitetaan keskenään läpinäkyvään näyteastiaan ja jätetään selkeytymään 10–30 minuutiksi. Jos näyteastian pohjalle alkaa erottua biodieseliä, on reaktio alireagoanut eli katalyyttiä on ollut liian vähän. Mitä suurempi määrä biodieseliä erottuu, sitä suurempi oli katalyytin vaje. (Cholvanich 2006, 8)

Jos aineet sekoittuvat täydellisesti keskenään, on reaktio joko onnistunut tai sitten ylireagoanut. Testin heikkoutena on se, että sillä pystytään toteamaan vain mahdollinen katalyytin vaje.

Myöskään metanolitestiä emme tehneet järjestelmällisesti jokaiselle näytteelle vaan kokeilimme sen toimivuutta yhdessä näytteessä. Reaktioajan jälkeen näyteastian pohjalla ei ollut havaittavissa biodieseliä. Tästä päättelimme, että prosessi on joko onnistunut tai ylireagoanut. Ottaessamme huomioon myös vesitestin tuloksen, päättelimme, että valmistusprosessissa käyttämämme katalyyttimäärät ovat oikeita.

6 PÄÄTELMÄT

Opinnäytetyöni oli tarkoitus olla yksinkertainen ja helppolukuinen RME-biodieselin laadunhallintaopas maatilayrittäjälle. Työssä oli tarkoitus kertoa rypsin ja rapsin viljelystä, RME-biodieselin valmistuksesta, laatuun vaikuttavista tekijöistä ja laadunhallinnasta. Tämä tavoite jäi kuitenkin saavuttamatta. Sen sijaan sain kerättyä kattavat tiedot rypsin ja rapsin viljelystä sekä biodieselin valmistusprosessista.

En päässyt opinnäytetyöprosessin alussa asettamiini tavoitteisiin, koska projektin aikana selvisi laboratoriokokeiden korkea hinta ja tästä syystä työn tilaaja ei pystynyt maksamaan tarvittavia kokeita. Osan työstä pelastivat Tekniikan ja liikenteen yksikössä teetetyt laboratoriokokeet. Niistä saaduista tuloksista havaittiin, että tutkittujen ominaisuuksien osalta pääsemme ainakin osittain standardin täyttämiin laatuvaatimuksiin. Valmistamamme biodieselin liian korkea vesipitoisuus on sellainen tekijä, jonka pystyy saamaan tehokkaammalla kuivauksella standardin vaatiman rajan alle.

Päästäänkö standardin vaatimaan tasoon käytetyllä laitteistolla ja menetelmillä kaikkien ominaisuuksien osalta ei voi sanoa suppean koesarjan vuoksi. Tämän toteaminen vaatisi täydellinen, standardin mukaisen laadunmäärityksen.

Kenttäkokeiden osalta opinnäytetyöni jäi hyvinkin torsoksi. Pystyin kuitenkin tunnistamaan käyttökelpoisia menetelmiä esteröinnin onnistumisen tarkkailuun. Näitä olivat metanolitesti ja vesitesti. Viskositeetin määrittäminen kenttäoloissa jäi myös kysymysmerkiksi. Viskositeetin mittaustulosten vaativuuden vuoksi en voi olla varma kykeninkö määrittämään laitevakiota aivan oikein. Mahdollista voi olla myös se, että laboratorioissa tehdyt viskositeettimittaukset eivät pidä paikkaansa. Tämä koesarja vaatisi lisätutkimuksia, jotta voitaisiin todeta missä mahdollinen vika on.

Maatilakokoluokan biodieseltuottajalle laboratorioissa suoritettavat laadunmäärityskokeet ovat liian kalliita. Raaka-aineen hinnan tulisi laskea rajusti, jotta

biodieselin tutkimisesta tulisi kannattavaa. Hintojen laskua odotellessa täytyy tuottajien tyytyä kehittämään omia valmistusmenetelmiä ja pyrkiä saamaan niistä vakioita. Rypsi- ja rapsiöljy ovat raaka-aineena hyvin tasalaatuista, joten vakioituilla menetelmillä pitäisi pystyä valmistamaan aina tasalaatuista RME-biodieseliä.

Tällä hetkellä rypsin viljely biodieselin raaka-aineeksi ei ole kannattavaa. Jos viljelyksessä on rypsiä, niin se kannattaa markkinoida suoraan elintarviketeollisuuden käyttöön. Rypsin satotasojen kannalta Suomi on varteenotettava viljelypaikka ja jos ilmasto tästä lämpenee edelleen niin tulevaisuudessa voi olla mahdollista siirtyä suuremmissa määrin satoisamman rapsin viljelyyn.

