

# LIHALUUAINEKSEN TERMINEN HYÖDYNTÄMINEN



Ammattikorkeakoulun opinnäytetyö

Bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma

Visamäki, 7.10.2011

Carita Viitamäki

VISAMÄKI

Bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma  
Elintarviketeknologia

**Tekijä**

Carita Viitamäki

**Vuosi** 2011

**Työn nimi**

Lihaluuaineksen terminen hyödyntäminen

TIIVISTELMÄ

Suomessa syntyy suuri määrä lihaluuainesta, jolle olisi löydettävä uusia hyötykäyttökohteita. Tällä hetkellä tämä syötäväksi kelpaamaton teurassivutuote hyödynnetään turkiseläinrehuna, lihaluujauhona (käsitellään renderöintilaitoksella) ja lämmöntuotannossa (mm. riskiaineen poltto). Turkiseläinrehukäytön väheneminen ja maapallon fosforivarojen ehtymisen kasvattavat lihaluuaineen hyötykäytön merkitystä.

Opinnäytetyö on osa Hyötyteuras- hanketta, joka on Hämeen ammattikorkeakoulussa käynnissä oleva Tekesin Symbio- ohjelmaan kuuluva hanke. Hyötyteuras- hankkeen päätutkimusosapuoli, MTT, on käsitellyt teurassivutuota entsymaattisesti, arvokkaan proteiininjakeen talteenottamiseksi ja hyödyntämiseksi. Samalla aineksesta on erotettu rasva. Tässä työssä selvitettiin jäljelle jääneen aineksen soveltuvuutta termiseen pyrolyysi- ja kaasutuskäsittelyyn. Työn kirjallisuusosassa esitetään tietoa pyrolyysistä, kaasutuksesta ja lihaluuaineksesta. Työn kokeellisessa osassa selvitettiin entsymaattisesti käsitellyn naudan ja porsaan lihaluuaineen ja 1. luokan lihaluujauhon (LLJ) pyrolyysi- ja kaasutuskäyttötymistä ja raaka-aineiden sekä tuhkien ominaisuuksia.

Entsymaattisesti käsitellyt lihaluuaineet ja kategorian 1. LLJ pyrolysoituivat ja kaasuuntuivat hyvin. Entsyymikäsitellystä lihaluuaineksesta n. 50 % oli epäorgaanista ainesta (LLJ:lla n. 30 %) koostuen pääosin kalsiumfosfaatista, joka jäi kokonaan tuhkaan. Lihaluuainekseen lämpöarvot olivat kohtuulliset (kalorimetrinen 11- 13 MJ/kgka, tehollinen n. 5- 6 MJ/kg). Lihaluuaineen kaasutusnopeudet (850 °C, 80 N<sub>2</sub> + 20 % CO<sub>2</sub>) olivat hyviä verrattuna esim. purun kaasutusnopeuteen, mikä voi selittyä esim. lihaluuainesten sisältämän natriumin ja kalsiumin katalyyttisellä vaikutuksella. Sekä SEM- kuvien että murskalujuustestitulosten perusteella LLJ sint-raantui selvästi, mikä tukee nykykäyttökokemuksia LLJ:n kattilapoltoista. Sen sijaan entsymaattisesti käsitellyt lihaluuaineet eivät osoittaneet sint-raantumisen piirteitä eli todennäköisesti näiden terminen prosessointi ei aiheuta tuhkan sulamisesta aiheutuvia ongelmia esim. kattiloilla.

**Avainsanat** Pyrolysointi, kaasutus, lihaluujauho, teurassivutuote, lihaluuaines

**Sivut** 38 s. + liitteet 16 s.

VISAMÄKI

Degree Programme in Biotechnology and Food Engineering  
Food Engineering

**Author**

Carita Viitamäki

**Year** 2011

**Subject of Bachelor's thesis**

Thermal utilization of meat- and bonematerial

---

**ABSTRACT**

In Finland the slaughterhouses and meat industry produces much meat and bone material as by-products. Nowadays all the meat and bone material is used as fur animal feed as such or as meat and bone meal (i.e. as rendered material) and the risk material is burned. The decreased need for fur animal feed and increased need for phosphorus recovery are reasons to find new utilization options for meat and bone material.

This thesis is a part of the project called Hyötyteuras. The project is run by HAMK University of Applied Sciences and MTT, and financed by The Finnish Funding Agency for Technology and Innovation. MTT have done enzymatic treatments for meat and bone material to recover valuable proteins for further use. At the same time fat was removed. The aim of this thesis was to find out the suitability of enzymatically treated meat- and bonematerial for thermal processing. Some knowledge about pyrolysis, gasification and meat and bone material was written based on literature. In the experimental part of this thesis, pyrolysis and gasification behavior, properties and composition of the raw materials and ashes were studied. The raw materials were: enzymatically treated material (both from pork and bovine) and category 1. - meat and bone meal (MBM, risk material).

Enzymatically treated meat and bone material and category 1. - MBM pyrolysed and gasified well. About 50 % of enzymatically treated meat and bone material and 30 % of MBM was inorganic consisting mostly of calcium phosphate that completely remained in ash. Heating values were reasonable (calorimetric 11- 13 MJ/kg ds, effective about 5- 6 MJ/kg). The gasification rate of meat and bone material (at 850 °C, 80 N<sub>2</sub> + 20 % CO<sub>2</sub>) was good (compared to e.g. the rate of wood) that can be explained with the catalytic effect of sodium and calcium in meat and bone material. Both SEM- pictures and crushing test results showed that MBM has a high sintering tendency that supports the experiences in boiler burning of MBMs. Instead, enzymatically treated meat- and bonematerials did not show any signs of sintering, so, thermal processing might not cause ash melting problems for example in boilers.

**Keywords** Pyrolysis, gasification, MBM, animal by-product, meat and bone material

**Pages** 38 p. + appendices 16 p.

## SISÄLLYS

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | JOHDANTO .....   | 1  |
| 2     | PYROLYYSI .....  | 2  |
| 2.1   | Yleistä.....   | 2  |
| 2.2   | Käyttösovellutuksia.....                                       | 3  |
| 3     | KAASUTUS .....   | 5  |
| 3.1   | Yleistä.....   | 5  |
| 3.2   | Sivujakeet .....   | 5  |
| 3.2.1 | Tuhka .....  | 5  |
| 3.2.2 | Haihtuvat .....  | 6  |
| 3.3   | Käyttösovellutuksia.....                                       | 6  |
| 3.4   | Prosessikuvauksia .....  | 6  |
| 4     | LIHALUUAINES RAAKA-AINEENA .....                               | 9  |
| 4.1   | Ihmisravinnoksi kelpaamaton teurassivutuote.....               | 9  |
| 4.1.1 | Saatavuus.....   | 10 |
| 4.2   | Lihaluujauho .....   | 12 |
| 4.2.1 | Valmistus ja käyttö .....                                      | 12 |
| 4.2.2 | Energiakäyttö.....   | 13 |
| 5     | LUUHIILI.....  | 15 |
| 5.1   | Valmistus .....  | 15 |
| 5.2   | Käyttösovellutuksia.....                                       | 15 |
| 6     | KOKEELLISEN TYÖN TOTEUTUS.....                                 | 16 |
| 6.1   | Näytteet ja niiden prosessointi.....                           | 16 |
| 6.2   | Esivalmistelut.....  | 17 |
| 6.3   | Kuiva-aine ja typpimääritykset .....                           | 18 |
| 7     | NÄYTEANALYYSI- JA KAASUTUSTULOKSET .....                       | 20 |
| 7.1   | Analyysit kaasutukseen käytetyistä näytteistä.....             | 20 |
| 7.1.1 | Kuiva-aine, orgaaninen aine ja tuhka.....                      | 20 |
| 7.1.2 | Typpi- ja proteiinipitoisuus .....                             | 22 |
| 7.1.3 | Muu kemiallinen koostumus .....                                | 22 |
| 7.1.4 | Lämpöarvot .....   | 23 |
| 7.2   | Lihaluuaineen kaasutus (TGA) .....                             | 23 |
| 8     | TUHKA-ANALYYSI- JA TESTITULOKSET .....                         | 27 |
| 8.1   | Kemiallinen koostumus .....                                    | 27 |
| 8.2   | Pyyhkäisyelektronimikroskointi eli SEM- analyysitulokset ..... | 28 |
| 8.3   | Sintraus- ja murskalujuustestit.....                           | 31 |
| 8.3.1 | Tuhkan esivalmistelut .....                                    | 31 |
| 8.3.2 | Pillerit.....  | 32 |

|                        |    |
|------------------------|----|
| 8.3.3 Tulokset.....    | 34 |
| 9 JOHTOPÄÄTÖKSET ..... | 36 |
| LÄHTEET .....          | 38 |

## LIITTEET

|          |   |
|----------|---|
| Liite 1  | Seulonta ja jauhamistulokset entsyymikäsitellyn porsaan ja naudan lihaluuaineksista |
| Liite 2  | Kuiva-ainetaulukot (esivalmistelut)   |
| Liite 3  | Typpimääritykset  |
| Liite 4  | Kuiva-ainetaulukko (kokonais ka kaasutukseen käytetyistä näytteistä)                |
| Liite 5  | Kuiva-ainetaulukko (orgaaninen ka kaasutukseen käytetyistä näytteistä)              |
| Liite 6  | Lihaluujauhon kaasutuskäyrät  |
| Liite 7  | Naudan kaasutuskäyrät   |
| Liite 8  | Porsaan kaasutuskäyrät  |
| Liite 9  | Purun 1. ajon kaasutuskäyrät  |
| Liite 10 | Purun 2. ajon kaasutuskäyrät  |
| Liite 11 | Purun 3. ajon kaasutuskäyrät  |
| Liite 12 | Purun 1., 2., ja 3. ajon kaasutuskäyrien vertailu                                   |
| Liite 13 | Puru- Porsas seoksen kaasutuskäyrät   |
| Liite 14 | Kuvia seulonnasta   |
| Liite 15 | Kuvia tuhkapillereiden valmistuksesta   |
| Liite 16 | Kuvia kaasutuksesta   |

## 1 JOHDANTO

Suomessa teurastettiin vuonna 2010 yhteensä noin 57,5 miljoonaa kpl erilaisia tuotantoeläimiä (naudat, siat, siipikarja, vuohet, lampaat ja hevoset). Suurimman ruhomäärän tuottivat siat, siipikarja ja nauta (Teurastamotilasto 12/2010). Sikojen ja nautojen ruhoista suurin osa käsitellään sivutuotteena, vuosittain noin 200 000 tonnia. Uusien käyttökohteiden löytäminen teuraslihaluuaineekselle on tärkeää. Turkiseläintuotannon väheneminen ja tämän myötä lihaluuaineksen vähentynyt käyttö turkiseläinrehuna pakottaa etsimään lihaluuaineekselle uutta hyötykäyttöä. Maapallon fosforivarojen hiipuesssa on lihaluuaineksen sisältämän kalsiumfosfaatin hyödyntäminen fosforinlähteenä mahdollisesti kannattavaa. Tällä hetkellä fosforia tuotetaan louhimalla fosforikivistä ja esimerkiksi jatkuva peltojen tehoviljely tuo pakottavan tarpeen etsiä uusia fosforilähteitä kiertoon. Fosforia tarvitaan muun muassa lannoitteissa (kts. Hyötyteuras- hankkeeseen tehty opinnäytetyö, Aalto 2010, luku 4.).

Tämän opinnäytetyön aiheena on lihaluuaineksen terminen hyödyntäminen. Opinnäytetyö on osa Tekesin rahoittamaa Hyötyteuras- hanketta, joka on Hämeen ammattikorkeakoulussa käynnissä oleva Tekesin Symbio- ohjelmaan kuuluva hanke. Hankkeen tavoitteena on löytää ja kehittää uusia taloudellisia teurassivutuotteiden prosessointimenetelmiä. Lihaluuaineksen pyrolysointi ja kaasutus ovat vaihtoehtoja. Kemialliselta osalta lihaluuaineuksessa oltiin kiinnostuneita sen sisältämistä epäorgaanisista osuuksista ja niiden käytöstä mahdollisesti lannoitetarkoitukseen sekä orgaanisen osuuden muuttumisesta termisesti prosessoitaessa. Opinnäytetyö suoritettiin osana projektia Hämeen ammattikorkeakoululle.

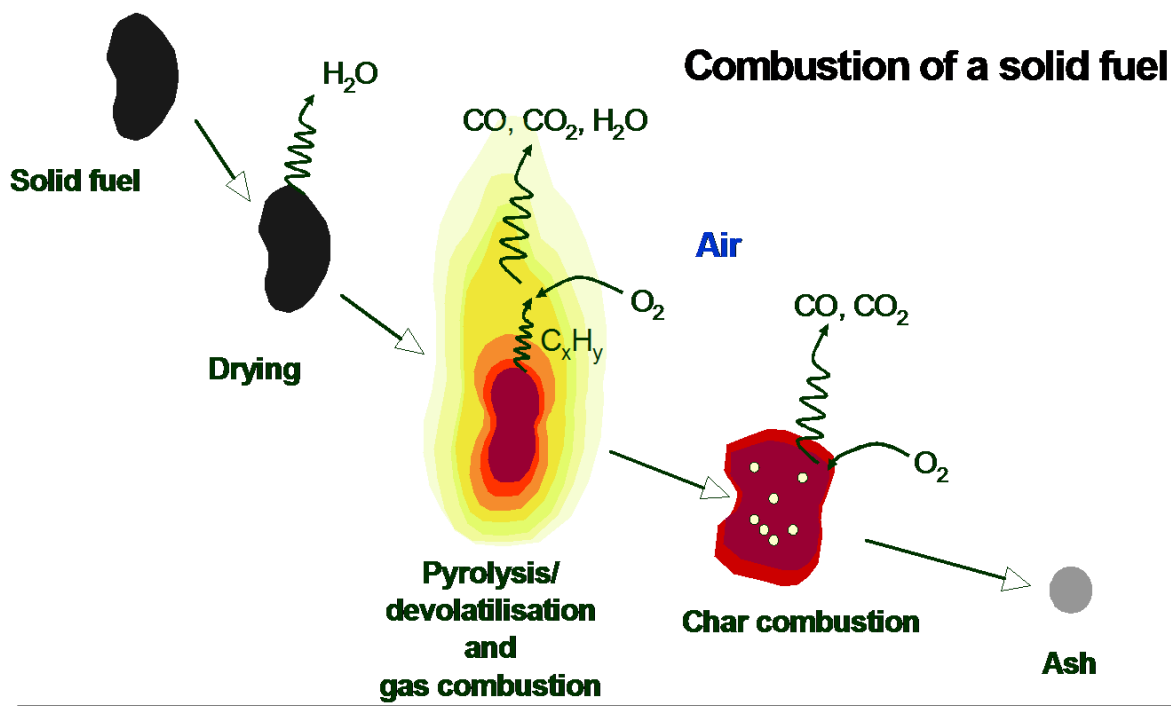
Hyötyteuras- hankkeessa päätettiin selvittää entsymaattisesti käsitellyn lihaluuaineksen sekä ongelmallisen kategorian 1. lihaluujauhon eli riskiaineksen pyrolyysi- ja kaasutuskäyttötymistä. Entsymaattisen käsittelyn lihaluuaineekselle teki MTT, erilaisia kokeellisia määrittäyksiä tehtiin HAMKissa ja entsymaattisesti käsiteltyjen lihaluuainesten pyrolyysi- ja kaasutuskokeet suoritettiin Åbo Akademiassa. Lihaluuainesta pyrolysoitaessa muodostui koksia, jonka termistä prosessointia jatkettiin kaasuttamalla ainesta hallitussa kaasukehässä tuhkaksi. Opinnäytetyön keskeisenä tavoitteena oli selvittää lihaluuaineksen pyrolysoinnin ja kaasutuksen vaikutus lopputuotteisiin eli koksiin ja tuhkaan sekä selvittää näiden sivutuotteiden koostumusta ja käyttökohteita.

Hyötyteuras-hanke on Hämeen ammattikorkeakoulun (HAMK), Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskuksen (MTT) ja Lihateollisuuden tutkimuskeskuksen (LTK) yhteistyöprojekti. Projektissa mukana ovat Honkajoki Oy, Atria Oyj, HK Ruokatalo Oy ja Neste Jacobs Oy. Hanke on aloitettu vuonna 2009 ja päättyy vuoden 2011 lopussa.

## 2 PYROLYYSI

### 2.1 Yleistä

Pyrolyysi tekniikkana on lämmön avulla jalostamista. Pyrolyysiä kutsutaan myös kuivatislaukseksi, lämmöllä muuntamiseksi, termokemialliseksi muuntamiseksi ja desktruktiiviseksi tislaukseksi. Pyrolyysi tapahtuu ilman liekkiä, hapen läsnäoloa säädellen ja prosessia ohjataan muun muassa reaktorin tyypin ja rakenteen, lämpötilan ja lisäysten avulla tavoitteiden mukaisesti. Saantoon ja saatujen tuotteiden ominaisuuksiin vaikuttavat vahvasti pyrolysointiolosuhteet, kuten lämpötila, partikkelikoko, lämmitysaste, viipymäaika, katalyytit, erilaiset kaasukehät ja biomassan tyyppi (Pütin, Ates & Pütin 2007; Rutkowski 2010). Pyrolyysistä voidaan puhua tarkoittaen sitä osana palamisreaktiota tai itsenäisenä pyrolysointiprosessina. Tässä tarkastellaan lähinnä pyrolyysiä prosessina. (Huang, Kuan, Chiueh & Lo 2010; Artikkel 2008- 2011) Pyrolyysi on osana palamista, jossa kiinteä aines ensin kuivuu (vesi haihtuu sisältä ja pinnalta) ja alkaa pyrolysoitumaan (jatkaen kuivumista ja vapauttaen kaasuja, kuten hiilidioksidia ja hiilimonoksidia) muodostaen koksia. Koksi jatkaa kaasujen muodostamista ja tuhkiintuu. Kuvassa 1. on esitetty palamisen vaiheet, johon pyrolyysi sijoittuu kuivumisvaiheen jälkeen ennen koksen palamisvaihetta.



Kuva 1. Palamisen vaiheet (Åbo Akademi; esitetty Åbo Akademin luvalla)

Pyrolyysi voidaan jakaa kolmeen pääryhmään; hiilletykseen (tuotteena esimerkiksi luuhiili), nestetykseen (tuotteena yleensä pyrolyysiöljy) ja kaas-

tukseen (energiaksi). Pyrolyysiprosessin lämpötila vaihtelee välillä 300 – 1200 °C. Pyrolyysi- kaasutusvaiheissa tapahtuvat kemialliset reaktiot ovat:

1. Pyrolyysivaiheessa hiilipitoinen aines lämpenee, haihtuvat aineet (”volatiles”) vapautuvat ja koksia muodostuu. Prosessi on riippuvainen hiilipitoisen aineen ominaisuuksista, joka myös määrittelee rakenteen muodostuvalle koksille.
2. Kaasutusvaiheen alussa volatilit ja osa hiilestä reagoivat hapen kanssa (palamisreaktio) muodostaakseen hiilidioksidia ja hiilimonoksidia, jotka tuottavat lämmön myöhempiin kaasutus reaktioihin. Perusreaktio on  $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$ , jossa C esittää hiilipitoista orgaanista yhdistettä.
3. Kaasutusvaihe tapahtuu, kun hiili reagoi hiilidioksidin ja vesihöyryn kanssa muodostaakseen hiilimonoksidia ja vetyä. Reaktio on  $C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$
4. Lisäksi reversiibeli kaasufaasi saavuttaa tasapainon hyvin nopeasti kaasutuslämpötiloissa (tässä samassa tapahtuu reaktio, jossa hiilimonoksidi reagoi vesihöyryn kanssa ja muodostaa hiilidioksidia ja vetyä). Tämä tasapainottaa hyvin hiilimonoksidin, hiilidioksidin, höyryn ja vedyn konsentraatiota. Reaktiona  $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$

Pyrolysoinnista saadaan koksia (luuhiili) ja kaasuja. Orgaanisten materiaalien pyrolysointi tuottaa palavia kaasuja, jotka sisältävät hiilimonoksidia, vetyä ja metaania sekä muita hiilivetyjä. Jos kaasut jäädytetään, nesteet kondensoituvat tuottaen öljy/terva jäännöstä ja jättevettä. Pyrolyysi tyypillisesti tapahtuu paineen alla ja yli 430 °C:n lämpötilassa. Pyrolyysikaasut vaativat jatkokäsittelyn. Kaasut voidaan käsitellä sekundäärisessä palamiskammiossa, liekkiä ja osittain kondensoituna. Pienhiukkasten poistolaitteisto kuten kangassuodattimet tai märkäerotin ovat suosittavia kaasujen käsittelyprosessissa. (Huang ym. 2010; Federal Remediation Technologies Roundtable (FRTR) n.d.; Wikipedia n.d., pyrolyysi)

## 2.2 Käyttösovellutuksia

Prosessina pyrolysointi on yksinkertainen. Tuote syötetään kuumiin olotiloihin, jossa se ensin kuivuu ja sen jälkeen pyrolysoituu. Kuivumisen ja pyrolysoinnin raja on joskus vaikea erottaa, sillä tuote voi kuivua sisältä ja pyrolysoitua samanaikaisesti pinnalta.

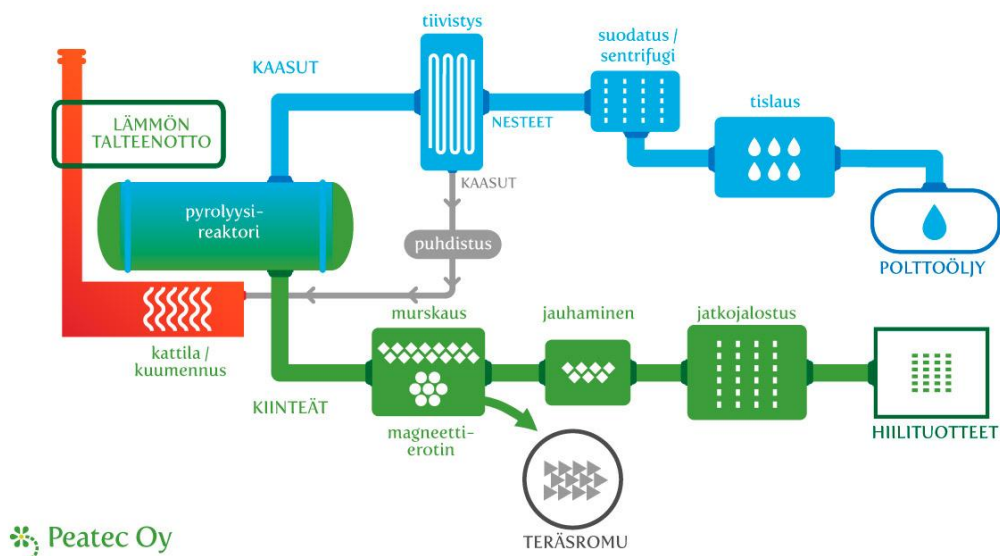
Pyrolyysissä käytetään normaalia kattilaa tai uunia (reaktoria), johon syötetään polttoainetta ja syntyneet pyrolyysikaasut ja koksi poistetaan. Koska pyrolyysi yleensä tapahtuu hapettomassa tilassa, syntyy synteetikaasuja, mutta raaka-aine ei varsinaisesti pala vaan hiiltyy. (Wikipedia n.d, pyrolyysi, Zafar 2008)

Pyrolyysin käyttöä on paljon tutkittu polttoaineiden valmistamiseksi erilaisista biomassoista, kuten jätteistä, viljasta ja puusta. Esimerkkinä UPM:n kehitteillä olevassa niin sanotussa toisen sukupolven (2 G) biopolttoaineen tuotantoprosessissa käytetään pyrolyysiä bioöljyn valmistamiseen kannontähteistä ja



muista puujätteistä. Pyrolyysiyksikkö on tässä tapauksessa yhteydessä paperitehtaan voimalaitokseen, josta saadaan energiaa molempiin suuntiin, sekä pyrolyysiprosessiin että paperitehtaalte. (Sohlström 2009) Biomassat käsitellään energiaksi esimerkiksi termokemiallisella jalostuksella (pyrolyysi, kaasutus, nesteytys). Nopealla pyrolyysillä tuotetaan bioöljyä, kaasutuksella kaasua ja suoralla poltolla lämpöä. Kyseiset virrat ohjataan yleensä energiantuotannossa erilaisiin kattiloihin, jossa ne hyödynnetään energiaksi. (Hytinen n.d) Bioöljy esimerkiksi johdetaan yleensä biodieselin tuotantoon.

Kuvassa 2 on esitetty Peatec Oy:n esimerkki pyrolyysin prosessikuvauksesta, jossa vanhoja autonrenkaita hyödynnetään pyrolysoimalla ne erilaisiksi lopputuotteiksi. Autonrenkaat syötetään pyrolyysireaktoriin, josta johdetaan kaasut tiivistettäväksi, suodatettavaksi ja tislattavaksi edelleen polttoöljyksi. Kiinteät aineet johdetaan erotteluun (teräsromu erotetaan muusta kiinteästä aineksesta), jauhamiseen ja edelleen jatkojalostukseen erilaisiksi hiilituotteiksi.



Kuva 2. Peatec Oy:n pyrolyysin prosessikuvaus, jossa vanhoja autonrenkaita hyödynnetään pyrolysoimalla ne erilaisiksi lopputuotteiksi (<http://www.peatec.eu/teknologia>)

### 3 KAASUTUS

#### 3.1 Yleistä

Puhallusuuneissa on hyödynnetty palavien tuottamista orgaanisesta syötteestä jo 180 vuotta sitten. Euroopassa havahduttiin tuohon aikaan, että puhallusuunien kaasujen käyttäminen polttoaineena ja lämmityksessä olisi mahdollista, jolloin puuhiilen ja turpeen käyttöä alettiin suosia kaasutussysteemeissä. Maaöljy kuitenkin syrjäytti myöhemmin muut polttoaineet ja sitä käytettiin maailmansodan aikaan paljon, mutta sen jatkuvan puutteen vuoksi alettiin uudelleen perehtyä kaasutuksen periaatteeseen. Vuoteen 1945 mennessä kaasua käytettiin jo laajasti teollisuudessa ja maataloudessa. Tästä kaasutuksen käyttö ja sen tutkiminen on levinnyt tähän päivään ja kasvattanut kiinnostusta maailmanlaajuisesti. (Rajvanshi 1986)

Palaakseen täydellisesti polttoaine tarvitsee tietyn määrän ilmaa. Kaasutuksessa ilman pääseminen prosessiin on säädeltyä ja sitä syötetään yleensä vähemmän kuin mitä täydellinen palaminen vaatii. Kaasutukset tapahtuvat tavallisimmin korkeassa lämpötilassa. Kaasutuksen vaiheita ovat polttoaineen kuivuminen, pyrolysointi (hajoaminen), pyrolyysituotteen eli jäännöshiilen kaasuuntuminen sekä palamisreaktiot. Kaasutusprosessi voi tapahtua suorana tai epäsuorana. Suorassa kaasutuksessa käytetään happea tai ilmaa tuottamaan lämpöä eksotermisenä reaktiona (esimerkiksi jäännöshiilen polttamisella saatavaa lämpöä) ja epäsuorassa kaasutuksessa lämpö tuodaan prosessin ulkopuolelta. (Puhakka n.d.; Zafar 2008; Nexterra's Gasification Technology n.d.) Biomassan kaasuttamisella saadaan aikaiseksi poltettavaa kaasua, jota voidaan hyödyntää energiana. Lisäksi syntyy tuhkaa, jonka uusiokäyttö on mahdollista. Tuhka voidaan polttaa uudelleen, jotta mahdollinen tuhkaan joutunut palamaton polttoainekin saadaan käytetyksi. (Hiltunen 2009, s. 14)

#### 3.2 Sivujakeet

##### 3.2.1 Tuhka

Kaasutuksessa tuhkaa syntyy niin sanottua lentotuhkaa ja pohjatuhkaa tai kuonaa. Lentotuhka erotetaan yleensä hiukkaserottimilla (pesuri, sykloni, sähkö tai letkusuodattimet) ja kattilasta poistetaan mahdollinen pohjatuhka ja kuona. Tässä tapauksessa pohjatuhka on kiinnostavin osa, jonka hyötykäyttämistä tutkitaan.

Kivihiilen tuhkaa tutkittaessa on todettu, että tuhkan hyötykäyttöä ovat estämässä hyödyntämismahdollisuuksien huono tunteminen, puutteellisuus ympäristö- ja terveysvaikutuksiin liittyvissä tiedoissa, spesifikaatioiden puute, tuhkan jäteluokittelu ja erinäisten hyötykäyttöä edistävien säädösten puute. On selvää, että tuhka on kevyttä ja helposti liikkuvaa materiaalia, joten tuhkan käsittelemistä esimerkiksi granuloinnalla tulee pohtia. Kaasutusprosessin tuh-

ka eroaa polton tuhkasta ominaisuuksiltaan, jotka ovat riippuvaisia käytetystä polttoaineesta, kaasutustekniikasta, mahdollisista lisäaineista ja erotustekniikasta. (Ranta 1997, s. 8, 26 ja 30)

### 3.2.2 Haihtuvat

Haihtuvat (engl. volatiles) ovat pyrolyysissä ja kaasutuksessa syntyviä haihtuvia yhdisteitä. Haihtuvia yhdisteitä voivat olla orgaaniset tai epäorgaaniset yhdisteet. Haihtuvia orgaanisia yhdisteitä (non-methane volatile organic compounds, NMVOC) syntyy epätäydellisessä palamisessa ja höyrynpaineen ollessa yli 0,01 kPa (20 °C:ssa). Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden ilmakehään pääsy aiheuttaa otsonin vähenemistä alemmissä kerroksissa ja hengitystiesairauksia. Suurin näiden päästöjen aiheuttaja on liikenne. (Suomen ympäristökeskus. n.d.) Haihtuvat epäorgaaniset yhdisteet ovat yleensä hiilidioksidia, vetyä ja hiilimonoksidia (Helt & Agrawal n.d.).

### 3.3 Käyttösovellutuksia

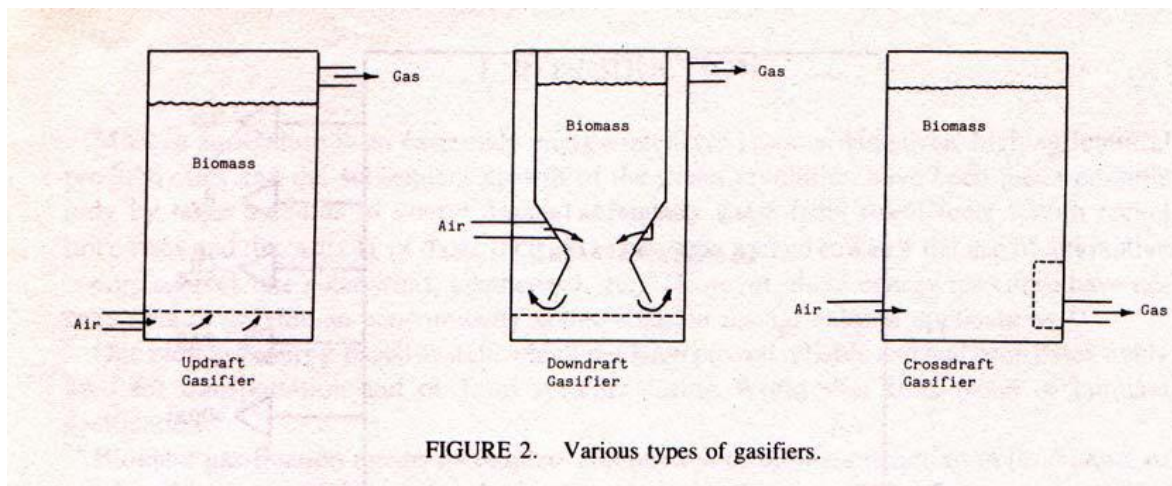
Kaasutusta käytetään yleensä energian tuottamiseen. Biomassan kaasutuksella voidaan tuottaa hiilipitoisesta polttoaineesta poltettavaa kaasua tai synteetikaasua. Kaasutuksessa polttoaine kuivuu, hajoaa pyrolyysissä ja kaasuuntuminen tapahtuu jäännöshiilelle. (Hiltunen 2009, Puhakka n.d) Pyrolyysistä saadut ainekset kaasutetaan ja syntyneet kaasut poltetaan energiaksi, käytetään muuten energiantuotantoon tai muihin tuotteisiin eri synteetireittien kautta. UPM:n kehitteillä olevassa toisen sukupolven biodieselsonseptissa puujätettä (kuorta, kantoja ja tähteitä) kuivataan ja kaasutetaan sekä puhdistetaan, jonka jälkeen synteetikaasu (vety ja hiilidioksidi) muokataan ja jalostetaan Fischer- Tropsch synteetillä biodieseliksi. Energiaa kaasutukseen saadaan paperitehtaan voimalaitoksesta ja kaasutuksesta sekä puhdistuksesta energiaa siirtyy myös puujätteen kuivaukseen. (Sohlström 2009)

### 3.4 Prosessikuvauksia

Kaasutukseen on käytössä monenlaisia reaktoriratkaisuja. Biomassan kaasutukseen käytetään usein yksinkertaisempia kaasuttimia, kuten ylävetokaasutin (tai toiselta nimeltään vastavirtakaasutin) ja alavetokaasutin. Lisäksi on peruseriaatteiltaan hieman monimutkaisempia kaasuttimia, kuten leijupetikaa-suttimet (engl. fluidized bed gasifier, FBG). Yksinkertaisimmillaan kaasuttimen johdetaan vesihöyry, palamisilma ja polttoaine ja prosessin lopuksi tai prosessin aikana talteen kerätään tuhka ja syntyneet kaasut.

Ylävetokaasuttimessa (kuva 3.) yläosasta syötetään polttoaine ja alhaalta puhalletaan ilmaa polttoainekerroksen läpi. Kaasut nousevat ylöspäin ja poistuvat yläosasta. Alavetokaasutin toimii niin, että ilma syötetään keskiosasta, kaasut ja tuhka kerätään alaosasta (joskin kaasut johdetaan alaosasta yläosaan poistettaviksi). Ylävetokaasuttimet toimivat suoralla lämmönlähteellä, kun

taas alavetokaasuttimet on tehty toimimaan prosessista tulevalla lämmönlähteellä toimivalla koneistolla. On kuitenkin myös ylävetokaasuttimia, jotka toimivat prosessikaasuilla, mutta prosessissa syntyvä terva edellyttää, että kaasut jäähdytetään ennen niiden käyttöä lämmönlähteenä. Kaikissa kaasuttimissa tuhka ei ole 100 % puhdasta vaan sisältää myös kaasuuntumatonta polttoainetta, jolloin tuhka voidaan mahdollisesti polttaa uudelleen. Leijupetikaasuttimessa nimensä mukaisesta polttoaine johdetaan leijuva hiekkapatjan päälle, jossa se kaasuntuu ja, josta kaasut ja tuhka sekä muut kiinteät aineet johdetaan sykloniin, joka erottelee ne. (Hiltunen 2009; Zafar 2008)



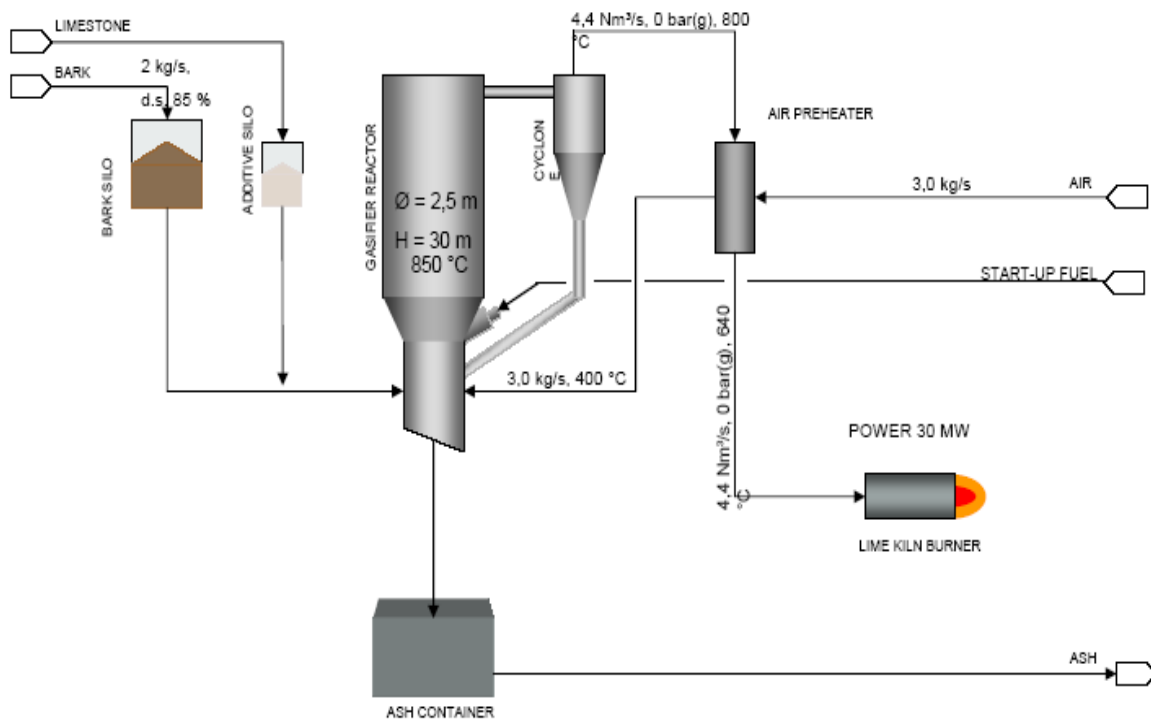
Kuva 3. Ylävetokaasutin, alavetokaasutin ja poikittaiskaasutin tyypit (Rajvanshi 1986)

Kaasuttimet on jaoteltu sen mukaan, miten happea tai ilmaa käytetään kaasuttimessa, koska ilma tai happi ja biomassassa reagoivat kaasuttimessa keskenään. Lähes kaikki kaasuttimet ovat erilaisia versioita ylä- ja alaveto tai poikittaiskaasuttimista. Käytettävän raaka-aineen muoto, kosteuspitoisuus (mielellään alle 20- 25 %), partikkelikoko ja tuhkapitoisuus vaikuttavat käytettävän kaasuttimen malliin. Taulukossa 1 on esitetty näiden yleisimpien kaasuttimien edut ja haitat. (Rajvanshi 1986)

Taulukko 1. Kaasutintyyppien edut ja haitat (Rajvanshi 1986)

| Kaasutintyyppi            | Edut                          | Haitat  |
|---------------------------|-------------------------------|---|
| <b>Ylävetokaasutin</b>    | Pieni paineen häviö           | Suuri polttoaineen tervan, kosteuden ja kosteuspitoisuuden herkkyys |
| "Updraft"                 | Hyvä lämpötehokkuus           | Vaatii pitkän käynnistysajan (prosessikaasuilla lämpiävä koneisto)  |
|                           | Vähäinen kuonaaminen          | Huono reaktiokyky kuormitettaessa                                   |
| <b>Alavetokaasutin</b>    | Joustava kaasuntuoton         | Muodoltaan kookas   |
| "Downdraft"               | mukautuminen kuormitettaessa  | Ei sovellu hyvin pienikokoiselle raaka-aineelle                     |
| <b>Poikittaiskaasutin</b> | Muodoltaan matala             | Hyvin korkea herkkyys   |
| "Crossdraft"              | Hyvin nopea vaste lataukselle | Suuri painehäviö  |
|                           | Joustava kaasuntuotto         |   |

Kuvassa 4 on tyypillinen prosessikuvaus kaasutuksesta. Laitteisto koostuu kaasuttimesta, biomassasiilosta, tuhkan kerääjästä, syklonista ja ilman esilämmittäimestä. Laitteistossa voisi olla myös esikuivain biomassaa varten. Biomassan eli polttoaineen esikuivauksella saavutetaan muun muassa kaasuvirtauksen kosteuspitoisuuden (vesihöyry) pieneneminen.



Kuva 4. Biomassan kaasutuslaitteisto (Hiltunen 2009, alkuperäinen lähde Isaksson 2007)

## 4 LIHALUUAINES RAAKA-AINEENA

Lihaluuaines koostuu orgaanisesta ja epäorgaanisesta aineesta. Pelkästään luut sisältävät n. 65 % epäorgaanisia aineita (eli noin kaksi kolmasosaa luun kuivapainosta), jolloin luuainesta poltettaessa tuhkaan jää hyvin paljon muun muassa fosforia ja kalsiumia. Lisäksi luuaines sisältää muita epäorgaanisia ainesosia, kuten typpeä, kaliumia, rikkiä ja natriumia. Kaasutuksessa lihaluuaineksesta syntyy tuhkaa. Tuhkasta ollaan kiinnostuneita, koska se sisältää suurimman osan luun fosforista, jolle on tulevaisuudessa fosforivarojen hiipussa paljon käyttöä.

Orgaanista ainesta luissa on noin yksi kolmasosa luun kuivapainosta. Luiden orgaaninen aines koostuu lähinnä luun väliaineen proteiineista ja pääosin tyyppin 1 kollageenista sekä lisäksi non-kollageenisista proteiineista ja luusoluista. Lihaluuaineksessa luiden lisäksi on vähäisesti lihaosan tuomaa orgaanista ja epäorgaanista ainesta. (Aalto 2010; Tikka 2010; Dawson & Hilton 2010)

### 4.1 Ihmisravinnoksi kelpaamaton teurassivutuote

Hyödynnettävä lihaluuaines on teurastamoteollisuuden sivutuotteita (esimerkiksi kokonaisiä eläinten ruhoja ja ruhonosia), jotka eivät kelpaa ihmisravinnoksi. Pääosin nämä sivutuotteet tulevat teurastamoilta, lihanleikkaamoilta, lihajalostetehtailta ja maatiloilta. Nämä ovat luokiteltu luokan 1, luokan 2 ja luokan 3 sivutuotteiksi. (Honkajoki Oy)

Luokan 1 sivutuotteet (suuren riskin eläinjätteet):

- sivutuotteet, joissa on tarttuvien spongiformisten enkefalopatioiden (TSE) riski, kuten BSE sivutuotteet, joissa on kiellettyjä aineita; esim. hormonit
- sivutuotteet, joissa on ympäristömyrkyjä lainsäädännön ylittävä määrä esim. dioksiineja luonnonvaraiset riistaeläimet, jos niiden epäillään sairastavan ihmisiin tai eläimiin tarttuvaa tautia, esim. suu- ja sorkkatautia lemmikkieläimet, koe-eläimet, eläintarhaeläimet jätevedestä erotettu eläinperäinen aines
- kansainvälisesti toimivista liikennevälineistä peräisin oleva ruokajäte. (Finfood –Suomen Ruokatieto ry n.d.)

Luokan 2 sivutuotteet (suuren riskin eläinjätteet):

- muut itsestään kuolleet tai lopetetut eläimet kuin luokkaan 1 kuuluvat (eli mm. siipikarja, hevoset ja porot)
- sivutuotteet, joissa on antibioottien tai muiden eläinlääkkeiden jäämiä yli lainsäädännössä sallitun tason
- lihantarkastuksessa hylätyt ruhon osat, joissa on merkkejä ihmisiin tai eläimiin tarttuvista taudeista

- lanta ja ruuansulatuskanavan sisältö sivutuotteet jotka eivät kuulu luokkiin 1 tai 3 sekä luokan 2 ja 3 sivutuotteiden seokset. (Finfood – Suomen Ruokatieto ry n.d.)

Luokan 3 sivutuotteet (vähäisen riskin eläinjätteet):

- ihmisravinnoksi hyväksytyistä eläimistä saatavat sivutuotteet, joita ei kuitenkaan käytetä elintarvikkeeksi, esim. keuhkot, mahat ja vertymät
- elävänä tarkastuksessa hyväksytyjen eläimien veri, vuodat, nahat, sorkat, sarvet, höyhenet ja sulat
- ruokajäte, kun se on tarkoitettu käsiteltäväksi biokaasu- tai kompostilaitoksessa
- entiset eläinperäiset elintarvikkeet, joita ei ole enää tarkoitettu ihmisravinnoksi kaupallisista syistä tai sellaisenaan valmistuksessa tai pakkauksessa esiintyneiden ongelmien vuoksi ja jotka eivät aiheuta vaaraa ihmisille tai eläimille
- elintarvikkeiden käsittelyssä ja valmistuksessa syntyvät sivutuotteet
- tuoreet kalasta saatavat sivutuotteet, joita saadaan kalatuotteita ihmisravinnoksi valmistavilta laitoksilta. (Finfood – Suomen Ruokatieto ry n.d. Eläimistä saatavat sivutuotteet)

Ihmisravinnoksi kelpaamattomien teurassivutuotteiden käsittelyä säätelee sivutuotelainsäädäntö. Lainsäädännön tavoitteena on ympäristön, eläinten ja ihmisten terveyden suojeleminen, sivutuotteiden turvallisen käytön mahdollistaminen ja tuotantoketjun jäljitettävyyden varmistaminen. Sivutuotelainsäädännön lisäksi sivutuotteiden käsittelyä (käyttöä, kuljetusta jne.) säätelevät monet muut lait ja asetukset, kuten esimerkiksi rehu- ja lannoitelainsäädäntö ja elintarvikehygienia- asetus. (Honkajoki Oy)

### 4.1.1 Saatavuus

Suomessa teurastettiin vuonna 2010 yhteensä noin 57,5 miljoonaa kpl erilaisia tuotantoeläimiä (naudat, siat, siipikarja, vuohet, lampaat ja hevoset). Suurimman ruhomäärän tuottivat siat ja siipikarja sekä nauta (teurastamotilasto 12/2010). Sikojen ja nautojen ruhoista suurin osa käsitellään sivutuotteena, vuosittain noin 200 000 tonnia, jonka vuoksi niille uusien käyttökohteiden (lihaluuaineen käsittely) löytäminen on tärkeää. Eläimen painosta Suomessa vain osa käytetään hyödyksi ja muut syötäväksi kelpaamattomat ruhonosat ja jätteet siirretään pääasiassa destruktiolaitokseen tai turkiseläinrehuksi. (Aalto 2010)

Lihaluuaines voi sisältää erilaisia ruhonosia. Pääasiallisesti kuitenkin tarkoituksena olisi saada lihaluuainesta, jossa on enimmäkseen luita ja luulihaa. Teurastamoissa liha erotetaan manuaalisesti veitsellä sekä vielä mekaanisesti puristamalla luista, jolloin luuhun jää mahdollisimman vähän lihaa jäljelle.

Sian ruhosta luiden ja nahan osuus on noin 18 %, josta nahkaa noin 2 % (Sian leikkaus, s. 56. n.d.) ja naudan ruhosta luiden osuus on noin 16 % (Dutson & Pearson, 1992). Teurastamoteollisuudessa sivutuotteina luuta syntyy 20 % eli noin 40 000 tonnia vuodessa. Suurin osa luista menee destruktiolaitokselle (muun muassa lihaluujauhoon). Muun aineksen seassa luuta kulkeutuu myös turkiseläinrehuksi. (Aalto 2010, s. 4, 22- 27)

Lihaluuaineksen käsittelemisessä tulee ottaa huomioon normaalit lainsäädännön rajoitukset koskien riskimateriaalin käsittelyä.