Tämän työn pohjalta syntyi tarve lisätutkia panostyyppisellä laitteistolla tuotetun biodieselin laatua ja kehittää maatilakokoluokan tuottajille laadunhallintajärjestelmää edelleen. Mahdollisten laadunmäärityskokeiden tarjouspyyntöjä kannattaisi lähettää myös Suomen ulkopuolelle esim. Keski-Eurooppaan. Siellä hintataso voi olla alhaisempi suuremman asiakaskunnan ja kilpailun vuoksi.

Opinnäytetyöprosessi oli minulle sisällöllisesti haastava. Tavoite luoda laadunhallintaopas maatilakokoluokan RME-biodieselintuottajalle oli kunnianhimoinen tavoite. Prosessiin varatut panokset ilmenivät kuitenkin liian pieniksi ja osa yhteistyökumppaneista katosi matkalla. Vaikeimpana asiana oli löytää uusi motivaatio ja suunta siinä vaiheessa, kun huomasin, ettei tavoitteeseen tullakkaan pääsemään. Onneksi suunta löytyi ja työ alkoi hahmottua paperille. Erityiskiitos työn ohjaajalle aktiivisesta tilannehallinnasta. Ilman sitä tännekään asti ei olisi päästy.

Lopuksi vielä kiitos Susulle ,Päiville, kotiväelle ja ystäville.

LÄHTEET

1305/2007 Laki nestemäisten polttoaineiden valmisteverosta annetun lain muuttamisesta. 2007. Viitattu 4.4.2008. Finlex, saadokset alkuperäisinä <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2007/20071305>

Cholvanich N. 2006. Biodieselin standardit ja laadunmääritys. Raportti, Jyväskylän ammattikorkeakoulu, luonnonvarainstituutti.

Hyytiäinen T., Hedman – Partanen R. & Hiltunen S. 1995. Kasvituotanto 2. Helsinki: Kirjayhtymä

Kasvitauditietokanta. 2008. Kasvinsuojeluseura. Viitattu 18.4.2008. <http://www.kasvinsuojeluseura.fi/Tasapainoinen/Kasvitaudit/tabid/1876/Default.aspx?topic>

Malkki L. 2006a. Rypsiöljyn metyyliesterin paikallinen valmistus ja käyttö. Pro gradu -tutkielma. Jyväskylän yliopisto, kemian laitos, uusiutuvan energian koulutusohjelma.

Malkki L. 2006b. Rypsiöljyn metyyliesterin valmistus ja analysointi laboratoriossa. Erikoistyöselostus, Jyväskylän yliopisto, kemian laitos, uusiutuvan energian koulutusohjelma.

Specification for biodiesel (B100) ASTM D6751-07b. National biodiesel board 2007. Viitattu 2.5.2008. http://www.biodiesel.org/pdf_files/fuelfactsheets/bdspec.pdf

Nestemäisten polttoaineiden valmisteverolain (1472/1994) ja sähkön ja eräiden polttoaineiden valmisteverolain (1260/1996) lakimuutokset. 2008. Tulli, tiedotarkisto. Viitattu 4.4.2008. http://www.tulli.fi/fi/01_Ajankohtaista/06_Arkisto/3_008_tht2007/tht208.jsp

OVA-ohjeet. 2008. Työterveyslaitos. Viitattu 2.5.2008. <http://www.ttl.fi/internet/ova/default.htm>

Renewable Energy Fact Sheet Finland, 23.1.2008. 2008. EU Komissio. Viitattu 24.4.2008. http://ec.europa.eu/energy/climate_actions/doc/factsheets/2008_res_sheet_finland_en.pdf

Rypsin ja rapsin tasapainoinen kasvinsuojelu. 2005. Kasvinsuojeluseura RY. Kasvinsuojeluoppaat 7.

SFS-standardien luettelo. 2008. Suomen standardoimisliitto SFS. Viitattu 13.1.2008. <http://www.sfs.fi/luettelo/sfs.php?standard=SFS-EN%2014214%3Aen>

Solio J. 2006. Preseco konsernin esitelmä. Viitattu 2.5.2008. <http://www.prizz.fi/linkkitiedosto.aspx?taso=3&id=210&sid=265>

Sopimusviljojen ja öljykasvien viljelyohjeet 2007. 2007. Raisio-yhtymä. Viitattu 10.10.2007.

http://192.49.187.88/maatalousryhma/oppaat/Viljelyohjeet_2007.pdf

Tuhoeläintietokanta. 2008. Kasvinsuojeluseura. Viitattu 18.4.2008.