”Komission päätös,  
tehty 29 päivänä kesäkuuta 2000,  
tarttuvien spongiformisten enkefalopatioiden vuoksi riskin aiheuttavan aineksen käytöstä ja päätöksen 94/474/EY muuttamisesta  
(tiedoksiannettu numerolla K(2000) 1735)  
(ETA:n kannalta merkityksellinen teksti)  
(2000/418/EY)

(5) Eläinperäisten tuotteiden tuotantoa ja markkinoille saattamista varten olisi annettava säännöt erikseen määritellyn riskiaineen poistamisesta tai puuttumisesta. Riskiainesta ei varsinkaan saisi saattaa markkinoille elintarvikkeeksi, rehuksi tai lannoitteeksi. Näitä sääntöjä ei kuitenkaan tulisi soveltaa kosmeettisiin valmisteisiin tai lääkkeisiin eikä lääkinnällisiin laitteisiin, niiden lähtöaineisiin tai valmistuksessa syntyviin välituotteisiin, joihin sovelletaan muita erityissääntöjä. Niitä ei myöskään pitäisi soveltaa sellaisiin eläinperäisiin tuotteisiin, joista ei aiheudu riskiä eläinten tai ihmisten terveydelle, koska niitä ei ole tarkoitettu elintarvikkeiksi, rehuksi tai lannoitteiksi. On aiheellista varmistaa, että tämän päätöksen soveltamisalaan kuulumattomat eläinperäiset tuotteet pidetään erillään sen soveltamisalaan kuuluvista tuotteista, jolleivät ne täytä vähintään samoja terveystaavimuksia kuin jälkimmäiset.”

” (3) Tieteellinen ohjauskomitea antoi 9 päivänä joulukuuta 1997 lausunnon, jossa se ehdotti uutta ja laajempaa erikseen määriteltä riskiainesta koskevaa luetteloa ja esitti, että tämä aines poistettaisiin väliaikaisesti ihmisravinnosta ja eläinten rehusta maantieteellisen lähteen perusteella”... ”Huhtikuun 14 päivänä 2000 kyseinen komitea antoi lausunnon Yhdistyneen kuningaskunnan päätöksestä poistaa luullisen lihan kulutuskielto. Lausunnon mukaan luullisen lihan aiheuttama riski on häviävän pieni, elleivät luut ole peräisin selkärangasta tai kallosta. Lausunnossa tultiin myös siihen tulokseen, että Yhdistyneessä kuningaskunnassa toteutettujen useiden suojelutoimenpiteiden yhteisvaikutuksesta selkärangan tai takajuuren hermosolmun ihmisille aiheuttama riski altistua BSE-taudille on äärimmäisen pieni”... ”Lausunnossa todettiin myös, että tietyt jalostamattomat lihatuotteet, kuten pienten märehitijöiden selkärangasta saatu luuliha, ovat huomattava riskitekijä.” (Lainaus lainsäädännöstä 2000/418/EY).



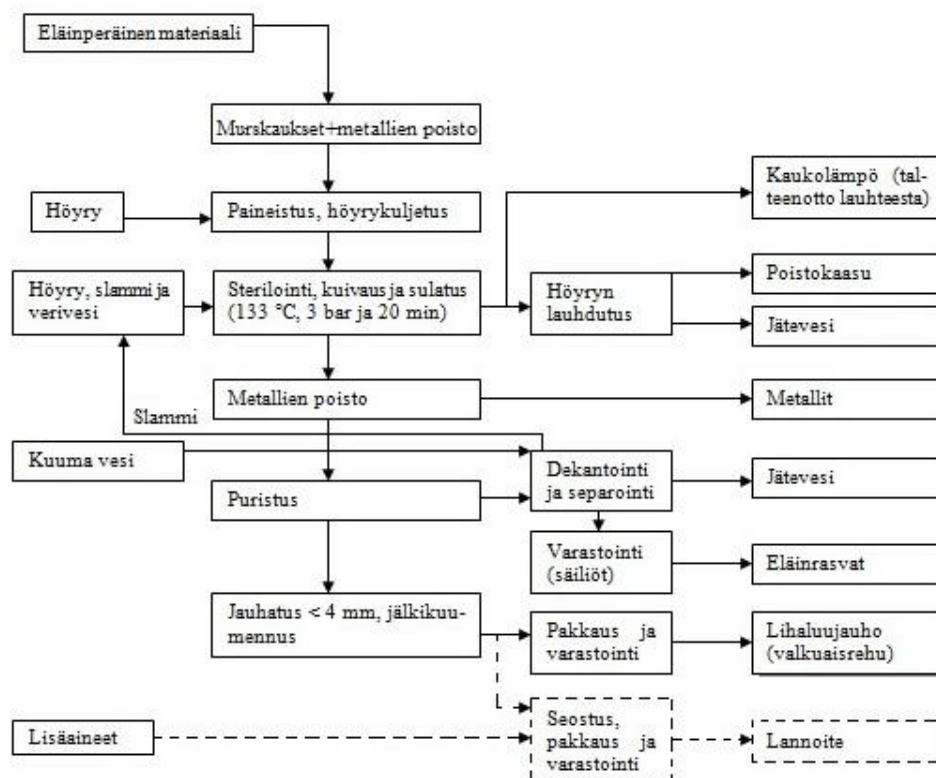
### 4.2 Lihaluujauho

#### 4.2.1 Valmistus ja käyttö

Honkajoki Oy ja Findest Protein Oy valmistavat teurasjätteestä lihaluujauhoa renderöimällä. Vuodessa Honkajoki Oy valmistaa noin 21 000 tonnia lihaluujauhoa, joka vastaa noin yhtä kolmasosaa käsiteltävistä teurasjätteistä. Lihaluujauhon valmistuksessa saadaan erotettua rasvaa noin 9000 tonnia vuodessa ja tuotettua energiaa (lauhdelämpönä lihaluuaineksen sitomasta vedestä). Lihaluujauho rakeistetaan sen käsiteltävyyden parantamiseksi. Lihaluujauho on yleisnimi, joka virallisesti kuitenkin yleensä tarkoittaa luokan 2. materiaalia, jota on voitu käyttää lannoitteena vuodesta 2006 lähtien (muun muassa luumutuotannossa) ja eläinten rehuissa (turkiseläinrehu). Lihaluujauho on hyvin mineraalirikasta ja sisältää muun muassa orgaanista tyyppiä (noin 8 %) sekä hidasliukoista fosforia (noin 6 % riippuen käytetyn luuaineksen määrästä). Lihaluujauhossa tyyppi on sitoutuneena orgaaniseen ainekseen, jolloin lannoituksessa maaperällä on suuri vaikutus typen lannoitusvaikutukseen. (Tikka 2010; Aalto 2010)

Kategoria 1. riskiainesta syntyy noin 25 000 tonnia vuodessa ja tämä materiaali käsitellään kuten normaali lihaluujauho, mutta lisäksi se poltetaan vähintään 850 °C:ssa, jotta TSE-riski saadaan minimoitua. EU:n jätteenpolttodirektiivin mukaan kaikki TSE- materiaali on poltettava. Luokan 1. ainesta käytetään lähinnä sementtiteollisuudessa yhtenä raaka-aineena sementin valmistuksessa. Koska lihaluujauhon käyttö oli pitkään kiellettyä, sitä tuhottiin polttamalla. Edelleenkin ei kategorian 1. riskiaineksesta tuotettua epäorgaanista ainesta saa käyttää elintarvikkeissa, rehuissa tai lannoitteena. (Kivelä 2006; Aalto 2010; Tikka 2010)

Kuvassa 5. on esitetty lihaluujauhon prosessikaavio. Lihaluuaines murskataan ja käsitellään kuivasulattimessa eli suuressa autoklaavissa. Käsittelyn jälkeen lihaluuaines johdetaan puristukseen, joka erottaa kuiva-aineen (lihaluujauhon valmistukseen) ja rasvan toisistaan. Kuiva-aine vielä hienonnetaan ja kuumennetaan, jonka jälkeen lihaluujauho on valmista tuotetta.



Kuva 5. Lihaluujauhon prosessikaavio. Mukailtu lähteestä (Tikka 2010).

#### 4.2.2 Energiakäyttö

Lihaluujauhon energiakäyttöä on hyödynnetty jo pitkään Honkajoki Oy:llä, missä lihaluussa lämpökäsitellään ja syntyneitä tuotteita hyödynnetään lämmöksi (kaasut), poltetaan energiaksi (rasvat sekä lihaluujauho) sekä puristetaan lannoitteeksi (rakeistettu lihaluujauho). Honkajoki Oy on toimittanut kokeellisessa mielessä muun muassa UPM:n Rauman tehtaalle (Pohjolan voiman ja Rauman kaupungin energiayhtiön omistamaan voimalaitokseen) lihaluujauhoa poltettavaksi noin 600 tonnia kuukaudessa. Lihaluujauho poltetaan muun polttoaineen (puunkuori, hakkuutähteet, kannot, turve ja kierrätys-polttoaineet) seassa niin, että talvisin osuus on noin 1 % ja kesäisin jopa 5 % polttoaineesta. Lihaluujauhon on todettu olevan lämpöarvoltaan puutavaran veroista, joskin tuhkan määrä on korkea (30 %). (Huang ym. 2010; Rantanen 2011, Turun Sanomat 15.2.2011). Lihaluujauhon kineettisten tutkimusten yhteydessä on todettu, että pyrolyysi kaasutuksen osana olisi hyvä tapa ottaa talteen energia lihaluujauhosta sitä hävitettäessä. (Ayllon, Gea, Murillo, Sanchez & Arauzo 2004).

Haijun, Yongqi, Yitian, & Yang (2010) tekemässä tutkimuksessa pohdittiin hiili-kaasutuksen vaikutusta lihaluujauhon kaasutuksessa syntyvän hiilen koostumukseen. Tutkimuksessa todettiin kaasutuksen olevan hyvä terminen

prosessointimenetelmä lihaluujauhon hyötykäyttämiseen. Lihaluujauhon käyttö halpana katalysaattorin lähteenä sen sisältämän korkean natrium ja kalsiumlähteen vuoksi olisi yksi hiili- kaasutuksen kannattavuustekijä. Biomassasta on tehty monta termistä analyysiä, mutta lihaluuaines erosi tutkimuksen mukaan oleellisesti muista aineista kemialliselta koostumukseltaan, tuhkan koostumuksella ja mikro-rakenteellisilta ominaisuuksiltaan. Suoritetun varmistuksen mukaan lihaluujauhon mineraaliosa vaikutti parantavasti hiili- kaasutuksen reaktiivisuuteen. Tutkimuksessa saatiin selville, että alle 850 °C lämpötila ei edistä mineraalien konsentroitumista lihaluujauhosta luutuhkaan ja yli 1000 °C lämpötila saa natriumin (Na) ja kalsiumin (Ca) reagoimaan hiilen mineraalien kanssa johtaen katalyyttisen aktiivisuuden häviämiseen. Optimalämpötila mineraalien säilyttämiselle luuhiilessä eli synergistisen vaikutuksen maksimointi kaasutuksessa oli siis tutkimuksen mukaan 900 °C:ssa.

## 5 LUUHIILI

### 5.1 Valmistus

Luuhiiltä saadaan tuotettua korkeassa lämpötilassa luuta sisältävästä materiaalista, kuten teurastettujen eläinten luista. Tässä työssä ei varsinaisesti valmistettu luuhiiltä, mutta pyrolysoitiin lihaluuainesta kaasutuksen osana, josta nähtiin pyrolyysikoksin eli luuhiilen saanto lihaluuaineksesta. Luuhiiltä tuotteena ei kaasutuksessa otettu talteen vaan luuhiili kaasutettiin tuhkaksi. Luuhiilen teollisessa pyrolysoinnissa lihaluumassa syötetään reaktoriin ja luuhiili kerätään talteen. Massalle tapahtuu terminen hajoaminen ja se hajoaa tällöin palavaksi kaasuksi ja raakaluuhiileksi (Highbio Interreg Pohjoinen 2008-2011 n.d.).

Luuhiili koostuu pääasiassa kalsiumfosfaatista ja pienestä määrästä hiiltä. Luuhiilellä on usein matalampi pinta-aktiivisuus kuin aktiivisella hiilellä, mutta sille ominaista on korkea adsorptiokyky muun muassa kuparia, sinkkiä ja kadmiumia kohtaan (Anthracite filter media company).

### 5.2 Käyttösovellutuksia

Luuhiiltä on käytetty muun muassa alkoholijuomien suodattamiseen, väriaineena esimerkiksi öljyväreissä, joissa raaka-aineena on alun perin ollut aito norsunluu ja kosmetiikan väriaineena. Luuhiiltä käytetään myös fluoridin poistoon vedestä ja raskasmetallien suodattamiseen nestemäisistä liuoksista sekä maaöljymassan puhdistamisessa raakaöljyksi. Sokeriteollisuudessa luuhiiltä käytetään värinestoaineena (Louis Constantin patentoima prosessi 1812 luvulla). (Anthracite Filter Media Company; Guedes, Mansur & Rocha 2007; SKIL 2011 n.d.) Guedes ym. (2007) tekemässä tutkimuksessa raskasmetallien (Zn, Cu, Cd, Co ja Ni) suodattamiseen jätevedestä käytettiin härän murskatuista luista 800 °C:ssa pyrolysoitua luuhiiltä. Luuhiilellä todettiin olevan hyvä pufferointikyky sen korkean karbonaattipitoisuuden ansiosta (sisältää enimmäkseen hydroksiapatiittia ja kalsiumkarbonaattia). Sinkin ja kuparin absorptiossa jätevedestä saatiin tukea muista tutkimuksista tulosten ollessa samat, olipa kyseessä härän luuhiili tai kaupallinen luuhiili tuote, Brimac.

Anthracite Filter Media Company valmistaa erilaisia hiilituotteita. Yhtenä näistä yhtiö valmistaa rakeistettua luuhiiltä kalsinoimalla luuainesta, jossa luuaines ”kuoritaan” puhtaaksi jättäen tuotteeseen pääosassa hiilen ja kalsiumfosfaatin. Tuote sisältää hiiltä 9-11 %, happoliukoista tuhkaa maksimissaan 3 %, trikalsiumfosfaattia 70- 76 %, kalsiumkarbonaattia 7-9 % ja kalsiumsulfattia 0,1- 0,2 %. (Anthracite Filter Media Company)

## 6 KOKEELLISEN TYÖN TOTEUTUS

### 6.1 Näytteet ja niiden prosessointi

Tässä työssä käytettiin kahden lajin, porsaan ja naudan, lihaluuainesta. Lihaluuaaines on entsymaattisesti käsiteltyä (MTT:llä), jotta siitä on saatu arvokas proteiiniaines talteen ja rasvaa erotettua (kuva 6.). Lisäksi lihaluuaineiksissa on mukana 1. luokan lihaluujauho omana materiaalinaan. Lihaluujauho oli Honkajoki Oy:llä käsiteltyä riskiainesta, joka sisältää mineraalit ja valkuaiset, mutta rasva on hyödynnetty energiantuotantoon.

Lihaluuaineksen käsittelystä haastavaa teki luuosien kovuus ja lihaosan sisältämä rasva sekä epäorgaanisen ja orgaanisen aineen suhde. Luuaineksesta tahdottiin lopputuotteeseen jäävä epäorgaaninen aines, jossa olisi jäljellä mahdollisimman vähän orgaanista ainesta. Orgaanista ainesta saatiin pois entsymikäsittelyllä, mutta sitä jäi kuitenkin vielä jäljelle (kts. taulukko 2.). Lisäksi tietenkin tehdyt pyrolysointi ja kaasutus vähensivät orgaanisen aineksen määrää.



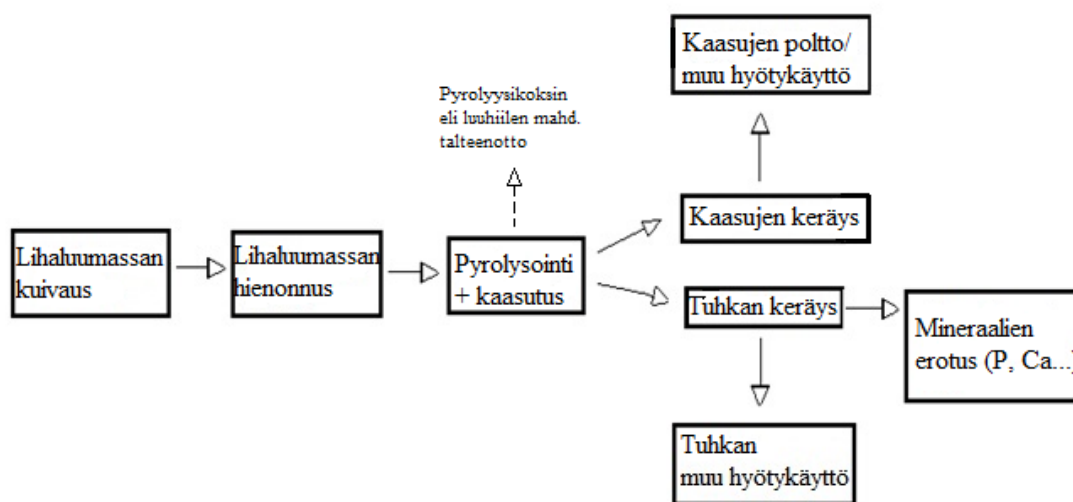
Kuva 6. Entsymaattisesti käsiteltyä lihaluuainesta

Lihaluuaineksen kokeellinen valmistelu aloitettiin lihaluuaineksen esikäsittelyllä. Esikäsittelynä toimivat entsymikäsittely, seulonta ja lopuksi hienonnus. Lihaluujauho oli käsitelty Honkajoki Oy:llä riskiaineen tuotantoprosessin mukaisesti ja näyte ei vaatinut lisähienonnusta. Kuvassa 7. on esitetty lihaluu-

aineksen suunniteltua prosessointia lihaluuaineksen hienonnuksesta loppu-tuotteisiin saakka.

Luuhiiltä ja tuhkaa luuaineksesta saatiin pyrolyysillä ja kaasutuksella, joiden eri vaiheita ja parametreja (lämpötila, viipymäaika, kaasumäärät) kirjattiin ja seurattiin. Pyrolyysi- ja kaasutuskokeet suoritettiin Åbo Akademiassa. Varsinaista luuhiiltä ei pyrolyysivaiheessa otettu talteen vaan kooksi kaasutettiin tuhkaksi. Lisäksi kaasutuksessa mitattiin erilaisia parametreja ja kaasutuksesta saadusta tuhkasta tehtiin määritykset koostumuksesta.

Analyyseinä hienonnetusta luuaineksesta ja lihaluujauhosta, ennen kaasutusta, tehtiin itse, HAMK:in tiloissa, liukoinen kuiva-aines (TS, Total Solids), haihtunut eli orgaaninen kuiva-aines (VS, Volatile Solids) ja typpipitoisuuden määrittäminen. Näiden lisäksi analyysijä suoritettiin muuallakin (Åbo Akademiassa, Metlalla ja MTT:llä).



Kuva 7. Lihaluuaineksen pyrolysointi, kaasutus ja syntyvät jakeet

## 6.2 Esivalmistelut

Raaka-aineita valmisteltiin yhdessä Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskuksen, MTT, kanssa. Porsaan ja naudan lihaluuaines tuli projektissa yhteistyössä toimivalta teurastamolta. MTT:llä tehtiin entsyymikäsittely luuainekselle. 1 luokan lihaluujauhoa saatiin destruktiolaitokselta (Honkajoki Oy) valmiiksi prosessoituna.

Lihaluuaineksen eri hienonnusvaihtoehtoja etsiessä tehtiin kokeilu vasaramyllyllä (kuva 8.). Porsaan entsyymikäsittelyä luuainesta seulottiin ja syötettiin vasaramyllyyn. Tuloksena tuli tarpeeksi homogeenista luuainesta (raekoko 1,5 mm), josta voitiin tehdä jatkotutkimuksia. Päätettiin siis käsitellä kaikki aines vasaramyllyllä.



Käsitellyt lihaluuainekset, entsyymikäsitelty porsas ja nauta, murskattiin pienellä vasaramyllyllä homogeenisen aineksen tuottamiseksi analyysijä varten. Jotta luuaines soveltui vasaramyllyyn eli meni syöttöaukosta läpi, tuli aines seuloa alle 16 mm partikkelikokoon. Seulonta tapahtui täryseulalla. Sihteinä olivat 8 mm ja 16 mm läpäisevät sihdit. Saatu aines pakastettiin analyysijä varten ja myöhemmin kuivattiin. Tulokset seulonnasta ja jauhamisesta on nähtävissä liitteessä 1. Liitteessä 14 ovat kuvat seulonnasta täryseulalla (kuva 55 ja 56). Kaasutusta varten tahdottiin noin 100- 200 µm kokoista ainesta, joten aineksia käsiteltiin vielä kuulamyllyllä ennen kyseiseen partikkelikokoon seulomista. Kuulamyllyllä aines meni ehkä jopa liiankin hienoksi ja syntyi tarpeetonta ”luupölyä”.



Kuva 8. Vasaramylly ja hienonnettua sekä osittain paakkuuntunutta lihaluuainesta

### 6.3 Kuiva-aine ja typpimääritykset

Ennen kaasutusta luuaineksesta määritettiin kuiva-aines (TS), haihtunut kuiva-aines (VS) ja typpi, jotta saatiin suuntaa antavat arvot pyrolysointi ja kaasutusprosessin suunnittelua varten. Tuhkan määrä oli hyvä tietää, jotta saatiin arvioitua TGA- ajoissa (thermogravimetric analysis) syntyneen tuhkan määrä.

Kuiva-aines ja haihtunut kuiva-aines määritettiin standardin: ”Veden, lietteen ja sedimentin kuiva-aineen ja hehkusjäännöksen määrittäminen, SFS 3008, vahvistettu 1990-12-03”, mukaisesti. Upokkaat poltettiin 550 °C:ssa 2 h ja jäähdytettiin eksikaattorissa, jonka jälkeen punnittiin jäähtyneet upokkaat. Upokkaihin lisättiin näytteet (upokkaihin on mitattu 2 g, 4 g ja 5 g seulottua luu-

näytettä) ja kuivattiin uunissa 22 h 105 °C:ssa, josta ne jäähdytettiin eksikaattorissa ja punnittiin jäähdytyksen jälkeen. Upokkaat poltettiin (näytteiden tuhkistus) vielä 2 h 550 °C uunissa, jäähdytettiin eksikaattorissa ja punnittiin.

Kokonaiskuiva-aineen (TS%) prosenttiosuus oli entsyymikäsitellyllä sialla ja naudalla noin 61- 62 % ja kategorian 1. lihaluujauholla noin 97,5 %. Lihaluujauho oli valmiiksi kuivempaa, koska sitä oli käsitelty polttamalla.

Haihtuneen kuiva-aineen (VS%) osuus kokonaiskuiva-aineesta oli entsyymikäsitellyillä sialla ja naudalla noin 47- 48 % ja kategorian 1. lihaluujauholla noin 67 % (kts. liite 2; taulukko 10 ja 11). Orgaanisen aineksen osuus entsyymikäsitellyissä näytteissä oli vieläkin suhteellisen korkea, joka tuli ottaa huomioon kokeellisessa osiossa. Huomattavissa oli, että entsyymaattisesti käsiteltyjen porsaan ja naudan orgaaninen osuus oli pienempi (proteiinit otettu talteen, jolloin orgaanisen aineen osuus pienenee) kuin lihaluujauholla, mutta kuitenkin vielä noin puolet aineksesta on orgaanista.

Typen määrittäminen näytteistä tapahtui kjeldahl- menetelmällä ja MTT:n analysoimana Leco CN-2000- analysaattorilla. Kjeldahl- menetelmässä laitteena käytetään Kjeltec 2300 typenpolttolaitetta. Entsyymikäsitellyn porsaan typpipitoisuus oli tällä määritettynä noin 64,6 gN/kg kuiva-ainetta kohden (6,46 %) ja entsyymikäsitellyn naudalla noin 73,2 gN/kg kuiva-ainetta kohden (7,32 %). Typpipitoisuuden mukaan laskettiin proteiinipitoisuus näytteille, joka oli porsaalla 404 g/kg kuiva-ainetta (noin 40 %) ja naudalla 458 g/kg kuiva-ainetta (noin 46 %) (liite 3, taulukko 12).

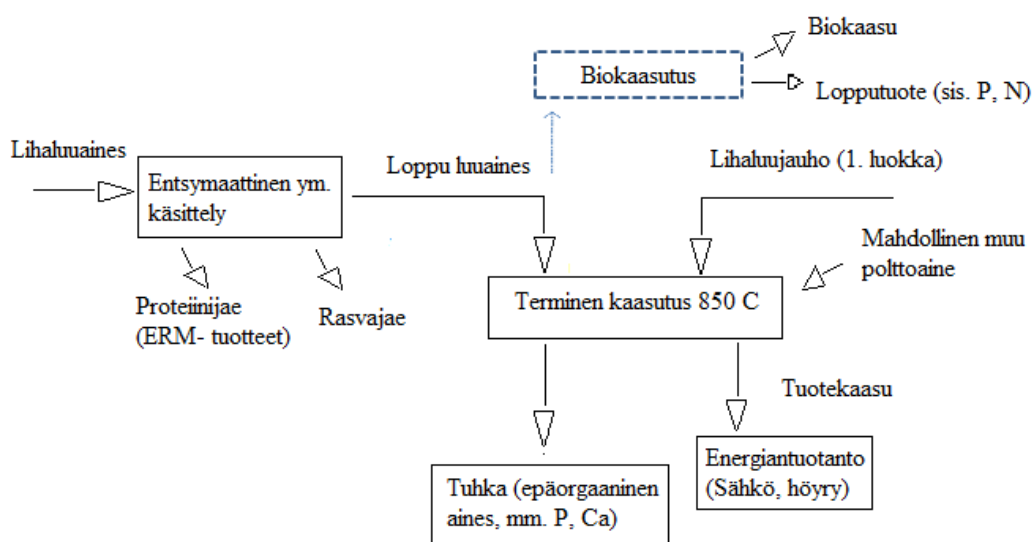
Esivalmisteluissa ei määritetty lihaluujauhon proteiinipitoisuutta typpimäärityksellä.

Muutakin kuivatusta entsyymikäsitelystä lihaluuaineksesta ja lihaluujauhosta mitatut typpi- ja hiilipitoisuudet Leco CN-2000- analysaattorilla (MTT:n tekemän; Sisäisen menetelmän ”7.6; Hiilen ja typen määrittäminen kuivista maa- ja kasvinäytteistä” mukaan) ovat olleet naudalla noin 6,3 %, porsaalla 5,50 % ja lihaluujauholla 8,3 % kuiva-aineessa. Molemmilla typpimäärityksillä saatiin suhteellisen sama tulos typpipitoisuudelle. Kokeellisessa osiossa kaasutuksessa typen oletetaan kuitenkin lähtevän kokonaan pois lopputuotteesta.



## 7 NÄYTEANALYYSI- JA KAASUTUSTULOKSET

Kokeellisessa osiossa tarkasteltiin entsyymikäsiteltyjen lihaluuainesten koostumusta (kemiallinen koostumus ja lämpöarvot), materiaalien pyrolyysi- ja kaasutussaantoja ja reaktiivisuutta. Kaasutukseen käytetyistä aineksista otettiin näyte kuiva-aine ja typpianalyysia varten. Kaasutusajot tehtiin 850 °C:ssa, 1 bar paineessa ja kaasutettiin ensin typellä (N<sub>2</sub>) 60 s, josta jatkettiin 20 % hiilidioksidia (CO<sub>2</sub>) + 80 % typpeä (N<sub>2</sub>) sisältävällä seoksella. Kaasuvirtaus oli 50 ml/min. Jokaiseen ajoon punnittiin noin 20 mg kuivattua ja jauhetua materiaalia. Purusta tehtiin kolme ajoa, jotta saatiin tarpeeksi tuhkamateriaalia SEM- kuvauksiin. Muuten suoritettiin vain yksi kaasutusajo näytettä kohden. Kuvassa 9 on karkeasti esitetty kokeellista osiota varten tehdyt käsittelyt ja terminen prosessointi sekä saatavat sivutuotteet.



Kuva 9. Lihaluuaineksen esikäsittelyt ja terminen prosessointi

### 7.1 Analyysit kaasutukseen käytetyistä näytteistä

Analyysit tehtiin näytteistä, joita oli käytetty TGA-ajoihin. Analysoitavat näytteet otettiin juuri ennen kaasutusta. Kuiva-aine arvojen ja typpiarvojen lisäksi saatiin jo esivalmisteluissakin määritetyt tuhkestusaannot (550 °C; tuhka). Kaasutukseen käytetyistä näytteistä määritettiin myös tarkempi kemiallinen koostumus sekä lämpöarvot.

#### 7.1.1 Kuiva-aine, orgaaninen aine ja tuhka

Näytteistä saadut (kaasutuksen jälkeiset) kuiva-aine tulokset (liite 4; taulukko 14 ja liite 5; taulukko 15) erosivat alkuperäisestä entsyymattisesti käsitellyistä lihaluuaineksesta lasketuista kuiva-ainepitoisuuksista (liite 2; taulukko 10 ja

11), koska kaasutukseen käytettävät aineet oli kuivattu 105 °C:ssa noin 22 h.. Todellisia kuiva-ainearvoja eli kaasutukseen käytettyjen näytteiden kuiva-ainearvoja, on käytetty kaasutuslaskuihin.

Porsaan entsyymaattisesti käsitellyn lihaluuaineksen kokonaiskuiva-ainepitoisuus on keskimäärin 98,4 %, jolloin veden määrä on 1,6 % ja haihtunut kuiva-ainepitoisuus on (eli orgaaninen kuiva-aine) 48,8 %. Tuhkaa kuivasta näytteestä saatiin tuhkituksesta noin 51,2 % eli noin puolet näytteestä on epäorgaanista ja loput orgaanista.

Naudan entsyymaattisesti käsitellyn lihaluuaineksen kokonaiskuiva-ainepitoisuus on noin 98,9 %, josta veden määrä on 1,1 %. Haihtuneen kuiva-aineen pitoisuus on kuivasta laskettuna 49,2 %. Naudan näytteiden tuhkan määrä on kuivasta näytteestä 50,8 %.

Lihaluujauhon kokonaiskuiva-aineen määrä on noin 99,5 %, josta vettä on 0,5 % ja haihtuneen kuiva-aineen määrä on 73,3 %. Tuhkan eli epäorgaanisen aineksen osuus on 26,7 % kuivasta.

Porsaan ja purun sekoituksen (1:2) kokonaiskuiva-ainepitoisuus on 98,2 %, jolloin vettä on 1,8 %. Haihtuneen kuiva-aineen osuus on noin 64,7 %. Epäorgaanisen osuus on kuivasta näytteestä 35,3 %.

Purun kokonaiskuiva-ainepitoisuus on noin 98,20 %, jolloin veden osuus on 1,80 % ja haihtuneen kuiva-aineen pitoisuus on kuivasta näytteestä 99,87 %. Tuhkan määrä on vain noin 0,13 %. Tätä tuhkitustulosta on voinut vääristää purun keveys, jolloin tuhkaa saattoi lennellä upokkaasta näytettä siirreltäessä.

Taulukko 2. Näytteiden kokonaiskuiva-aines, haihtunut kuiva-aines eli orgaaninen kuiva-aines ja tuhkan osuus kuiva-aineesta alkuperäisissä näytteissä ja kaasutukseen käytetyissä näytteissä

| <b>Kuiva-aine, org. Aines ja tuhka alkup. (550 °C)</b> |      |                      |              |
|--|------|----------------------|--------------|
| Näyte  | TS%  | VS (%)               | Tuhka/TS (%) |
| Porsas   | 62   | 48                   | 52           |
| Nauta  | 61,5 | 47                   | 53           |
| LLJ  | 97,4 | 66,8                 | 33           |
| Puru   | 65,7 | -                    | -            |
| <b>Kuiva-aine tulokset</b>                             |      | <b>(ÅA näytteet)</b> |              |
| Näyte  | TS%  | VS (%)               | Tuhka/TS (%) |
| Porsas   | 98   | 49                   | 51           |
| Nauta  | 99   | 49                   | 51           |
| LLJ  | 99   | 73                   | 27           |
| Puru   | 98   | 99                   | 10           |
| Puruseos   | 98   | 65                   | 35           |

### 7.1.2 Typpi- ja proteiinipitoisuus

Kohdassa 6.3 määritettyjen typpiarvojen lisäksi laskettiin samoista, mutta kaasutusta varten kuivatuista entsyymaattisesti käsitellyistä naudasta ja porsaasta sekä lisäksi lihaluujauhosta typpipitoisuudet ja tämän perusteella edelleen proteiinipitoisuudet. Entsyymaattisesti käsitellyn porsaan näytteessä typpeä oli noin 58,8 gN/kgka, entsyymaattisesti käsitellyn naudan näytteessä oli noin 62 gN/kgka ja lihaluujauholla noin 81,4 gN/kgka. Lihaluujauholla oli typpeä selvästi enemmän. Proteiinipitoisuudet olivat porsaalla noin 367,5 g/kgka (37 %), naudalla noin 387,5 g/kgka (39 %) ja lihaluujauholla noin 508,7 g/kgka (51 %). Typpi- ja proteiinipitoisuudet olivat yhtäläiset aiemmin määritettyjen proteiinipitoisuuksien kanssa (kts. edellä luku 6.3). Tulokset on esitetty liitteen 3 taulukossa 13.

### 7.1.3 Muu kemiallinen koostumus

Tässä työssä määritettiin lähtöaineiden (kuivattujen entsyymikäsiteltyjen lihaluuainesten ja lihaluujauhon) kemiallinen koostumus, jotta sitä voitaisiin verrata kaasutuksen tuhkien ja uunituhkistuksien kemialliseen koostumukseen. Kemiallisen koostumuksen tutki MTT: ”Sisäiset menetelmät; 1.2 Kivennäisainemääritykset, märkäpoltto ja 1.15 Kivennäis- ja hivenaineiden sekä raskasmetallien määrittäminen ICP- ja ICP-MS:lla”.

Lihaluuaineuksessa (yleisesti luissa) tiedettiin olevan fosforia ja kalsiumia, joka esiintyy yleensä kalsiumfosfaattina. Tähän saatiin vahvistusta kemiallisen koostumuksen tutkimisella. Lähtöaineiden kemiallista koostumusta tarkastellessa kalsiumin ja fosforin osuus oli selvästi suurin ja niiden välinen massasuhde oli noin 2,0 (Ca/P). Hiiltä ei tuhkasta tutkittu (SEM-analyysillä tehtävät kemiallisen koostumuksen analyysit eivät sisältäneet hiilen tutkimista näytteiden hiiliteipille kiinnittämisen vuoksi), mutta alkuperäisten näytteiden hiilipitoisuudet tutkittiin. Suurin oli lihaluujauholla (41,7 % kuiva-aine huomioon otettuna). Porsaalla sekä naudalla oli suhteellisen samat hiilipitoisuudet ja pienemmät kuin lihaluujauholla (27,7 %/ka ja 26,1 %/ka) eli orgaanista ainetta voidaan todeta olevan vähemmän (taulukko 3). Lihaluujauhon kaasuttamista tutkittaessa on myös lihaluujauhon tuhkan koostumusta analysoitu. Tuhkasta on todettu konsentroituvan joitakin mineraaleja, mutta pääosin mineraalikoostumus pysyy samana (Senneca 2008).

Taulukko 3. Näytteiden alkuainekoostumus

| LÄHTÖAINEIDEN MINERAALIT KA:SSA, MTT:LLÄ TEHDYT ANALYYSIT |         |         |           |         |              |              |            |
|---|---------|---------|-----------|---------|--------------|--------------|------------|
| Näyte   | Fosfori | Kalsium | Magnesium | Natrium | Typpi (Leco) | Hiili (Leco) | Ca/P-suhde |
| LLJ   | 5,7     | 11,6    | 0,2       | 0,8     | 8,3          | 41,7         | 2,0        |
| Porsas  | 10,3    | 20,5    | 0,3       | 0,7     | 5,4          | 27,7         | 2,0        |
| Nauta   | 10,5    | 22,4    | 0,3       | 1,0     | 6,3          | 26,1         | 2,1        |
| Puru  | 0,0     | 0,1     | 0,0       | 0,0     | 0,1          | 50,1         | -          |

## 7.1.4 Lämpöarvot

Lämpöarvot määritti Metsäntutkimuslaitos, METLA. Lämpöarvot määritettiin, koska lihaluuainesten ja lihaluujauhon pyrolysoimisesta sekä kaasutuksesta saadaan huomattavasti lämpöä. Kalorimetriseen lämpöarvoon on laskettu vedyn palamisenergia sekä vedystä ja hapestä syntyneen veden höyrystymisenergia. Veden höyrystymisenergian mukaan laskemisen vuoksi tämä lämpöarvoluku on aina muita suurempi. Tehollinen lämpöarvo kuiva-aineessa tarkoittaa arvoa, johon ei ole laskettu mukaan energiaa, joka kuluu savukaasujen mukana poistuvan veden haihduttamiseen. Tehollinen lämpöarvo saapumistilassa eli kosteus huomioituna tarkoittaa energiamäärää, josta on vähennetty polttoaineen luontaisesti sisältämän veden ja polttamisessa syntyvän veden haihduttamiseen kuluva energia. Eli sitä pienempi tämä lämpöarvo on, mitä kosteampaa käytetty materiaali on. (Motiva, biopolttoaineiden lämpöarvoja)

On nähtävissä, että lihaluujauhon lämpöarvo vastaa purun (yleisesti katsoen puuhakkeen) lämpöarvoa. Entsyymikäsiteltyjen aineiden lämpöarvot ovat luonnollisesti alhaisempia, mutta vaikka epäorgaaninen osuus on suurempi, on kalorimetrinen lämpöarvo kohtuullinen. Entsyymikäsiteltyjen aineiden tehollinen lämpöarvo on alhainen, mutta osittaisena syynä tähän on korkea lähtökosteus eli niin sanottu saapumistilan kosteus (noin 40 %). Vertailuna tehollinen lämpöarvo kuiva-aineessa pyrolyysiöljylle on 18- 23 MJ/kg eli noin lihaluujauhon luokkaa, sahanpurulle, kutterinlastulle ja puupelletille lämpöarvo on 19- 19,2 MJ/kg, joka on lähes sama kuin kokeissa käytetyn lihaluujauhon ja purun lämpöarvot kuiva-aineessa (Motiva, biopolttoaineiden lämpöarvoja). Taulukossa 4 on esitetty eri materiaalien analysoidut lämpöarvot.

Taulukko 4. Käytettyjen materiaalien lämpöarvot (määrittänyt METLA)

| Näyte   | Kosteus % | Analyysi-kosteus % | Tuhkapitoisuus ka:ssa % | Kalorimetrinen Lämpöarvo MJ/kg | Tehollinen lämpöarvo ka:ssa MJ/kg ** | Tehollinen lämpöarvo (kosteus huomioituna) MJ/kg |
|---|-----------|--------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--|
| LLJ   | 10*       | 2,5                | 28,6                    | 20,2                           | 18,8                                 | 18,1   |
| Porsas  | 40*       | 2,1                | 48,9                    | 13,2                           | 11,8                                 | 6,1  |
| Nauta   | 40*       | 3,4                | 52,2                    | 10,9                           | 9,5                                  | 4,7  |
| Puru  |           | 3,6                | 0,4                     | 18,8                           | 17,4                                 | 15,4   |
| * Kosteus saapuessa, %  |           |                    |                         |                                |                                      |  |
| ** Laskennassa käytetty vetypitoisuus kaikilla näytteillä 6,4 % |           |                    |                         |                                |                                      |  |

## 7.2 Lihaluuaineksen kaasutus (TGA)

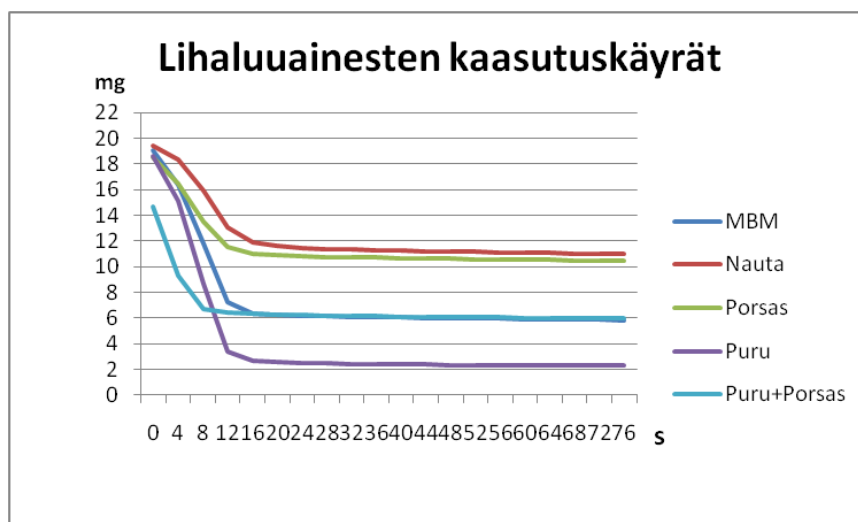
Lihaluuaineksen kokeellinen kaasutus tehtiin METTLER TGA/SDTA851e/LF1600 – laitteella (kuva 10) eli TGA-ajoina (thermogravimetric analysis) Åbo Akademiassa professori Mikko Hupan tutkimusryhmässä. Kaasutusajot suoritettiin 850 °C:ssa 60 sekuntia tyypikehässä, jolloin aines pyrolysoitui ja 2 tuntia (2 h) 20 % hiilidioksidia ja 80 % typpeä sisältävässä kehässä, jolloin tapahtui varsinainen kaasutusvaihe. Yksi ajo kesti 2 tuntia ja 10 minuuttia. Kaasutuksessa oltiin kiinnostuneita selvittämään raaka-

aineen massan häviäminen ajan edetessä sekä pyrolyysi- ja kaasutusvaiheen saannot, sekä lopputuhkan ominaisuudet.



Kuva 10. Åbo Akademin Mettler Toledo- Kaasutuslaite, jolla kaasutukset suoritettiin.

Tarkoituksena oli tehdä naudan, porsaan ja lihaluujauhon kaasutustestit. Lisäksi mukaan otettiin purua tuomaan hiilen lähteen ja purusta sekä porsaasta tehtiin seos kuiva-ainesuhteena (2:1), joka myös kaasutettiin. Lihaluuainekset olivat entsymaattisesti käsiteltyjä arvokkaiden proteiinien poistamiseksi (tehty MTT:llä) ja rasvan vähentämiseksi. Lihaluujauho tuli valmiiksi käsiteltynä destruktiolaitokselta. Kaikki materiaali TGA- ajoihin esikäsiteltiin eli kuivattiin, murskattiin, hienonnettiin ja siivilöitiin 100- 212 µm partikkeli-kokoon (kts. luku 6.2).



Kuva 11. Pyrolyysivaiheen ja alku-kaasutusvaiheen massahäviö (0- 76 s).

Kokeilla saatiin selville lihaluuaineuksen (lihaluujauho (MBM), entsyymikäsitellyt naudan ja porsaan lihaluuaines) ja purun sekä puru-porsasseoksen kaasuuntuminen 850 °C:ssa hallituissa kaasukehissä. Jokainen näyte kaasuuntui heti alussa pyrolyysivaiheessa hyvin, jonka huomaa muun muassa kuvasta 11, jossa on esitetty näytteiden massakäyrät. Liitteistä 6- 13 on nähtävissä kaasutusten massahäviö ajan edetessä, joista suurin tapahtuu kaasutuksen alussa (0-500 s.), mutta jatkuu vielä kaasutusvaiheen loppuun saakka. Kaasutuksen lopussa tosin massan häviäminen on lähes merkityksettömän pientä ( $< 0,01$  g/1000 s näytteestä riippuen), joten kaasutuksen voidaan olettaa olleen ainakin riittävän pitkä (näyte kaasuuntunut täydellisesti). Verrattaessa kaasutuskäyriä kuvassa 28, liite 7 (naudan kaasutuskäyrä 60 s. eteenpäin), ja kuvassa 32, liite 8 (porsaan kaasutuskäyrä 60 s. eteenpäin), huomataan, että nauta kaasuuntuu alle 500 sekunnin, jonka jälkeen käyrä jatkaa tasaisesti laskua, mutta porsaalla kaasuuntuminen jatkuu vielä 500 sekunnin radikaalin massahäviön jälkeen selvästi (kaasuuntuu pidempään).

Kaasutuksen tuloksista tarkasteltiin pyrolyysin jälkeinen massamäärä ja kaasutuksen jälkeinen massamäärä. Pyrolyysin jälkeinen (60 s eteenpäin) massamäärä tulkittiin kokeen koksisaannoksi ja kaasutuksen jälkeinen tuhkaannoksi. Näytemäärien ollessa hyvin pieniä, tuhkaa syntyi todella vähän (liite 16, kuvat 60 ja 61), jolloin kaasutuksesta saatu tuhka käytettiin ainoastaan SEM-analyysieihin. Verrattaessa kaasutuksesta saatuja tuhkaantoja aiemmin määritettyihin tuloksiin eli tuhkistuksiin 550 °C uunissa 2 h poltettuna, tullaan tulokseen, että tuhkamäärät ovat suhteellisen vastaavat. Toisin sanoen ainekset ovat kaasuuntuneet hyvin ja jäljelle jäänyt kaasutustuhka on pääosin epäorgaanista ainesta.

Taulukko 5. Kaasutuksen tuhkaannon 850 °C ja näytteen tuhkistusaannon 550 °C vertailua

| Näyte            | Kaasutuksen tuhkas., % | Tuhkistus 550 °C, % |
|------------------|------------------------|---------------------|
| LLJ              | 21,5                   | 26,7                |
| Nauta            | 52,8                   | 50,8                |
| Porsas           | 52,0                   | 51,2                |
| Puru+Porsas      | 25,7                   | 35,3                |
| Puru1            | 0,2                    |                     |
| Puru2            | 0,2                    |                     |
| Puru3            | 0,0                    |                     |
| Purun keski-arvo | 0,2                    | 0,0                 |

Pyrolyysin koksisaanto, kaasutuksen tuhkaanto ja kaasutusnopeus on esitetty taulukoissa 6 ja 7. Maksimi kaasutusnopeus (mg/s) on määritetty kaasutusaajan käyrän kulmakertoimen mukaan, alkaen 60 sekunnista (kts. kuvat liitteistä 6- 13). Kaasutusnopeus ( $s^{-1}$ ) on maksimi nopeus jaettuna kaasutuksen kokonaismassahäviöllä (60 -> 7200 s). Voidaan tulkita, että ainekset palavat helposti, kun pyrolyysin koksisaanto (taulukko 5) on alhainen ja lähellä aineen tuhkistusaantoa. Toisin sanoen, mitä enemmän aineksessa on haihtuvaa

ainesta, sitä helpommin aines palaa. Pyrolyysin koksisaanto on lähellä kaasutuksen tuhkaasaantoa (esimerkiksi naudalla 57,6 % / 52,8 %). Tämä on nähtävissä myös kaasutuskäyristä, jossa voimakkain massamuutos tapahtuu pyrolyysiosiossa (kts. kuva 11).