<http://www.kasvinsuojeluseura.fi/Tasapainoinen/Tuhoeläimet/tabid/1877/Default.aspx>

Tulisalo U. 2008. Öljykasvinviljelijän opas. Viitattu 17.4.2008.

http://www.agronet.fi/rypsi2000/index_lukijalle.html

Vihma A., Aro-Heinilä E. & Sinkkonen M. 2006. Rypsi biodieselin (RME) maataluotannon kannattavuus. MTT selvityksiä 115. Helsinki: MTT taloustutkimus.

Öljykasvien kasvitaudit. 2008. Farmit.net. Viitattu 17.4.2008.

http://www.farmit.net/farmit/fi/03_kasvinviljely/06_kasvinsuojelu/02_kasvitaudit/02_tunnistuskuvat/03_oljykasvien_kasvitaudit/index.jsp

Öljykasvien tuholaiset. 2008. Farmit.net. Viitattu 17.4.2008.

http://www.farmit.net/farmit/fi/03_kasvinviljely/06_kasvinsuojelu/03_tuhoelaimet/02_tunnistuskuvat/04_oljykasvien_t/index.jsp

LIITTEET

Liite 1. Green Fuels Fuelmeister 150LE biodieselprosessorin toiminta- ja käyttöohjeen mukainen titrausohje:

1. ” Käyttöohjeen mukana oleva `Öljyn titraatiotesti -menetelmä` lomake asetetaan työskentelytasolle.
2. Lomakkeen jokaiseen kolmeen ympyrään asetetaan kertakäyttökuppi.
3. Vasempaan kuppiin suihkutetaan 15 mm alkoholia (metanolia tai denaturoitua alkoholia).
4. Sekoitetaan titrausliuos pulloa (0,1 % NaOH) ja sitä suihkutetaan oikeanpuoleiseen kuppiin 15 mm.
5. Isolla pipetillä siirretään vasemmasta kupista keskimmäiseen kuppiin 10 ml alkoholia.
6. Pienempää pipettiä käyttäen otetaan reaktiotankista 1 ml näyte keskimmäiseen kuppiin.
7. Pienempää pipettiä käyttäen öljyn ja alkoholin sekoitusta sekoitetaan imemällä ja suihkuttamalla sitä pipetillä kunnes öljypisarot ovat huomattomia.
8. Kolme pisaraa pH liuosta lisätään keskimmäiseen kuppiin ja sekoitetaan perusteellisesti. Havaitaan, että väri on oranssi.
9. Asteikolla varustettua pipettiä pidetään tiukalla otteella siten, että peukalolla kiinni pitäen pipetin numerot ovat helposti luettavissa.
10. Oikeasta kupista vedetään titrausliuosta, kunnes taso sen taso pipetissä on tarkalleen nolla. Pipettiin ei saa mennä ilmakuplia. Pipettiin kannattaa vetää ylimääräistä nestettä ja vapauttaa siitä niin, että taso saadaan tarkalleen nolnaan.
11. Pipetistä tiputetaan titrausliuosta, sekoittaen keskimmäiseen kuppiin.
12. Titrauksen lisääminen lopetetaan kun nesteen väri osoittaa pH:n asetuvan 8 (tumman vihreä) ja 9 (sinertävän vihreä) välille. Käytetty titrausnesteen määrä (ml) merkataan ylös.
13. Loppuosa titrauksesta hävitetään kaatamalla se sanomalehteen. Pipetissä olevaa titrauksen loppuosaa ei tule koskaan kaataa takaisin kuppiin tai pulloon!
14. Lomakkeen toisella puolella olevasta taulukosta valitaan sopivin erän kokoa ja vasemmalta puolelta käytetyn titrauksen määrää (ml) vastaava luku. Taulukon kohdasta 'katalyyttien (NaOH tai KOH) grammat', selviävät paljonko katalyyttiä tarvitaan, joko täydelle tai puolikkaalle erälle.

Liite 2. Tarjouspyyntö laboratoriokekeista

Jyväskylän ammattikorkeakoulun Luonnonvarainstituutin hallinnoima EU -rahoitteinen hanke järjestää tarjouskilpailun.

1 Tausta

Jyväskylän ammattikorkeakoulun Luonnonvarainstituutti on keskittänyt bioenergiaan liittyvät koulutus ja T&K –toiminnan Saarijärven Kolkanlahdessa sijaitsevaan Bioenergiakeskukseen (<http://www.jamk.fi/bioenergia>).

2 Sisältö

Tarjouksesta tulee käydä ilmi EN 14214 standardin täyttävän laboratoriotutkimuksen hinta sekä seuraavien tutkimusten hinnat:

- ominaispaino + 15° (ISO 12185)
- viskositeetti + 40° (ISO 31041)
- rikkipitoisuus (ISO 20846)
- setaaniluku (ISO 5165)
- vesipitoisuus (ISO 12937)

3 Hinnoittelu

Tarjouksen tulee sisältää tutkimusten hinnat ARVONLISÄVEROLLISINA.