Taulukko 6. Pyrolysoinnin koksisaannot ja kaasutuksen tuhkaasaannot

| Näyte            | Pyrolyysin<br>koksisaanto, % | Koksisaanto<br>ka:sta, % | Kaasutuksen<br>Tuhkaasaanto, % | Tuhkaasaanto<br>ka:sta, % |
|------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| LLJ              | 31,1                         | 31,2                     | 21,4                           | 21,5                      |
| Nauta            | 56,9                         | 57,6                     | 52,2                           | 52,8                      |
| Porsas           | 56,8                         | 57,8                     | 51,1                           | 52,0                      |
| Puru+Porsas      | 41,1                         | 41,8                     | 25,2                           | 25,7                      |
| Puru1            | 12,2                         | 12,5                     | 1,8                            | 1,8                       |
| Puru2            | 12,4                         | 12,6                     | 1,8                            | 1,8                       |
| Puru3            | 12,3                         | 12,5                     | 0,0                            | 0,0                       |
| Purun keski-arvo | 12,3                         | 12,5                     | 1,2                            | 1,2                       |

Kaasuuntumisnopeus on jokaisella aineksella hyvä. Porsaalla (n. 20 %/min) on selvästi nopeampi kaasuuntuminen verrattuna lihaluujauhoon (n. 10 %/min). Naudalla kaasuuntumisnopeus on lihaluujauhoon ja porsaaseen verrattuna keskivertoluokkaa. Tulokset ovat verrattavissa, koska näytettä punnittiin 0,1 mg tarkkuudella samat määrät kaasutukseen. Lihaluunäytteiden kaasuuntumisnopeudet ovat selvästi korkeammat kuin purulla. Näytteiden korkea epäorgaaninen (kuten Na, Ca) pitoisuus voi nopeuttaa kaasuuntumista, toimien jonkinlaisena katalyyttinä.

Taulukko 7. Kaasutusvaiheen maksiminopeus (mg/s) ja kaasutusnopeus (s<sup>-1</sup>), massahäviö sekä maksiminopeus (%/min).

| Näyte            | Max. Nopeus,<br>mg/s | Kaasutusnopeus,<br>s <sup>-1</sup> | Kaasutuksen<br>massahäviö, mg | Max. nopeus,<br>%/min |
|------------------|----------------------|------------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| LLJ              | 0,0032               | 1,7                                | 1,8                           | 10,5                  |
| Nauta            | 0,0023               | 2,5                                | 0,9                           | 15,1                  |
| Porsas           | 0,0035               | 3,3                                | 1,1                           | 19,9                  |
| Puru+Porsas      | 0,0022               | 0,9                                | 2,3                           | 5,7                   |
| Puru1            | 0,0005               | 0,3                                | 1,9                           | 1,5                   |
| Puru2            | 0,0005               | 0,3                                | 2,0                           | 1,5                   |
| Puru3            | 0,0019               | 0,5                                | 3,7                           | 3,1                   |
| Purun keski-arvo | 0,0010               | 0,3                                | 2,5                           | 2,3                   |



## 8 TUHKA-ANALYYSI- JA TESTITULOKSET

### 8.1 Kemiallinen koostumus

Kemiallinen koostumus määritettiin TGA- kaasuttamalla saaduista tuhista pyyhkäiselektronimikroskoopilla (SEM) Åbo Akademiassa. Lisäksi analysoitiin tuhastettujen (550 °C) näytteiden koostumus MTT:llä. Hiiltä (C) ei tule ottaa huomioon SEM-analysissä, koska näytteet kiinnitettiin hiiliteipille. Myös typpitulokset jätetään huomiotta. Näin saadut tulokset on esitetty taulukossa 8.

Alkuaineina määritettiin fosfori, kalsium, magnesium, natrium, kalium ja sinkki. Näistä eniten mielenkiintoa herättivät fosfori ja kalsium. Lihaluujauholla, porsaalla ja naudalla fosforia oli 17- 18 % (ilmakuivassa tuhassa) ja kalsiumia oli 37 – 40 %, josta laskettuna näiden kalsium- fosforisuhde oli 2,2. Puru- porsas seoksella suhde oli sama eli toisin sanoen seoksen suhde on pääosin peräisin porsas- osuudesta. Oksidimuodossa katsottuna fosfopentoksidia on luuaineissa 41- 49 % ja kalsiumoksidia 48 – 55 %. Lukemat näyttävät hyviltä, jos luuainesta aiottaisiin jalostaa fosforin ja kalsiumin suhteen. Kalsiumfosfaatin sulamispiste on 1670 °C (Kalsiumfosfaatin sulamispiste, online database on chemicals around the world). Korkean sulamispisteen vuoksi ei kaasutuksessa kalsiumfosfaatti muuta muotoaan, josta tulisi ongelma.

Taulukko 8. Kaasutettujen näytteiden tuhien alkuaineikoostumus (SEM-analysillä määritettynä)

| Kaasutettujen näytteiden (850 °C) tuhakoostumus (SEM -analysillä) |      |      |     |      |     |      |              |
|---|------|------|-----|------|-----|------|--------------|
| ALKUAINET, % (ilmakuivassa tuhassa)                               |      |      |     |      |     |      |              |
| NÄYTE   | P    | Ca   | Mg  | Na   | K   | Si   | Ca/P - suhde |
| Lihaluujauho  | 17   | 37   | 1   | 4,7  | 0,5 | 0,8  | 2,2          |
| Porsas (ents. Käs.)   | 18   | 39,5 | 0,7 | 1,4  | -   | -    | 2,2          |
| Nauta (ents. Käs.)  | 18   | 40   | 0,6 | 1,6  | -   | -    | 2,2          |
| Puru  | 2    | 46   | 10  | 1,4  | 5,2 | 3,3  | 23,0         |
| Puru+ Porsas  | 18   | 40   | 3,4 | 1,4  | -   | -    | 2,2          |
| OKSIDIT, % (Ilmakuivassa tuhassa)                                 |      |      |     |      |     |      |              |
| NÄYTE   | P2O5 | CaO  | MgO | Na2O | K2O | SiO2 | Yht.         |
| Lihaluujauho  | 49   | 48   | 0,8 | 1,8  | -   | -    | 99,6         |
| Porsas (ents. Käs.)   | 38   | 51   | 1,6 | 6,3  | 0,6 | 1,8  | 99,3         |
| Nauta (ents. Käs.)  | 41   | 55   | 1,2 | 1,9  | -   | -    | 99,1         |
| Puru  | 4,3  | 64   | 17  | 1,9  | 6,3 | 7,1  | 100,6        |
| Puru+ Porsas  | 42   | 56   | 0,2 | 2    | -   | -    | 100,2        |



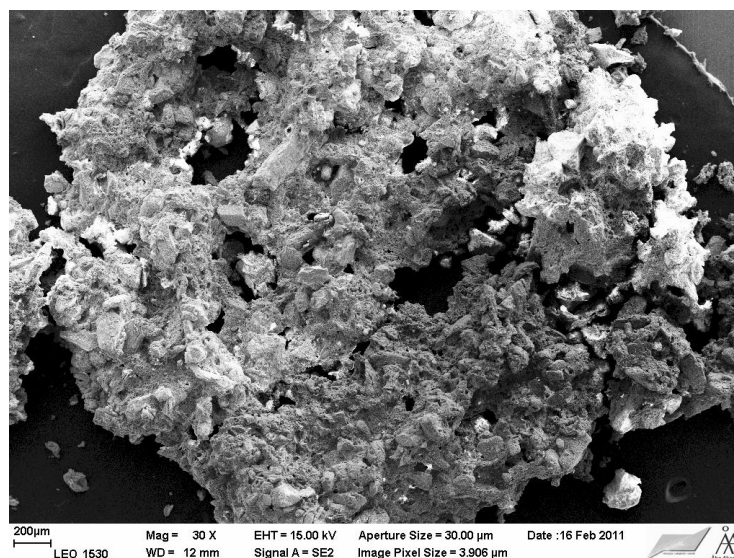
Alkuperäisistä näytteistä uunissa tuhkistettujen näytteiden koostumus (taulukko 9) oli lähes sama kuin SEM- analyysin kaasutustuhkien. Eroa oli noin 1- 2 % fosforissa ja noin 3 % kalsiumissa. Kalsium-fosforisuhde oli 1,8. Ero ei ole kaasutettuihin näytteisiin suuri. Kaasutuksen muutoksena kaasutuksen tuhkaa verrattaessa alkuperäiseen alkuainekoostumukseen lihaluujauho muuttui noin 30 % ja porsas sekä nauta noin 9 % kalsiumin ja fosforin suhteen. Toisin sanoen näytteen orgaanisen osuuden pienentyessä epäorgaanisesta osuudesta fosfori ja kalsium ovat konsentroituneet eniten.

Taulukko 9. Tuhkistettujen (550 °C) näytteiden alkuainekoostumus (% ka:ssa)

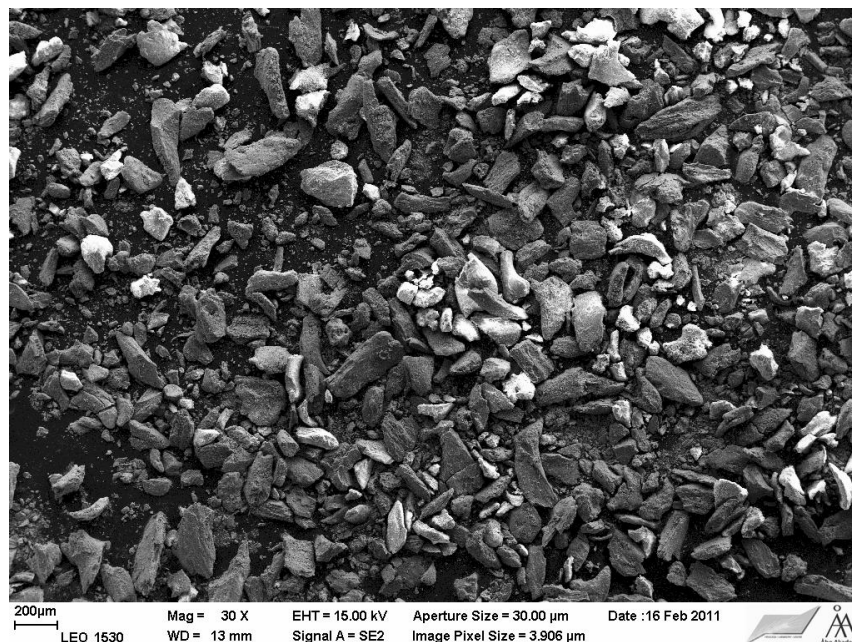
| Näyte                   | Fosfori, % | Kalsium, % | Magnesium, % | Natrium, % | Ca/P- suhde |
|-------------------------|------------|------------|--------------|------------|-------------|
| Ents. Käs. Naudan tuhka | 20,0       | 37,0       | 0,6          | 1,4        | 1,8         |
| LLJ tuhka               | 19,5       | 34,6       | 0,6          | 2,0        | 1,8         |

## 8.2 Pyyhkäisyelektronimikroskopointi eli SEM- analyysitulokset

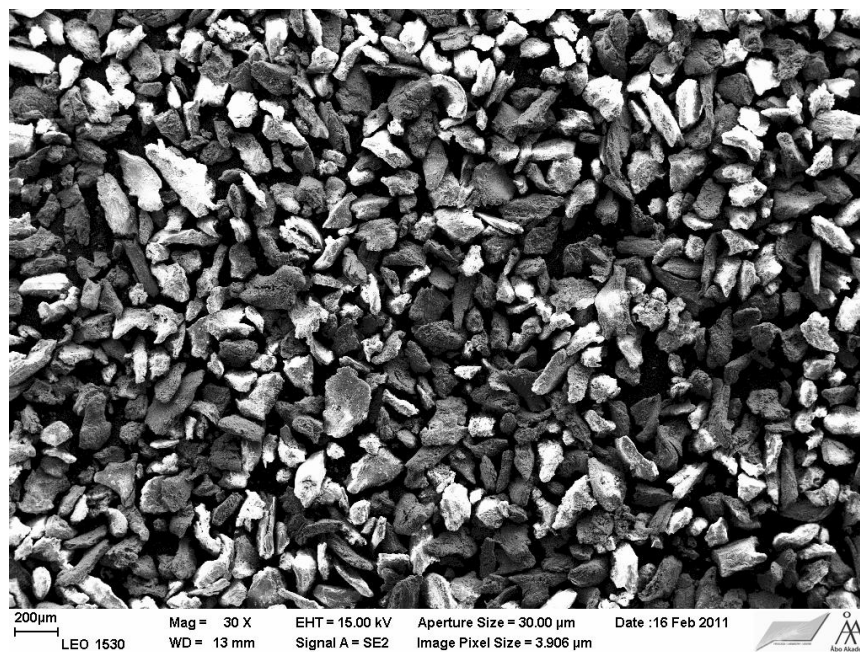
TGA:lla kaasutettujen näytteiden (lihaluuainekset, porsas+puru ja puru) tuhista otettiin pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvat. Kuvista katsottiin näytteiden sintraantumista eli partikkeleiden yhteen kiinnittymistä. Partikkeleiden sintraantuminen saattaisi aiheuttaa vaikeuksia prosessoitaessa lihaluuaineksia, muun muassa kuonaamalla kattiloita. Lihaluujauhon tuhasta (kuva 12) huomaa selvästi, että partikkelit ovat ”puuroutuneet” ja liittyneet yhteen, kun taas entsymaattisesti käsitellyn ja kaasutetun naudan, porsaan ja puruporsas- seoksen sekä purun tuhkissa partikkelit ovat erillään ja irtonaisina (kuvat 13- 16). SEM- analyysistä saatavaa tietoa tukee jatkossa esitetyt sintraus- ja murskalujuustestitulokset, joissa naudan tuhka ei osoittanut sintraantumisen merkkejä, mutta lihaluujauhon tuhka sen sijaan sintraantui selvästi (kts. luku 8.3).



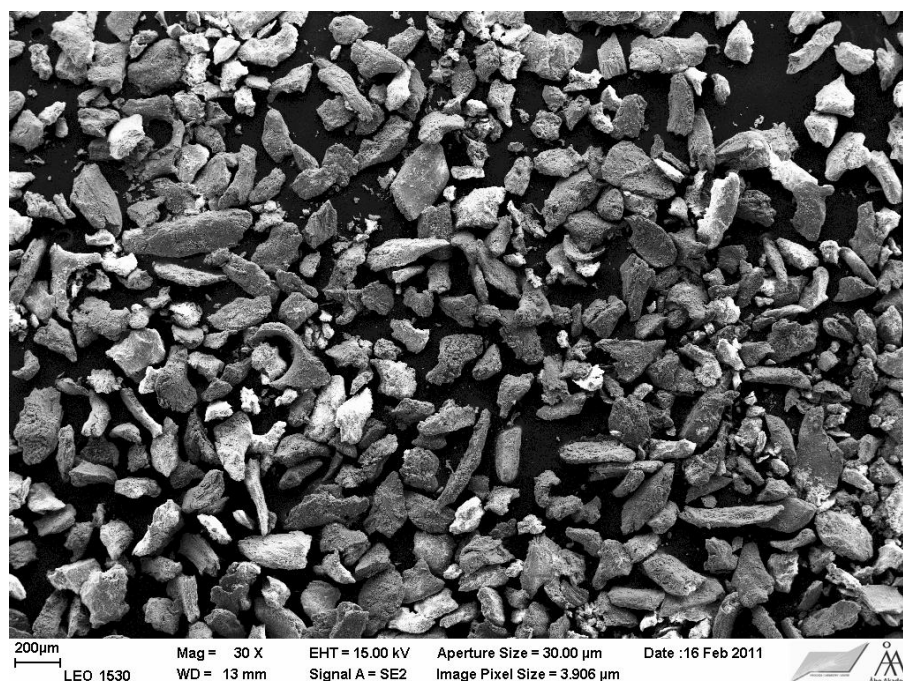
Kuva 12. Lihaluujauhon (1. luokan riskiaineksen) tuhkan SEM- kuva, 30- kertainen suurennos.



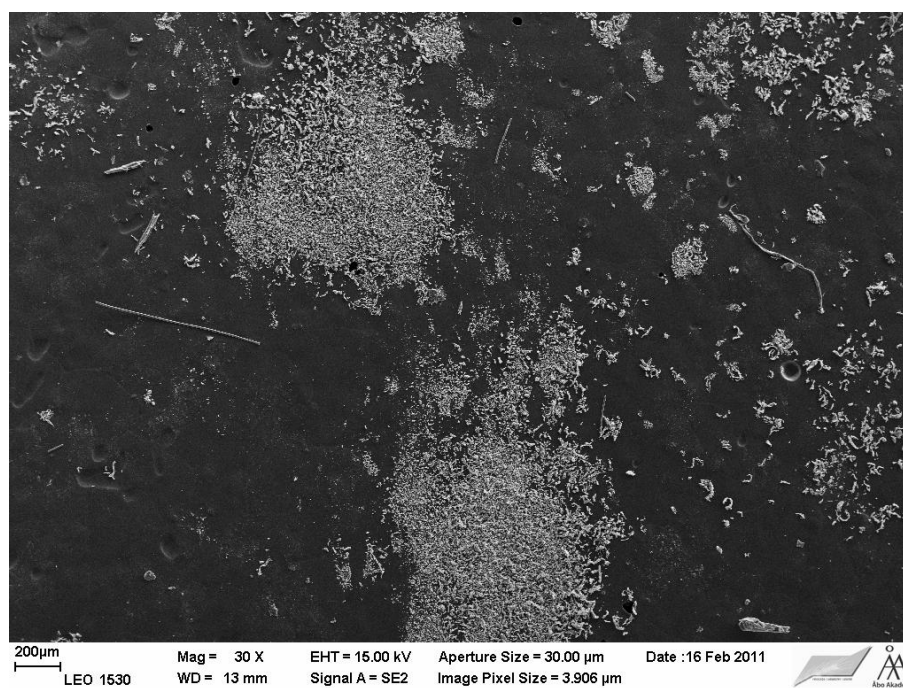
Kuva 13. Entsyymikäsittelyn naudan lihaluuaineksen kaasutustuhkan SEM- kuva, 30- ker-  
tainen suurennos.



Kuva 14. Entsyymikäsittelyn porsaan lihaluuaineksen kaasutustuhkan SEM- kuva, 30- ker-  
tainen suurennos.



Kuva 15. Puru + Porsas seoksen tuhkan SEM-kuva, 30- kertainen suurennos.



Kuva 16. Purun tuhkan SEM-kuva, 30- kertainen suurennos.

### 8.3 Sintraus- ja murskalujuustestit

Sintraantuminen on partikkeleiden agglomeroitumista yhteen lämmitettäessä sulamispistettä alhaisemmassa lämpötilassa. Tällöin esimerkiksi näytteen partikkelit sulautuvat yhteen partikkeleiden kosketuskohdista alkaen. Nestefaasin muuttuessa kiinteäksi aines alkaa välittömästi tihetä. Mitä pienempiä partikkeleita aine sisältää, sitä helpommin se sintraantuu. Sintraantuminen muodostuu ongelmaksi lämmöllä jalostettaessa, koska aines saattaa muuttua kovaksi jäätyessään, tukkia kanavia ja liata kattiloita. (Skifvars 1994)

Tässä selvitettiin kategorian 1 lihaluujauhon (kuva 18) ja entsyymaattisesti käsitellyn naudan lihaluuaineksen tuhkien mahdollinen sintraantuminen ja sintraantumislämpötilat. Testaaminen suoritettiin tuhkaamalla ainekset, siivilöimällä tuhka kokoluokkaan 100 µm - 200 µm, puristamalla tuhkasta pelletit (liite 15, kuva 57) ja lämpökäsittelemällä ne uunissa eri lämpötiloissa (1000 °C, 850 °C ja lihaluujauholla myös 450 °C). Lämpökäsitellyt pelletit murskattiin ja murskauslujuudesta selvitettiin tuhkan herkkyys sintraantua (Skifvars 1994).

#### 8.3.1 Tuhkan esivalmistelut

Sintraus ja murskalujuus testejä varten näytteet tuhkattiin standardin CEN/TS15403:2006 Kierrätyspolttoaineet, Tuhkapitoisuuden määrittäminen mukaisesti naudan lihaluuaineesta ja lihaluujauhosta. Standardissa tuhkaus tapahtui uunissa 550 °C:ssa ainakin 2 h ja 250 °C:een kohdalla ohjelma piti yhden tunnin (60 min) pysähdyksen, jolloin näytteestä mahdolliset haihtuvat aineet vapautuivat. Lämmön nousu oli 5 °C/ min. Ohjetta sovellettiin näytteiden siivilöinnin kohdalla, jolloin raaka-materiaali jätettiin siivilöimättä (laitettiin suoraan tuhkaukseen) ja vain saatu tuhka siivilöitiin 100 µm - 200 µm partikkelikokoon. Raaka-materiaali jätettiin siivilöimättä, koska sen siivilöinti vei hyvin paljon aikaa ja lihaluuaines tukki siivilät tehokkaasti (kuva 17). Tuhkan jauhaminen tapahtui morttelilla, jolloin tuhkasta tuli edustava näyte siivilöityyn fraktioon, kun suurimmatkin palaset saatiin pienemmiksi partikkeleiksi.



Kuva 17. Entsymaattisesti käsitellyn porsaan tuhkan siivilöinnin jäljiltä tukkeutunut siivilä ultraäänipuhdistuksessa

Tuhkan partikkelikoolla on suuri merkitys sintraantumista tarkasteltaessa, koska on tiedossa, että pienemmät partikkelit sintraantuvat helpommin. Tuhkan partikkelikoon on hyvä olla kontrolloitu, jotta tuhkan muut sintraantumiseen vaikuttavat parametrit (kuten kemiallinen koostumus) olisivat tutkittavissa (Skifvars 1994).



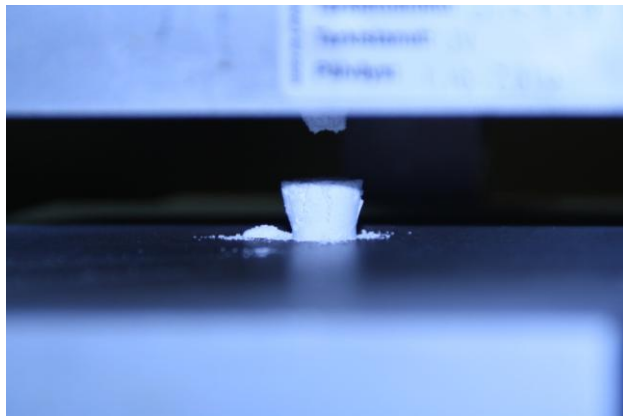
Kuva 18. Tuhkattua lihaluujauhoa (550 °C).

### 8.3.2 Pillerit

Testejä varten tehtiin tuhkapillereitä, joiden murskalujuudesta saatiin käyrät. Tuhkapillereihin käytettävä tuhkan määrä kokeiltiin tekemällä harjoituspillereitä. Harjoituksien avulla saatiin selville käytettävän tuhkan määrä, joka vaihteli 1,00- 1,05 g välillä. Puristuspaine oli 35 bar ja puristusaika 30 s:a. Keskimäärin yhteen tuhkapilleriin käytettiin tuhkaa 1,04 g ja pillerin korkeus



oli 10,2 mm. Tuhkapillerin halkaisija oli käytetyn muotin, 10 mm, mukainen. Korkeudessa tuli pyrkiä 1,03 kertaiseen pilleriin halkaisijaan nähden eli 10,3 mm:iin. Virhemarginaali sai olla 5 % eli pillerin korkeuden tuli olla välillä 9,785 mm – 10,3 mm. Kuvassa 19 on esitetty lihaluujauho- tuhkapillerin murskaantuminen puristussäiliössä.



Kuva 19. Murskaantunut lihaluujauho- tuhkapilleri puristussäiliössä.

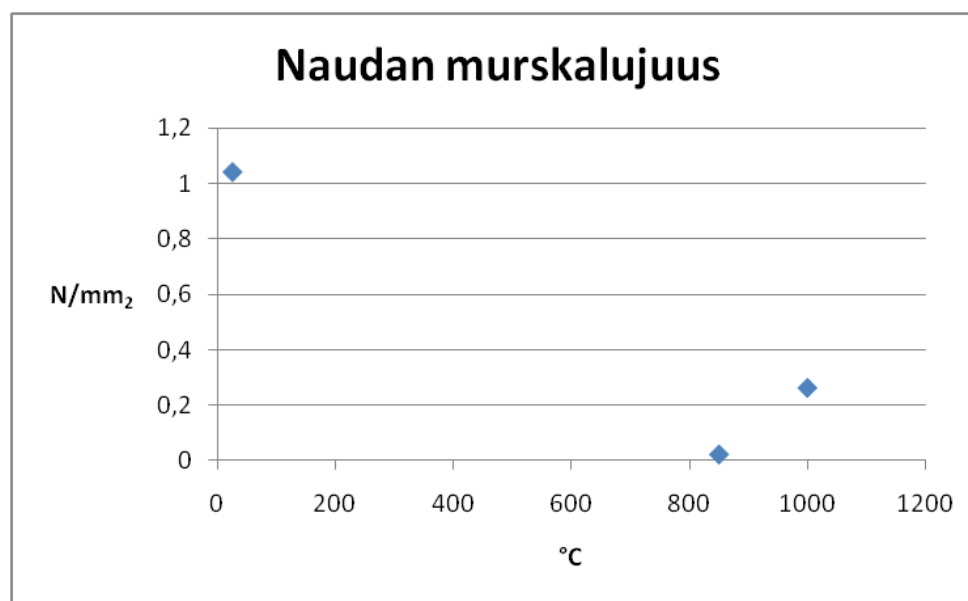
Tuhkapillerin koko oli tärkeä, jotta sintraus ja murskalujuustestien tuloksia voidaan verrata eri lämpötiloissa. Parista puristetusta tuhkapilleristä tehtiin aloituspisteet puristamalla niitä ilman hehkutusta. Tämä aloituspiste oli siis tuhkanäytteestä tehdyn pillerin 25 °C (huoneenlämpötilan) murskalujuus. Näytteitä kuumennettiin eri lämpötiloissa (450 °C (vain lihaluujauho), 850 °C ja 1000 °C) aina kolmen (3) kappaleen erissä, josta saatiin käyrät. Kuvassa 20 on naudan tuhkapillereitä ja lihaluujauhon tuhkapillereitä, joiden värierot ennen kuumennusta ovat selvästi huomattavissa.



Kuva 20. Naudan (vas.) ja lihaluujauhon (oik.) valmiita pillereitä odottamassa uunia.

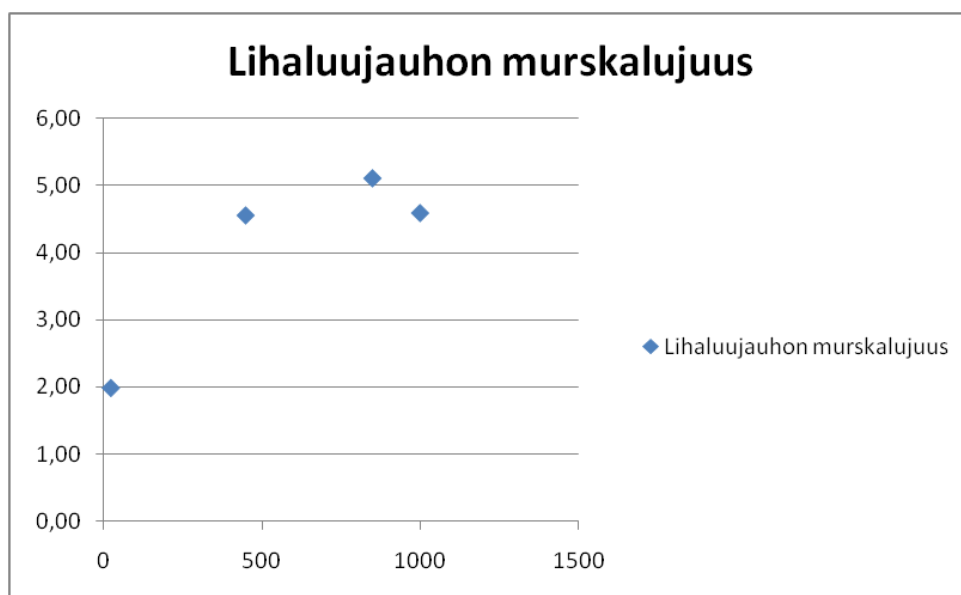
### 8.3.3 Tulokset

Naudan tuhkan murskalujuuskäyrästä (kuva 21) näkee, että tämä materiaali ei ole sintraantuvaa ainesta. Tuhkapillerit olivat hyvin hauraita ja tummanharmaita (liite 15, kuva 59). Lihaluujauholla tuhkapillerit muuttuivat uunissa valkoisiksi ja kovettuivat, mutta naudan tuhkapillerit muuttivat väriään vain hieman vaaleamman harmaaksi ja olivat edelleen hauraita käsitellä. Tuhkapillereissä on saattanut olla pieniä murtumia, joita ei ole huomattu, jolloin naudan sintraantumistulokset eivät tämän vuoksi pidä täysin paikkaansa. Kuitenkin uskotaan tulosten perusteella, että naudan tuhka ei sintraannu, koska tuhkapillerit olivat hauraita eivätkä olisi parhaimmillaankaan (ilman murtumia) antaneet kovin suuria murskalujuustuloksia.



Kuva 21. Naudan tuhkan murskalujuuskäyrä. Tuhkapillereitä on käsitelty 4 h 850 °C:ssa ja 1000 °C:ssa, aloituspiste on huoneenlämmössä.

Lihaluujauhon tuhka osoitti sintraantumisen merkkejä 850 °C:ssa. Tuhkapillerit olivat kovia ja kovettuivat uunissa vielä enemmän samalla vaihtaen väriä harmahtavasta hieman kellertävän valkoiseksi (liite 15, kuva 58). Lisää testejä olisi tarvittu, jotta olisi pystytty määrittelemään tarkka sintraantumispiste. Näillä tuloksilla se on jossain välillä 400- 800 °C (kuva 22).



Kuva 22. Lihaluujauhon tuhkan murskalujuuskäyrä. Tuhkapillereitä on käsitelty 4 h uunissa 1000 °C:ssa, 850 °C:ssa ja 450 °C:ssa, aloituspiste on huoneenlämmössä.



## 9 JOHTOPÄÄTÖKSET

Teuraslihaluuaineuksen hyötykäyttö on yksipuolista. Tällä hetkellä syötäväksi kelpaamaton teurassivutuote hyödynnetään turkiseläinrehuna, lihaluujauhona (käsitellään renderöintilaitoksella) ja lämmöntuotannossa (riskiaineuksen ja ylimääräisen lihaluujauhon poltto). Turkiseläinrehukäytön väheneminen ja maapallon fosforivarojen ehtyminen kasvattavat lihaluuaineuksen hyötykäytön merkitystä. Kiinnostus teuraslihaluuainesta kohtaan tukee hyötykäyttökohteiden etsintää. Lihaluuaineuksen pyrolysoinnista ja kaasutuksesta saatavat jakeet ovat potentiaalisia hyötykäyttöä ajatellen. Lihaluujauhon termistä käyttäytymistä ja tuhkaominaisuuksia on tutkittu aiemmin. Tässä työssä uusina mielenkiintoisina materiaaleina tutkittiin entsyymikäsiteltyjä lihaluuaineiksia, joista enstymaattisella käsittelyllä on talteenotettu proteiineja, ja myös rasvaa.

Lihaluuaineokset (entsymaattisesti käsitellyt porsaan ja naudan lihaluuaineokset) ja kategorian 1. lihaluujauho pyrolysoituivat ja kaasuuntuivat hyvin. Entsyymaattisesta käsittelystä eli proteiinien (ja osittain rasvan) poistosta on selvästi hyötyä aineksen käsittelyssä. Entsyymikäsitelystä lihaluuaineuksesta noin puolet oli epäorgaanista (lihaluujauholla epäorgaanisen osuus oli noin 30 %). Epäorgaanisen aineksen todettiin pääosin olevan kalsiumia ja fosforia (kalsiumfosfaattia). Kalsiumin ja fosforin suhde oli 2,0- 2,2, joka on lähellä  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  - yhdisteen suhdetta, 1,94. Typeä naudan ja porsaan entsymaattisesti käsitelty lihaluuainekes sisälsi noin 5- 7 %, lihaluujauholla arvon ollessa noin 8 %. Lihaluuaineuksen kalorimetrinen lämpöarvo oli kohtuullinen (11- 13 MJ/kg ka) ja tehollinen lämpöarvo vain noin 5- 6 MJ/kg johtuen aineksen korkeasta kosteudesta saapumistilassa.

Entsyymikäsitellyn lihaluuaineuksen käyttäytyminen pyrolyysissä (850 °C) osoitti, että lihaluuainekes palaa helposti (toisin sanoen pyrolyysin koksisaanto on lähellä kaasutuksen tuhkaasaantoa). Lihaluuaineuksen kaasutukselle (850 °C, 80 %  $\text{N}_2$  + 20 %  $\text{CO}_2$ ) saatiin hyvät tulokset, sillä aines kaasuuntui hyvin ja kaasutusnopeudet (orgaanisen aineksen kaasuuntuminen) olivat noin 10- 20 % minuutissa. Vertailuna tähän purulla arvo oli noin 2- 3 % minuutissa. Lihaluuainesten sisältämän natriumin ja kalsiumin katalyyttinen vaikutus voi selittää lihaluuaineuksen kaasutusnopeuden eron esimerkiksi puruun verrattuna. Lisäksi tuhkaasaantovertailujen mukaan tuhkaan ei jäänyt juurikaan orgaanista ainesta, mikä oli toivottavaa. Kuitenkin tulisi pohtia vielä pyrolysoinnin ja kaasutuksen eroa, sillä jo pelkällä lihaluuaineuksen pyrolysoinnilla saavutetaan hyvä tulos (epäorgaanista jää mahdollisimman paljon ja orgaanista vähemmän).

Sintraantumista tutkittiin sekä SEM- kuvilla (kaasutettujen näytteiden tuhkitusta) että erillisillä murskalujuustesteillä (uunituhkistuksista). Lihaluujauhon sintraantuminen oli molempien tutkimusten tuloksista huomattavissa. Entsyymikäsitellyn naudan lihaluuaineuksen tuhka ei sintraantunut, kun taas kategorian 1. lihaluujauhon tuhka osoitti selviä sintraantumisen merkkejä. Lihaluujauhon ja entsyymikäsitellyn lihaluuaineuksen välillä mahdollisesti on jokin koostumusero, jota voisi vielä tutkia tarkemmin. Toisin kuin lihaluujauhon tuhkal-

le on ominaista sintraantua, todennäköisesti entsyymikäsitellyn lihaluuaineksen poltto (pyrolysointi ymv. terminen prosessointi) ei aiheuta tuhkan sulamisesta aiheutuvia ongelmia esimerkiksi kattiloilla.

## LÄHTEET

Teurastamotilasto 12/2010. Matilda maataloustilastot. Lihantuotanto. Julkaistu 31.1.2011. Viitattu 1.6.2011. Saatavilla:

[http://www.maataloustilastot.fi/teurastamotilasto-joulukuu-2010\\_fi](http://www.maataloustilastot.fi/teurastamotilasto-joulukuu-2010_fi)

Kalsiumfosfaatin sulamispiste. Onlien database of chemicals from around the world. Viitattu 24.5.2011.

<http://www.chemblink.com/products/7758-87-4.htm>.

Huang, Y.F., Kuan, W.H., Chiueh, P.T., Lo, S.K. 2010. Pyrolysis of biomass by thermal analysis–mass spectrometry (TA–MS). Elsevier. Viitattu 10.12. Saatavilla Science Direct- tietokannasta.

[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=GatewayURL&\\_method=citationSearch&\\_urlVersion=4&\\_origin=EXLIBMETA&\\_version=1&\\_piikey=S0960-8524%2810%2901851-1&\\_md5=7075c3f1541bd8e660c434ec9b6f406f](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=GatewayURL&_method=citationSearch&_urlVersion=4&_origin=EXLIBMETA&_version=1&_piikey=S0960-8524%2810%2901851-1&_md5=7075c3f1541bd8e660c434ec9b6f406f)

Wikipedia n.d., Pyrolyysi. Viitattu 21.09.2010.

<http://fi.wikipedia.org/wiki/Pyrolyysi>

Anthracite Filter Media Company. Bone Char. Yrityssivut. Viitattu 20.9.2010.

[http://www.anthracitefilter.com/granular\\_bone\\_char.htm](http://www.anthracitefilter.com/granular_bone_char.htm)

Highbio- Interreg pohjoinen 2008- 2011. Korkeasti jalostettuja bioenergiatuotteita kaasutuksen kautta. Jyväskylän yliopisto. Kokkolan yliopistokeskus Chydenius. Viitattu 20.10.2010.

<http://www.scribd.com/doc/46427237/INFO-HighBio-F03-HighBio-%E2%80%93Interreg-Pohjoinen-projekti>

Finfood –Suomen Ruokatieto ry. n.d. Eläimistä saatavat sivutuotteet. Viitattu 12.10.2010.

[http://liha.ruokatieto.fi/Suomeksi/Tietoa\\_lihasta/Laatu\\_ja\\_turvallisuus/Lihaketjun\\_kriittiset\\_pisteet/Eläimistä\\_saatavat\\_sivutuotteet](http://liha.ruokatieto.fi/Suomeksi/Tietoa_lihasta/Laatu_ja_turvallisuus/Lihaketjun_kriittiset_pisteet/Eläimistä_saatavat_sivutuotteet)

Aalto, S. 2010. Teurassivutuotteiden hyötykäytön tehostaminen, syötäväksi kelpaamattomat jakeet. Hämeen ammattikorkeakoulu. Bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma. Opinnäytetyö. Saatavilla Theseuksesta.

Tikka, M. 2010. Teurassivutuotteiden hyötykäytön tehostaminen, syötäväksi kelpaavat jakeet. Hämeen ammattikorkeakoulu. Bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma. Opinnäytetyö. Saatavilla Theseuksesta.

Federal Remediation Technologies Roundtable (FRTR). Pyrolysis. Viitattu 14.10.2010.

<http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4-25.html>

Ranta, J. 1997. Biopolttoaineiden kaasutuksen tuhkien ominaisuudet ja hyödyntäminen. VTT Energia. Espoo 1997.

Puhakka, M. n.d. Polttoteknologiat. 2.3 Kaasutus. Viitattu 15.1.2011.  
[http://elearn.ncp.fi/materiaali/kainulainens/bioenergiamateriaali04/pdf\\_materiaali/Polttoteknologiat.htm](http://elearn.ncp.fi/materiaali/kainulainens/bioenergiamateriaali04/pdf_materiaali/Polttoteknologiat.htm)

Ayllón, M., Gea, G., Murillo, M.B., Sánchez, J.L., Arauzo, J.. 2004. Kinetic study of meat and bone meal pyrolysis: an evaluation and comparison of different possible kinetic models. Elsevier. Viitattu 8.3.2011. Saatavilla Science Direct- tietokannasta.

[http://www.sciencedirect.com.proxy.hamk.fi:2048/science?\\_ob=MIImg&\\_imgkey=B6TG7-4FPJ9NF-1-15&\\_cdi=5247&\\_user=952961&\\_pii=S0165237004001287&\\_origin=search&\\_coverDate=08%2F31%2F2005&\\_sk=999259998&\\_view=c&\\_wchp=dGLzVzz-zSkzV&\\_md5=0198e6e27543612cc543f412921a2b65&\\_ie=/sdarticle.pdf](http://www.sciencedirect.com.proxy.hamk.fi:2048/science?_ob=MIImg&_imgkey=B6TG7-4FPJ9NF-1-15&_cdi=5247&_user=952961&_pii=S0165237004001287&_origin=search&_coverDate=08%2F31%2F2005&_sk=999259998&_view=c&_wchp=dGLzVzz-zSkzV&_md5=0198e6e27543612cc543f412921a2b65&_ie=/sdarticle.pdf)

Hyttinen, T. Valoa pimeässä – kohti energiaomavaraisuutta maaseudulla. 3.2 Uusiutuvan energian tuotanto. Julkaisu no. 116. Vaasan Yliopisto, Levon- instituutti. Saatavilla pdf:nä.

[http://www.vei.fi/files/pdf/336/isbn\\_952-476-083-5.pdf](http://www.vei.fi/files/pdf/336/isbn_952-476-083-5.pdf)

Pütün, E., Ates, F., Pütün, A.E. 2007. Catalytic pyrolysis of biomass in inert and steam atmospheres. Fuel, Volume 87, Issue 6, s. 815-824. Viitattu 8.3. Saatavilla Science Direct- tietokannasta.

[http://www.sciencedirect.com.proxy.hamk.fi:2048/science?\\_ob=MIImg&\\_imgkey=B6V3B-4P300C4-4-W&\\_cdi=5726&\\_user=952961&\\_pii=S0016236107002785&\\_origin=search&\\_zone=rslt\\_list\\_item&\\_coverDate=05%2F31%2F2008&\\_sk=999129993&\\_wchp=dGLzVtz-zSkzk&\\_md5=c946e2cf6ebb537c25931a0c40805123&\\_ie=/sdarticle.pdf](http://www.sciencedirect.com.proxy.hamk.fi:2048/science?_ob=MIImg&_imgkey=B6V3B-4P300C4-4-W&_cdi=5726&_user=952961&_pii=S0016236107002785&_origin=search&_zone=rslt_list_item&_coverDate=05%2F31%2F2008&_sk=999129993&_wchp=dGLzVtz-zSkzk&_md5=c946e2cf6ebb537c25931a0c40805123&_ie=/sdarticle.pdf)

Rutkowski, P. 2010. Pyrolysis of cellulose, xylan and lignin with the K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and ZnCl<sub>2</sub> addition for bio-oil production. Elsevier. Viitattu 8.3.2011. Saatavilla Science Direct- tietokannasta.

[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=GatewayURL&\\_method=citationSearch&\\_urlVersion=4&\\_origin=EXLIBMETA&\\_version=1&\\_uokey=B6TG3-51HCRCB-4&\\_md5=4385da015fd102a4e48aa787dd9b2bab](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=GatewayURL&_method=citationSearch&_urlVersion=4&_origin=EXLIBMETA&_version=1&_uokey=B6TG3-51HCRCB-4&_md5=4385da015fd102a4e48aa787dd9b2bab)

SKIL 2011 n.d.. Sugar knowledge international. Viitattu 10.3.2011.

<http://www.sucrose.com/bonechar.html>

Senneca, O. 2008. Characterisation of meat and bone mill for coal co-firing. Fuel 87 (2008) 3262–3270. Elsevier. Viitattu 14.3.2011. Saatavilla Science Direct- tietokannasta.

[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=GatewayURL&\\_method=citationSearch&\\_urlVersion=4&\\_origin=EXLIBMETA&\\_version=1&\\_piikey=S0016-2361%2808%2900146-4&\\_md5=2aac3f47d8580a21d21220ed15d02e94](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=GatewayURL&_method=citationSearch&_urlVersion=4&_origin=EXLIBMETA&_version=1&_piikey=S0016-2361%2808%2900146-4&_md5=2aac3f47d8580a21d21220ed15d02e94)

Haijun, R., Yongqi, Z., Yitian, F. & Yang, W. 2010. Co-gasification behavior of meat and bone meal char and coal char. Elsevier. Viitattu 15.3.2011. Saatavilla Science Direct- tietokannasta.

[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=GatewayURL&\\_method=citationSearch&\\_urlVersion=4&\\_origin=EXLIBMETA&\\_version=1&\\_piikey=S0378-3820%2810%2900301-2&\\_md5=b6745aee8b1281982aa8e2a8c1a6b0aa](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=GatewayURL&_method=citationSearch&_urlVersion=4&_origin=EXLIBMETA&_version=1&_piikey=S0378-3820%2810%2900301-2&_md5=b6745aee8b1281982aa8e2a8c1a6b0aa)

Honkajoki Oy. Eläinperäiset sivutuotteet- yleistä. Viitattu 13.8.2011.

<http://www.honkajoki.fi/cms/elaeinperaeiset-sivutuotteet-ja-niiden-kaesittely/yleistae>

Lainsäädäntö 2000/418/EY. Komission päätös 2000. Saatavilla pdf:nä.

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2000:158:0076:0082:FI:PDF>

Rantanen, J. 2011. Lihaluujauho palaa ongelmitta Rauman voimalaitoskattilassa. Turun Sanomat 15.2.2011. Viitattu 1.3.2011.

Skrivfars B-J. 1994. Sinterin Tendency of Different Fuel Ashes in Combustion and Gasification Conditions. Väitöskirja. Åbo Akademi. Turku 1994. Viitattu 1.3.2011.

Sohlström, H. 2009. Biojalostamo. UPM ja biopolttoaineet. Viitattu 27.3.2011. Saatavilla pdf:nä.

[http://www.scp.fi/fii/pdfs/hans\\_sohlstrom\\_studia\\_forestria.pdf](http://www.scp.fi/fii/pdfs/hans_sohlstrom_studia_forestria.pdf)

Suomen ympäristökeskus n.d. Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (NMVOC). Päivitetty 3.9.2010. Viitattu 20.3.2011.

<http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=16741&lan=fi>

Dawson, C.J & Hilton, J. 2010. Fertilizer availability in a resource-limited world: Production and recycling of nitrogen and phosphorus. Elsevier. Viitattu 1.11.2010. Saatavilla Science Direct- tietokannasta.

[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=GatewayURL&\\_method=citationSearch&\\_urlVersion=4&\\_origin=EXLIBMETA&\\_version=1&\\_piikey=S0306-9192%2810%2900126-0&\\_md5=2828c4ce0616b950da9ea0cb60d0c77e](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=GatewayURL&_method=citationSearch&_urlVersion=4&_origin=EXLIBMETA&_version=1&_piikey=S0306-9192%2810%2900126-0&_md5=2828c4ce0616b950da9ea0cb60d0c77e)

Helt, J.E. & Agrawal, R.K. n.d. Production and characterization of pyrolysis liquids from municipal solid waste. Argonne national laboratory. Viitattu 26.3.2011. Saatavilla pdf:nä.

[http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/32\\_2\\_DENVER\\_04-87\\_0082.pdf](http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/32_2_DENVER_04-87_0082.pdf)

Hiltunen, A. 2009. Meesauunin vaihtoehtoiset polttoaineet. Energiatekniikan kandidaatintyö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Viitattu 30.3.2011. Saatavilla pdf:nä.

<http://www.doria.fi/xmlui/bitstream/handle/10024/50273/nbnfi-fe200910142249.pdf?sequence=3>

Nexterra's Gasification Technology n.d. What is gasification?. Viitattu 20.2.2011. Saatavilla yrityssivuina.  
<http://www.nexterra.ca/technology/gasification.cfm>

Zafar, S. 2008. Woody biomass conversion technologies. Alternative energy & fuels. Viitattu 30.6.2011.  
<http://www.alternative-energy-fuels.com/biofuels/solid-biomass/woody-biomass-conversion-technologies>

Rajvanshi, A. 1986. Biomass gasification. Julkaistu kirjana; Alternative Energy in Agriculture, luku 4, vol 2. Viitattu 4.7.2011.  
[http://www.nariphaltan.org/nari/pdf\\_files/gasbook.pdf](http://www.nariphaltan.org/nari/pdf_files/gasbook.pdf)

Sian leikkaus, s. 56. Lihateollisuusopisto kouluttaa, osa 6. Lihalehti. Viitattu 4.7.2011.  
[http://www.lihakeskusliitto.fi/lihalehti/lihatieto/li020708\\_55-56.pdf](http://www.lihakeskusliitto.fi/lihalehti/lihatieto/li020708_55-56.pdf)

Dutson, T.R. & Pearson, A.M. 1992. Inedible meat by-products. Advances in meat research series: Volume 8. Elsevier Science Publishers Ltd.