4 Toimitusaika

Tilaaaja pyrkii tekemään tilauspäätöksen viikolla 26 ja toimitus 4 viikon kuluessa tilauspäätöksestä.

5 Maksuehto

21 pv netto

6 Sopimusehdot

Tarjouskilpailun jälkeen Tilaaajan ja Toimittajan välille tehdään kilpailutusasiakirjoihin perustuva sopimus.

7 Päätöksen perusteet (valintakriteerit)

Tarjouksista valitaan se, joka on kokonaistaloudellisesti edullisin. Kokonaistaloudellisuutta arvioitaessa otetaan huomioon:

- Hinta (90 %)
- Toimitus (10%)

8 Tarjousten käsittely

Valinnasta lähetetään tarjoajalle tieto kirjallisesti tai sähköpostilla. Tilaaaja pidättää oikeuden hyväksyä tai olla hyväksymättä tarjous kokonaisuudessaan tai osittain.

9 Tarjousasiakirjojen julkisuus

Mikäli tarjoukseen sisältyy tekijän liike- tai ammat-
tosalaisuuksia, ko. salassa pidettävät kohdat pyyde-
tään merkitsemään tarjousasiakirjoihin selkeästi, mie-
lällään erillisellä liitteellä.

10 Tarjouksen jättöaika ja voimassaoloaika

Pyydämme Teitä toimittamaan tarjouksenne
28.6.2007 mennessä sähköpostitse osoitteeseen
hannu.vilkkila@jamk.fi

Myöhästyneinä saapuneita tai muutoin tarjouspyyn-
nön vastaisia tarjouksia ei oteta huomioon.

Tarjousten tulee olla voimassa vähintään kaksi kuu-
kautta yllämainitusta tarjousten viimeisestä jättöpäi-
västä lukien.

11 Lisätietoja

Tarjouspyyntöön liittyvistä asioista saa lisätietoja alle-
kirjoittaneelta.

JYVÄSKYLÄN AMMATTIKORKEAKOULU

Hannu Vilkkilä

Liite 3. Laadunhallintapöytäkirja

| | | | | | |
|----------|--|-------------|--|--------------|--|
| Erä Nro: | | Öljytyyppi: | | Öljyn lähde: | |
| Nimi: | | | | | |

| Vaihe 1 | | | | | |
|---------------------------------------|--|-------------------------|--|-------------------------|--|
| Näyte nro. | | Näytteenottopäivä | | Näytteenottoaika | |
| Sameus | | Väri | | pH | |
| Erän koko | | Erän paino | | Ominaispaino | |
| Näytteen koko | | Metanolin käyttö (l) | | Katalyyttimäärä (ml) | |
| Viskositeetti (mm ² /s) | | Lämpötila (°C) | | Titraatio (ml) | |

| Vaihe 2 | | | | | |
|--------------------------|--|-------------------|--|-------------------------------|--|
| Näyte nro. | | Näytteenottopäivä | | Näytteenottoaika | |
| Sameus | | Väri | | pH | |
| Biodieselin mää- rä | | Biodieselin paino | | Biodieselin omi- naispaino | |
| Glyserolin mää- rä | | Glyserolin paino | | Glyserolin omi- naispaino | |
| Vesitestin päätelmät | | | | | |
| Metanolitestin päätelmät | | | | | |

| Vaihe 3 | | | | | |
|---------------------------------------|--|-------------------|--|-------------------------------|--|
| Näyte nro. | | Näytteenottopäivä | | Näytteenottoaika | |
| Sameus | | Väri | | pH | |
| Biodieselin mää- rä | | Biodieselin paino | | Biodieselin omi- naispaino | |
| Viskositeetti (mm ² /s) | | Lämpötila (°C) | | Vesipitoisuus | |

| Vaihe 4 | | | | | |
|------------------------------------|--|-------------------|--|--------------------------|--|
| Näyte nro. | | Näytteenottopäivä | | Näytteenottoaika | |
| Sameus | | Väri | | pH | |
| Biodieselin määrä | | Biodieselin paino | | Biodieselin ominaispaino | |
| Viskositeetti (mm ² /s) | | Lämpötila (°C) | | Vesipitoisuus | |
| Metanolitestin päätelmät | | | | | |

| | | | | | |
|---|--|---|--|---|--|
| Uudelleenprosessointi: erän koko | | Uudelleenprosessointi: Titraatio (ml) | | Uudelleenprosessointi: katalyytin määrä (g) | |
| Uudelleenprosessointi: Metanolin käyttö | | Uudelleenprosessointi: glyserolin määrä | | Uudelleenprosessointi: Esteröintyneen biodieselin määrä (% m/m) | |