Kivelä, J. 2006. Luomulehti 1/06. Lihaluujauho luomulannoitteeksi – uusi asetus astuu voimaan 1.4.2006. Viitattu 2.7.2011.  
[http://www.honkajokioy.fi/cms/images/stories/materiaalit/luomulehti\\_1\\_2006.pdf](http://www.honkajokioy.fi/cms/images/stories/materiaalit/luomulehti_1_2006.pdf)

Guedes, T.S, Mansur, M.B & Rocha, S.F.D. 2007. A perspective of bone char use in the treatment of industrial liquid effluents containing heavy metals. Viitattu 10.1.2011. Saatavilla Science Direct- tietokannasta.  
<http://www.bonechar.com.br/3.pdf>

Motiva, Bio-polttoaineiden lämpöarvoja. Alkuperäinen lähde; Alakangas E., 2000. Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT tiedotteita 2045. s. 158. Ota-media Oy, Espoo 2000. Viitattu 2.8.2011.  
[http://www.motiva.fi/toimialueet/uusiutuva\\_energia/bioenergia/biopolttoaineiden\\_lampoarvoja](http://www.motiva.fi/toimialueet/uusiutuva_energia/bioenergia/biopolttoaineiden_lampoarvoja)

SEULONTA JA JAUHAMISTULOKSET ENTSYYMIKÄSITELLYN PORSAAN JA NAUDAN LIHALUUAINEKSIKSI

| Porsaan entsm.käs. Seulonta alle 16 mm<br>Luuainesta 9193 g alussa (seulomatonta) |               |              |                |
|---|---------------|--------------|----------------|
| Seulon-<br>ta   | Aika<br>(min) | Paino<br>(g) | Saan-<br>to(g) |
| 1.  | 4             | 245          | 245            |
| 2.  | 4             | 361          | 116            |
| 3.  | 4             | 466          | 105            |
| 4.  | 4             | 608          | 142            |
| 5.  | 4             | 724          | 116            |
| 6.  | 4             | 813          | 89             |
| 7.  | 4             | 941          | 128            |
| 8.  | 4             | 1062         | 121            |
| 9.  | 4             | 1214         | 152            |
| 10.   | 4             | 1322         | 108            |
| 11.   | 4             | 1558         | 236            |
| 12.   | 4             | 1734         | 176            |
| 13.   | 4             | 1852         | 118            |
| <b>yht.</b>   | <b>52</b>     | <b>1852</b>  | <b>1852</b>    |
| Jauhaminen  |               |              |                |
| <b>yht.</b>   |               |              | <b>1308</b>    |

| Naudan entsm.käs. Seulonta alle 16 mm<br>Luuainesta 9157 g alussa (seulomatonta) |               |              |                |
|--|---------------|--------------|----------------|
| Seulonta   | Aika<br>(min) | Paino<br>(g) | Saan-<br>to(g) |
| 1.   | 4             | 168          | 168            |
| 2.   | 4             | 301          | 133            |
| 3.   | 4             | 436          | 135            |
| 4.   | 4             | 552          | 116            |
| 5.   | 4             | 738          | 186            |
| 6.   | 4             | 902          | 164            |
| 7.   | 4             | 1093         | 191            |
| 8.   | 4             | 1268         | 175            |
| 9.   | 4             | 1467         | 199            |
| 10.  | 4             | 1668         | 201            |
| 11.  | 4             | 1873         | 205            |
| 12.  | 4             | 2028         | 155            |
| 13.  |               |              |                |
| <b>yht.</b>  | <b>48</b>     | <b>2028</b>  | <b>2028</b>    |
| Jauhami-<br>nen  |               |              |                |
| <b>yht.</b>  |               |              | <b>765</b>     |

**KUIVA-AINETAULUKOT (ESIVALMISTELUT)**

Taulukko 10. Kokonaiskuiva-aine ennen kaasutusta (esivalmistelut)

|       | kuiva näyte<br>(g) | märkä näyte<br>(g) | TS%    | keski-arvo | Veden mrä<br>% | keskiarvo |
|-------|--------------------|--------------------|--------|------------|----------------|-----------|
| PE1   | 1,3                | 2,1                | 61,6 % |            | 38,4 %         |           |
| PE2   | 2,4                | 3,9                | 62,0 % | 62,0 %     | 38,0 %         | 38,0 %    |
| PE3   | 3,0                | 4,9                | 62,3 % |            | 37,7 %         |           |
| NE4   | 1,3                | 2,1                | 61,0 % |            | 39,0 %         |           |
| NE5   | 2,3                | 3,7                | 61,5 % | 61,5 %     | 38,5 %         | 38,5 %    |
| NE6   | 3,0                | 4,9                | 61,9 % |            | 38,1 %         |           |
| LLJ1  | 2,1                | 2,2                | 97,3 % |            | 2,7 %          |           |
| LLJ2  | 4,1                | 4,2                | 97,7 % | 97,4 %     | 2,3 %          | 2,6 %     |
| LLJ3  | 4,9                | 5,0                | 97,2 % |            | 2,8 %          |           |
| Puru1 | 1,2                | 2,1                | 57,1 % |            | 42,9 %         |           |
| Puru2 | 2,7                | 3,9                | 69,2 % | 65,7 %     | 30,8 %         | 34,3 %    |
| Puru3 | 3,4                | 4,8                | 70,8 % |            | 29,2 %         |           |

Taulukko 11. Orgaaninen kuiva-aines ennen kaasutusta (esivalmistelut)

|            | kuiva näy-<br>te (g) | märkä näy-<br>te (g) | poltettu<br>näyte (g) | VS%<br>märästä | VS% Kui-<br>vasta | Tuhka<br>märästä | Tuhka<br>kuivasta |
|------------|----------------------|----------------------|-----------------------|----------------|-------------------|------------------|-------------------|
| PE1        | 1,3                  | 2,1                  | 0,7                   | 29,6 %         | 48,0 %            | 32,1 %           | 52,0 %            |
| PE2        | 2,4                  | 3,9                  | 1,3                   | 29,5 %         | 47,6 %            | 32,5 %           | 52,4 %            |
| PE3        | 3,0                  | 4,9                  | 1,6                   | 29,6 %         | 47,4 %            | 32,8 %           | 52,6 %            |
| NE4        | 1,3                  | 2,1                  | 0,7                   | 29,1 %         | 47,8 %            | 31,8 %           | 52,2 %            |
| NE5        | 2,3                  | 3,7                  | 1,2                   | 29,0 %         | 47,2 %            | 32,5 %           | 52,8 %            |
| NE6        | 3,0                  | 4,9                  | 1,6                   | 28,4 %         | 45,8 %            | 33,5 %           | 54,2 %            |
| LLJ1       | 2,1                  | 2,2                  | 0,6                   | 68,4 %         | 70,3 %            | 28,8 %           | 29,7 %            |
| LLJ2       | 4,1                  | 4,2                  | 1,7                   | 58,6 %         | 60,0 %            | 39,1 %           | 40,0 %            |
| LLJ3       | 4,9                  | 5,0                  | 1,5                   | 68,2 %         | 70,1 %            | 29,0 %           | 29,9 %            |
| Keski-arvo |                      |                      |                       | VS%<br>märästä | VS% Kui-<br>vasta | Tuhka<br>märästä | Tuhka<br>kuivasta |
| PE         |                      |                      |                       | 29,5 %         | 47,7 %            | 32,4 %           | 52,3 %            |
| NE         |                      |                      |                       | 28,8 %         | 46,9 %            | 32,6 %           | 53,1 %            |
| LLJ        |                      |                      |                       | 65,1 %         | 66,8 %            | 32,3 %           | 33,2 %            |



**TYPPIMÄÄRITYKSET**

Taulukko 12. Typpimääritys kjeldahl- menetelmällä määritettyinä näytteistä ennen kaasutus-  
ta

| Märkä aines    |     | Näytemrä (g) | Typpeä (mgN/g) | Keskiarvo | Ng/kg ka | Proteiinia (*6,25) | Prot. Ka:sta (g/kgka) |
|----------------|-----|--------------|----------------|-----------|----------|--------------------|-----------------------|
| Porsas         | 1.  | 0,72         | 38,39          | 40,03     | 64,57    | 250,19             | 403,66                |
|                | 2.  | 0,73         | 40,03          |           |          |                    |                       |
|                | 3.  | 0,86         | 40,89          |           |          |                    |                       |
|                | 4.  | 0,74         | 40,81          |           |          |                    |                       |
| Nauta          | 5.  | 0,75         | 45,76          | 44,99     | 73,16    | 281,21             | 457,63                |
|                | 6.  | 0,84         | 44,33          |           |          |                    |                       |
|                | 7.  | 0,60         | 45,38          |           |          |                    |                       |
|                | 8.  | 0,72         | 44,51          |           |          |                    |                       |
| Glysiini       | 9.  | 50 ml        | -              |           |          |                    |                       |
|                | 10. | 50 ml        |                |           |          |                    |                       |
| Vesi (0-näyte) | 11. | 50 ml        | -              |           |          |                    |                       |
|                | 12. | 50 ml        |                |           |          |                    |                       |

\* 6,25 on lihalle annettu proteiini-kerroin

Taulukko 13. Typpimääritys kjeldahl-menetelmällä kaasutukseen käytetyistä kuivista  
näytteistä

| <b>Kuiva-aines</b>    |     | <b>Näytemäärä (g)</b> | <b>Typpeä (mgN/g)</b> | <b>Keskiarvo</b> | <b>gN/kg ka</b> | <b>Proteiinia (*6,25)</b> | <b>Prot. Ka:sta (g/kgka)</b> |
|-----------------------|-----|-----------------------|-----------------------|------------------|-----------------|---------------------------|------------------------------|
| <b>Porsas</b>         | 1.  | 0,81                  | 59,48                 | 57,85            | 58,79           | 361,57                    | 367,48                       |
|                       | 2.  | 0,66                  | 59,28                 |                  |                 |                           |                              |
|                       | 3.  | 0,83                  | 54,79                 |                  |                 |                           |                              |
| <b>Nauta</b>          | 4.  | 0,28                  | 62,40                 | 61,29            | 61,98           | 383,09                    | 387,47                       |
|                       | 5.  | 0,21                  | 60,19                 |                  |                 |                           |                              |
| <b>Lihaluujauho</b>   | 6.  | 0,14                  | 76,28                 | 80,98            | 81,39           | 506,14                    | 508,68                       |
|                       | 7.  | 0,22                  | 85,68                 |                  |                 |                           |                              |
| <b>Nauta alkup.</b>   | 8.  | 0,19                  | 61,93                 | 61,10            | 61,78           | 381,90                    | 387,60                       |
|                       | 9.  | 0,23                  | 60,28                 |                  |                 |                           |                              |
| <b>Porsas alkup.</b>  | 10. | 0,21                  | 61,47                 | 60,33            | 61,31           | 377,05                    | 379,63                       |
|                       | 11. | 0,19                  | 59,19                 |                  |                 |                           |                              |
| <b>Puru</b>           | 12. | 0,61                  | 1,13                  | 0,67             | 0,68            | 4,19                      | 4,26                         |
|                       | 13. | 0,59                  | 0,58                  |                  |                 |                           |                              |
|                       | 14. | 0,44                  | 0,30                  |                  |                 |                           |                              |
| <b>Glysiini</b>       | 15. | 50 ml                 | 0,5355                | 0,55325          |                 | -                         |                              |
|                       | 16. | 50 ml                 | 0,571                 |                  |                 |                           |                              |
| <b>Vesi (0-näyte)</b> | 17. | 50 ml                 | 0,118                 | 0,11183333       |                 | -                         |                              |
|                       | 18. | 50 ml                 | 0,106                 |                  |                 |                           |                              |

## KUIVA-AINETAULUKKO (KOKONAIS KA KAASUTUKSEEN KÄYTETYISTÄ NÄYTTEISTÄ)

Taulukko 14. Kokonaiskuiva-aine määrittymiset kaasutukseen käytetyistä näytteistä

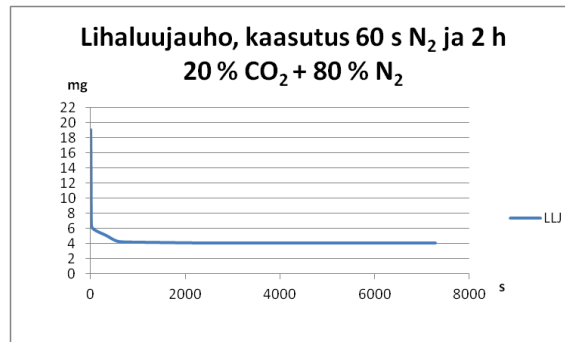
| Kok. Kuiva-<br>aine | Kuiva näyte<br>(g) | Märkä näyte<br>(g) | TS%    | Keskiarvo | Veden mrä<br>(%) | Keskiarvo |
|---------------------|--------------------|--------------------|--------|-----------|------------------|-----------|
| PE1                 | 2,0                | 2,1                | 98,5 % | 98,4 %    | 1,5 %            | 1,6 %     |
| PE2                 | 1,2                | 1,2                | 98,3 % |           | 1,7 %            |           |
| NE3                 | 1,1                | 1,1                | 98,9 % | 98,9 %    | 1,1 %            | 1,1 %     |
| NE4                 | 2,0                | 2,0                | 98,9 % |           | 1,1 %            |           |
| LLJ5                | 2,1                | 2,1                | 99,7 % | 99,5 %    | 0,3 %            | 0,5 %     |
| LLJ6                | 0,9                | 0,9                | 99,3 % |           | 0,7 %            |           |
| Purup.7             | 1,6                | 1,7                | 98,0 % | 98,2 %    | 2,0 %            | 1,8 %     |
| Purup.8             | 1,1                | 1,1                | 98,3 % |           | 1,7 %            |           |
| Puru 9              | 1,3                | 1,4                | 97,7 % | 98,2 %    | 2,3 %            | 1,8 %     |
| Puru 10             | 2,2                | 2,2                | 98,7 % |           | 1,3 %            |           |
| NE alkup.11         | 2,0                | 2,0                | 98,5 % | 98,5 %    | 1,5 %            | 1,5 %     |
| NE alkup.12         | 1,1                | 1,2                | 98,6 % |           | 1,4 %            |           |
| PE alkup.13         | 2,1                | 2,1                | 99,6 % | 99,3 %    | 0,4 %            | 0,7 %     |
| PE alkup.14         | 1,1                | 1,1                | 99,0 % |           | 1,0 %            |           |
| LLJ alkup.15        | 1,1                | 1,1                | 99,7 % | 99,4 %    | 0,3 %            | 0,6 %     |
| LLJ alkup.16        | 2,1                | 2,1                | 99,1 % |           | 0,9 %            |           |

# KUIVA-AINETAULUKKO (ORGAANINEN KA KAASUTUKSEEN KÄYTETYISTÄ NÄYTTEISTÄ)

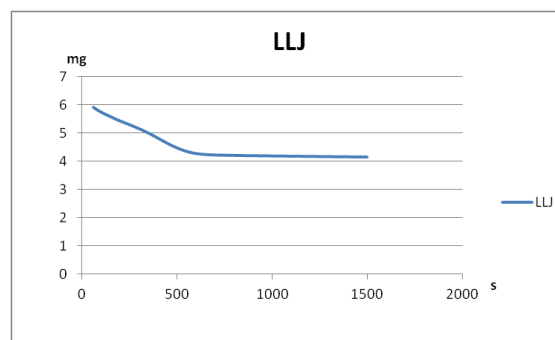
Taulukko 15. Orgaanisen kuiva-aineen määrittäminen kaasutukseen käytetyistä näytteistä

| Haiht. Kuiva-aine | Kuiva näyte (g) | Märkä näyte (g) | Poltettu näyte (g) | VS% määstä     | VS% kuivasta | Tuhka määstä | Tuhka kuivasta |
|-------------------|-----------------|-----------------|--------------------|----------------|--------------|--------------|----------------|
| PE1               | 2,0             | 2,1             | 1,0                | 48,1 %         | 48,8 %       | 50,5 %       | 51,2 %         |
| PE2               | 1,2             | 1,2             | 0,6                | 47,9 %         | 48,8 %       | 50,3 %       | 51,2 %         |
| NE3               | 1,1             | 1,1             | 0,5                | 48,7 %         | 49,3 %       | 50,2 %       | 50,7 %         |
| NE4               | 2,0             | 2,0             | 1,0                | 48,6 %         | 49,2 %       | 50,3 %       | 50,8 %         |
| LLJ5              | 2,1             | 2,1             | 0,7                | 68,0 %         | 68,2 %       | 31,7 %       | 31,8 %         |
| LLJ6              | 0,9             | 0,9             | 0,2                | 77,8 %         | 78,4 %       | 21,5 %       | 21,6 %         |
| Purup.7           | 1,6             | 1,7             | 0,6                | 62,6 %         | 63,9 %       | 35,4 %       | 36,1 %         |
| Purup.8           | 1,1             | 1,1             | 0,4                | 64,5 %         | 65,6 %       | 33,9 %       | 34,4 %         |
| Puru 9            | 1,3             | 1,3             | 0,0                | 100,7 %        | 99,9 %       | 0,1 %        | 0,1 %          |
| Puru 10           | 2,2             | 2,2             | 0,0                | 98,5 %         | 99,8 %       | 0,2 %        | 0,2 %          |
| NE alkup.11       | 2,0             | 2,0             | 1,0                | 46,5 %         | 47,2 %       | 52,0 %       | 52,8 %         |
| NE alkup.12       | 1,1             | 1,2             | 0,6                | 47,0 %         | 47,7 %       | 51,6 %       | 52,3 %         |
| PE alkup.13       | 2,1             | 2,1             | 1,1                | 47,3 %         | 47,5 %       | 52,4 %       | 52,5 %         |
| PE alkup.14       | 1,1             | 1,1             | 0,5                | 47,3 %         | 47,8 %       | 51,7 %       | 52,2 %         |
| LLJ alkup.15      | 1,1             | 1,1             | 0,4                | 64,7 %         | 64,9 %       | 35,0 %       | 35,1 %         |
| LLJ alkup.16      | 2,1             | 2,2             | 0,7                | 65,4 %         | 68,5 %       | 30,1 %       | 31,5 %         |
| Keski-arvot       | VS% määstä      | VS% Kuivasta    | Tuhka määstä       | Tuhka kuivasta |              |              |                |
| PE                | 48,0 %          | 48,8 %          | 50,4 %             | 51,2 %         |              |              |                |
| NE                | 48,7 %          | 49,2 %          | 50,2 %             | 50,8 %         |              |              |                |
| LLJ               | 72,9 %          | 73,3 %          | 26,6 %             | 26,7 %         |              |              |                |
| Purup.            | 63,5 %          | 64,7 %          | 34,6 %             | 35,3 %         |              |              |                |
| Puru              | 99,6 %          | 99,9 %          | 0,1 %              | 0,1 %          |              |              |                |
| NE alkup.         | 46,7 %          | 47,4 %          | 51,8 %             | 52,6 %         |              |              |                |
| PE alkup.         | 47,3 %          | 47,6 %          | 52,0 %             | 52,4 %         |              |              |                |
| LLJ alkup.        | 65,1 %          | 66,7 %          | 32,5 %             | 33,3 %         |              |              |                |

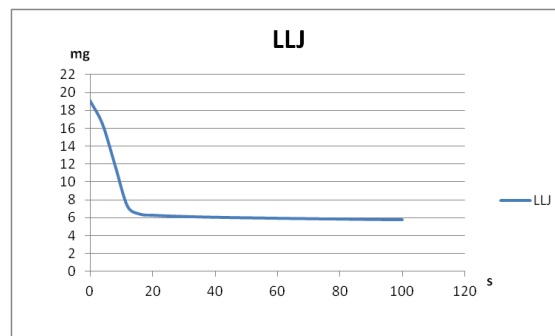
## LIHALUUJAUHON KAASUTUSKÄYRÄT



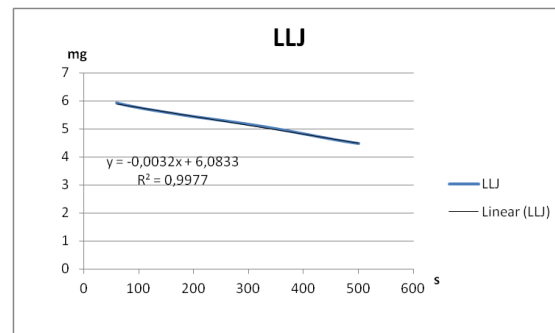
Kuva 23. Lihaluujauhon (1. Luokan riskiaineksen) kaasutuskäyrä 0 s – 7200 s. Koko kaasutus kuvattuna.



Kuva 24. Lihaluujauhon (1. Luokan riskiaineksen) kaasutuskäyrä 60 s eteenpäin.

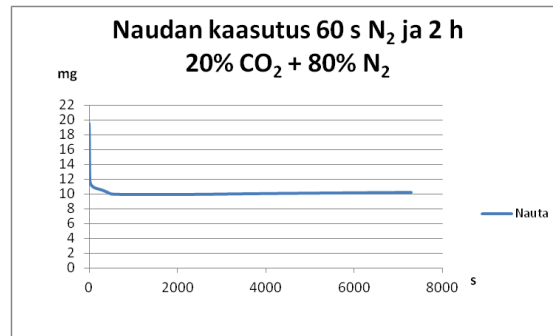


Kuva 25. Lihaluujauhon (1. Luokan riskiaineksen) kaasutuskäyrä 0 s – 100 s. Pyrolyysi tapahtui 0- 60 s. aikana, jossa huomattavissa suurin massahäviö.

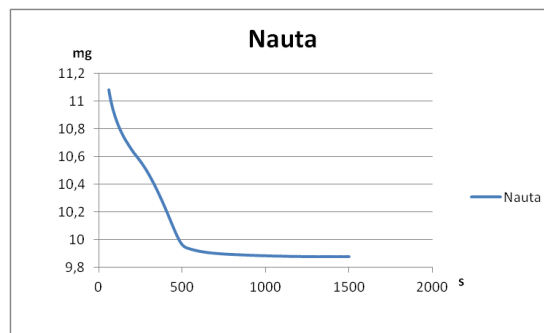


Kuva 26. Lihaluujauhon (1. Luokan riskiaineksen) kaasutuskäyrä 60 s eteenpäin. Kulmakerroin määritetty.

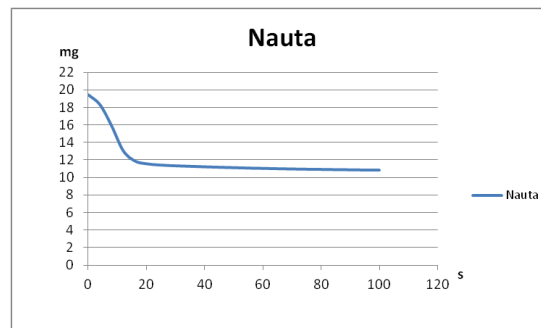
## NAUDAN KAASUTUSKÄYRÄT



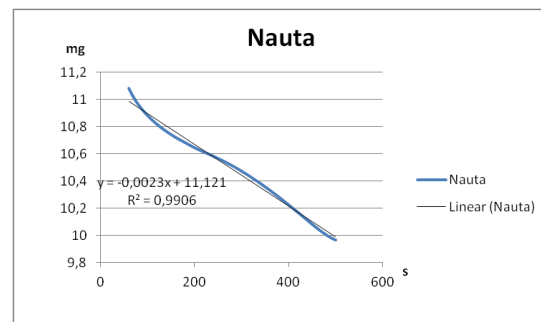
Kuva 27. Entsyymikäsitellyn naudan lihaluuaineen kaasutuskäyrä 0 s – 7200 s. Koko kaasutus kuvattuna.



Kuva 28. Entsyymikäsitellyn naudan lihaluuaineen kaasutuskäyrä 60 s eteenpäin.

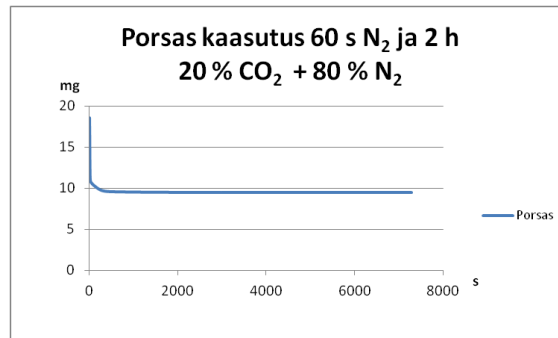


Kuva 29. Entsyymikäsitellyn naudan lihaluuaineen kaasutuskäyrä 0 s – 100 s. Pyrolyysi tapahtui 0- 60 s. aikana, jossa huomattavissa suurin massahäviö.

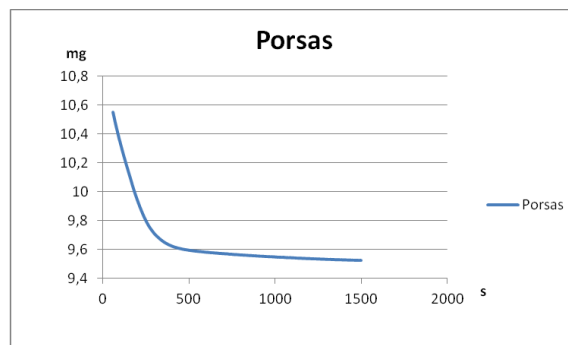


Kuva 30. Entsyymikäsitellyn naudan lihaluuaineen kaasutuskäyrä 60 s eteenpäin. Kuvassa on kulmakerroin määritettynä.

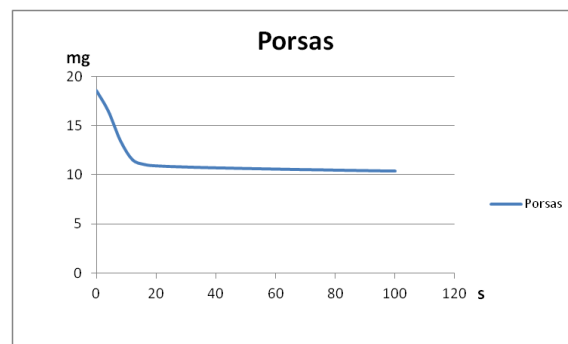
## PORSAAN KAASUTUSKÄYRÄT



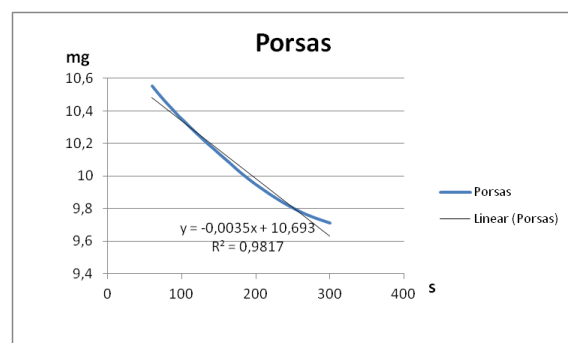
Kuva 31. Entsyymikäsitellyn porsaan lihaluuaineksen kaasutuskäyrä 0 s – 7200 s. Koko kaasutus kuvattuna.



Kuva 32. Entsyymikäsitellyn porsaan lihaluuaineksen kaasutuskäyrä 60 s eteenpäin.

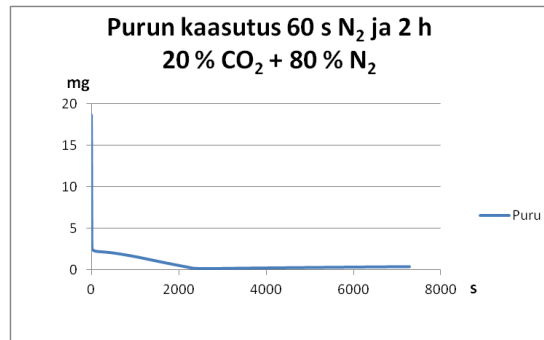


Kuva 33. Entsyymikäsitellyn porsaan lihaluuaineksen kaasutuskäyrä 0 s – 100 s. Pyrolyysi tapahtui 0- 60 s. aikana, jossa huomattavissa suurin massahäviö.

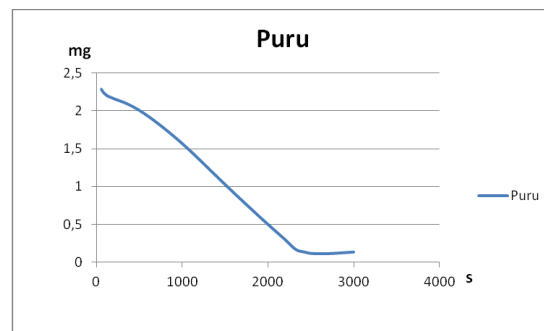


Kuva 34. Entsyymikäsitellyn porsaan lihaluuaineksen kaasutuskäyrä 60 s eteenpäin. Kuvassa on kulmakerroin määritettynä.

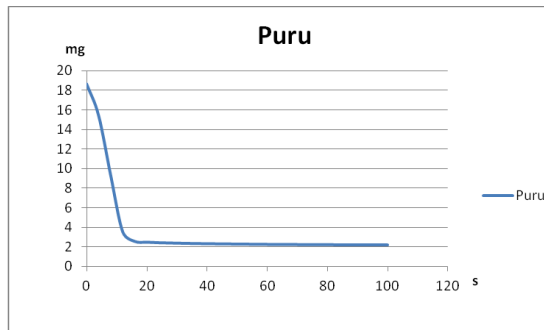
## PURU 1. AJON KAASUTUSKÄYRÄT



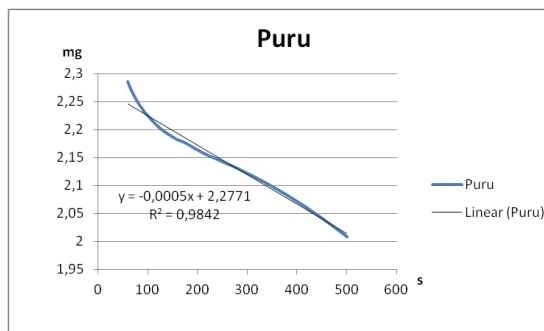
Kuva 35. Purun 1. ajon kaasutuskäyrä 0 – 7200 s. Koko kaasutus kuvattuna.



Kuva 36. Purun 1. ajon kaasutuskäyrä 60 s eteenpäin.

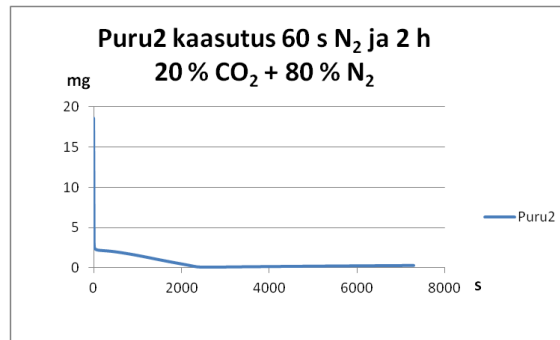


Kuva 37. Purun 1. ajon kaasutuskäyrä 0 – 100 s. Pyrolyysi tapahtui 0- 60 s. aikana, jossa huomattavissa suurin massahäviö.

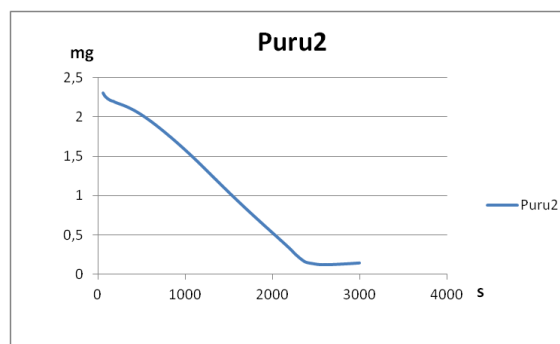


Kuva 38. Purun 1. ajon kaasutus 60 s eteenpäin. Kuvassa on kulmakerroin määritetty.

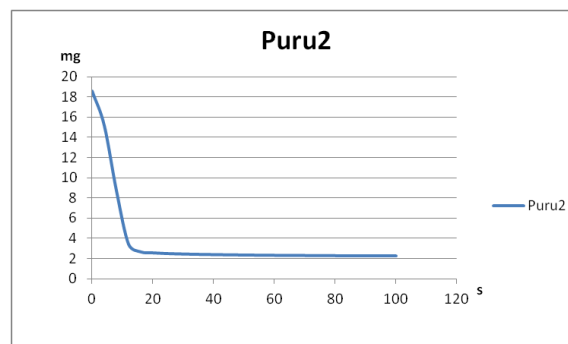
PURU 2. AJON KAASUTUSKÄYRÄT



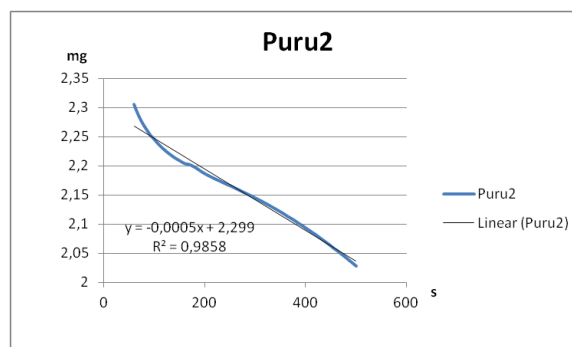
Kuva 39. Purun 2. ajon kaasutuskäyrä 0- 7200 s. Koko kaasutus kuvattuna.



Kuva 40. Purun 2. ajon kaasutuskäyrä 60 s. eteenpäin.



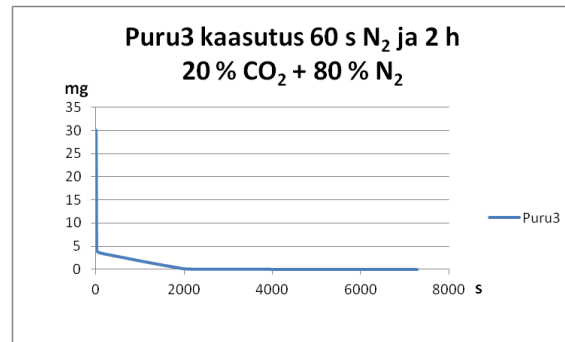
Kuva 41. Purun 2. ajon kaasutuskäyrä 0- 100 s. Pyrolyysi tapahtui 0- 60 s. aikana, jossa huomattavissa suurin massahäviö.



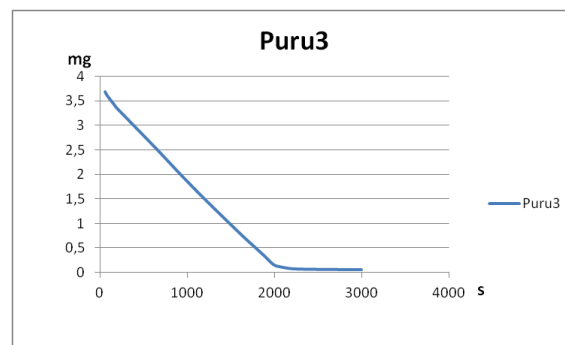
Kuva 42. Purun 2. ajon kaasutuskäyrä 60 s. eteenpäin. Kuvassa on kulmakerroin määritetty.



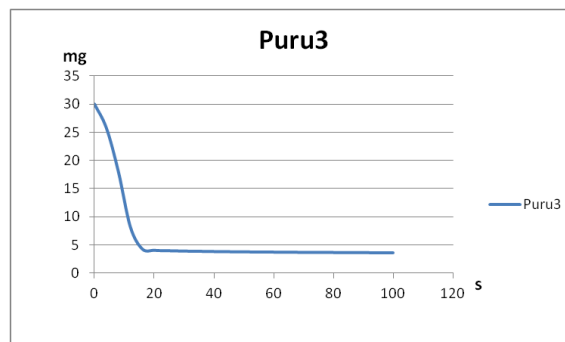
### PURUN 3. AJON KAASUTUSKÄYRÄT



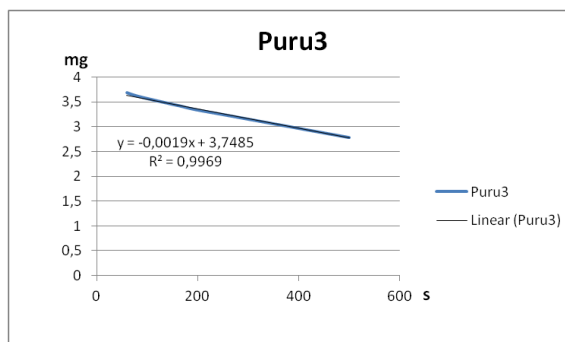
Kuva 43. Purun 3. ajon kaasutuskäyrä 0- 7200 s. Koko kaasutus kuvattuna.



Kuva 44. Purun 3. ajon kaasutuskäyrä 60 s. eteenpäin.

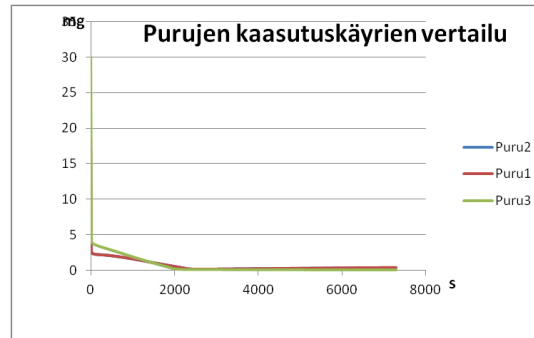


Kuva 45. Purun 3. ajon kaasutuskäyrä 0 - 100 s.

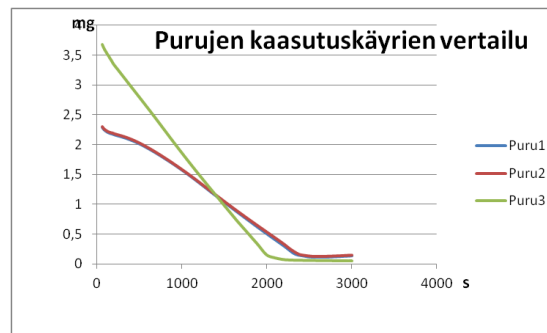


Kuva 46. Purun 3. ajon kaasutuskäyrä 60 s. eteenpäin. Kuvassa on kulmakerroin määritetty.

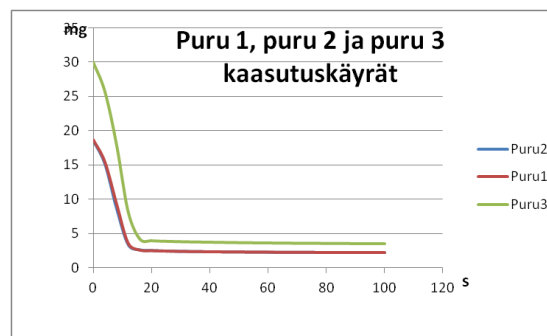
## PURUJEN 1., 2., JA 3. AJOJEN KAASUTUSKÄYRIEN VERTAILU



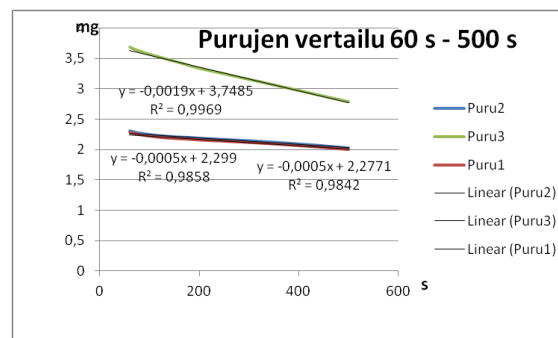
Kuva 47. Purujen kaasutuskäyrien vertailua 0 – 7200 s. Purujen koko kaasutukset kuvattuna.



Kuva 48. Purujen kaasutuskäyrien vertailua 60 s. eteenpäin

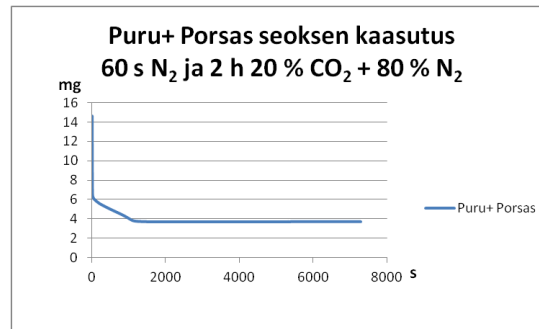


Kuva 49. Purujen kaasutuskäyrien vertailua 0 – 100 s.

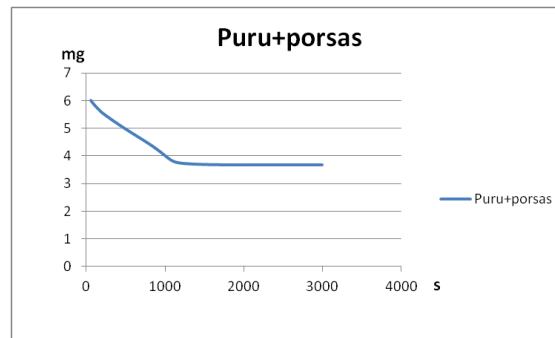


Kuva 50. Purujen kaasutuskäyrien vertailua 60 s. eteenpäin. Kuvassa ovat kulmakeruimet määritettynä.

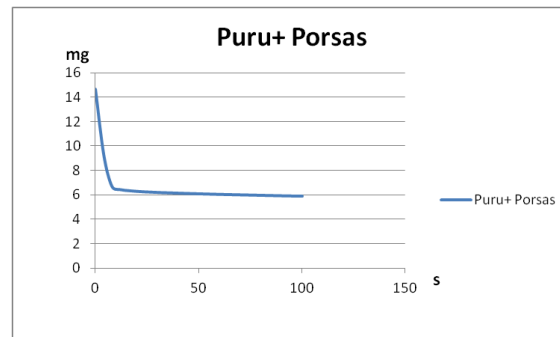
PURU- PORSAS SEOKSEN KAASUTUSKÄYRÄT



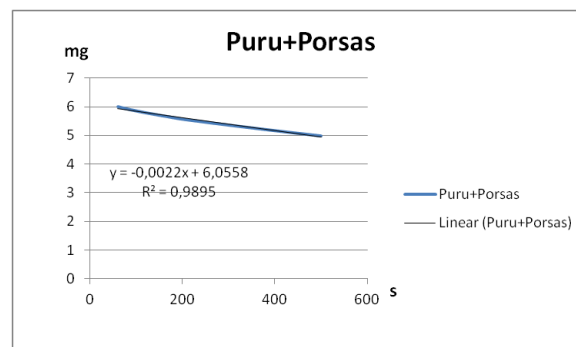
Kuva 51. Puru- Porsas seoksen kaasutuskäyrä 0- 7200 s. Koko kaasutus kuvattuna.



Kuva 52. Puru- Porsas seoksen kaasutuskäyrä 60 s. eteenpäin.



Kuva 53. Puru- Porsas seoksen kaasutuskäyrä 0- 100 s. Alussa huomattavissa pyrolyysin aiheuttama massahäviö.



Kuva 54. Puru- Porsas seoksen kaasutuskäyrä 60 s. eteenpäin. Kuvassa on kulmakerroin määritettynä.

KUVIA SEULONNASTA

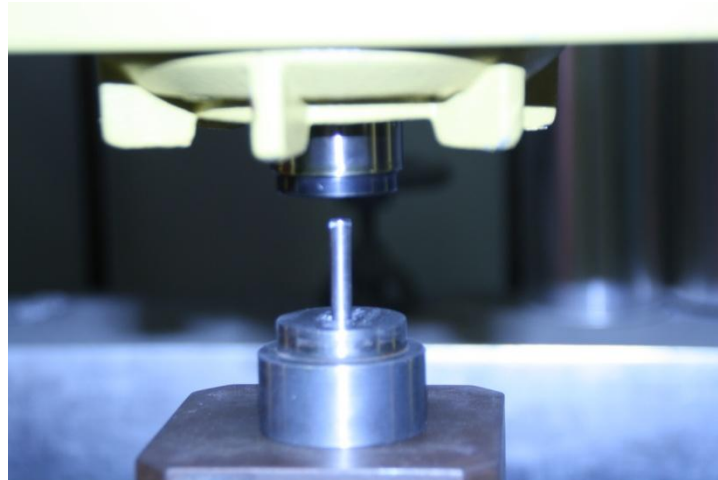


Kuva 55. Täryseula (HAMK)



Kuva 56. Seulottua entsyymikäsiteltyä lihaluuainesta

## KUVIA TUHKAPILLEREIDEN VALMISTUKSESTA



Kuva 57. Tuhkapillerin puristuslaite



Kuva 58. Lihaluujauhon tuhkapillereitä käsiteltyinä uunissa (1000 °C)

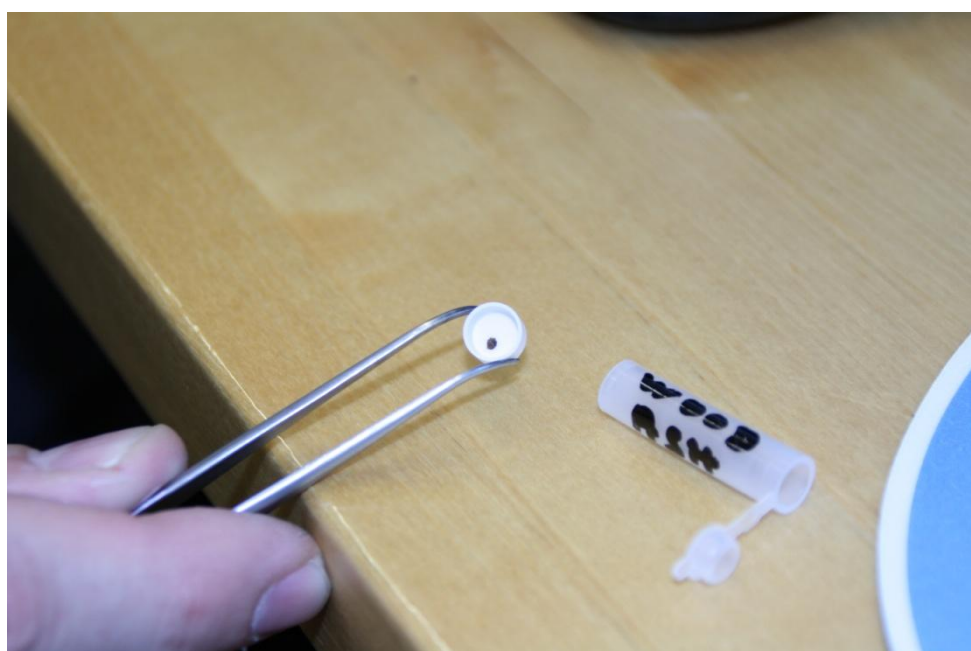


Kuva 59. Murtuneita entsyymikäsitellyn naudan tuhkapillereitä, jotka murskattiin ja puristettiin uudestaan ehjiksi, jotta sopivat testeihin.

## KUVIA KAASUTUKSESTA



Kuva 60. TGA- ajolla kaasutetun lihaluunäytteen tuhka TG- kupissa



Kuva 61. TGA- ajolla kaasutetun purun tuhka TG- kupissa