Tampereen yliopisto

Saana Strömberg

KIERRÄTYSPERÄISET BIONESTEET TEOLLISUUDEN POLTTOAINEENA

Kandidaatintyö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Tarkastaja: Jukka Konttinen
Joulukuu 2025

TIIVISTELMÄ

Saana Strömberg: Kierrätysperäiset bionesteet teollisuuden polttoaineena
(Recycled bioliquids as fuel in industrial processes)
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Ympäristö-, energia- ja biotekniikka
Joulukuu 2025

Tämä kandidaatintyö käsittelee sivu- ja jätevirroista valmistettujen bionesteiden ominaisuuksia ja hyödyntämistä teollisuuden polttoaineena. Bionesteet ovat muuhun kuin liikennekäyttöön tuotettuja nestemäisiä biopolttoaineita. Työn motivaationa on kestävän kehityksen edistäminen teollisuudessa, erityisesti kiertotalousratkaisujen avulla ja korvaamalla fossiilisia polttoaineita uusiutuvilla vaihtoehdoilla. Tavoitteena on selvittää, mitkä polttonesteen ominaisuudet ovat kriittisiä raskaan teollisuuden polttoprosesseissa, sekä sen jälkeen tarkastella kierrätysperäisiä bionesteitä ja niiden soveltuvuutta näiden ominaisuuksien kannalta. Ensisijaisesti työssä käsitellään sumutuspolttimia, joissa polttoneste syötetään polttokammioon hienojakoisena pisarasuihkuna. Työ on toteutettu kirjallisuuskatsauksena.

Kierrätysperäisiä bionesteitä voidaan valmistaa yksinkertaisella fysikaalisella käsittelyllä esimerkiksi elintarviketeollisuuden ja ravintoloiden rasvapitoisista sivuvirroista, kuten käytetystä paistorasvasta, kalan perkuujätteistä ja rasvavalmisteiden hävikkieristä. Tällaiset materiaalit eivät usein sovellu elintarvikekäyttöön, jolloin hyödyntäminen polttoaineena voi olla jätehierarkian mukainen ja kannattavin vaihtoehto.

Useita kylmäkäyttäytymiseen, virtausominaisuuksiin, pumpattavuuteen, pisaroitumiseen, syttymiseen ja palamiseen vaikuttavia polttonesteen ominaisuuksia tunnistettiin teollisuuden polttoprosesseissa keskeisiksi. Edellä luetellut tekijät määrittävät, millaisissa sovelluksissa ja käyttöolosuhteissa polttonestettä voidaan käyttää ja kuinka hyvin se käytännössä toimii prosessissa.

Kylmäominaisuuksia ja pumpattavuutta kuvaavat esimerkiksi samepiste, jähmepiste ja viskositeetti. Kierrätysperäisillä bionesteillä on tyypillisesti korkea viskositeetti, jonka takia ne pisaroituvat huonosti eivätkä usein syty ilman esilämmitystä. Heikko pisaranmuodostus aiheuttaa epätäydellistä palamista ja lisää muun muassa hiukkaspäästöjä. Korkea same- ja jähmepiste voivat rajoittaa kierrätysperäisten bionesteiden käyttöä viileissä lämpötiloissa. Useimmiten rasvapohjaisten kierrätysbionesteiden lämpöarvo on hieman fossiilisia polttoaineita matalampi mutta ei kuitenkaan tekninen este niiden hyödyntämiselle. Lämpöarvo vaikuttaa esimerkiksi polttonesteen kulutukseen ja palamislämpötilaan. Jodiluku ja happoluku kuvaavat rasvapohjaisen bionesteen säilyvyyttä, ikääntymistä ja korrosoivuutta. Jos arvot ovat korkeita, polttoneste saattaa aiheuttaa tukkeumia ja korroosiota polttoainejärjestelmässä. Lisäksi vesi ja muut epäpuhtaudet voivat aiheuttaa polttoprosessissa erinäisiä haasteita, ellei niitä poisteta esikäsittelyssä.

Viskositeettia voidaan alentaa esimerkiksi esilämmityksen ja erilaisten lisäaineiden avulla, jolloin myös palamisen laatu paranee. Lisäaineilla voidaan säätää myös polttonesteen kylmäominaisuuksia. Lisäksi puhdasta palamista voidaan edistää sopivan suuttimen valinnalla sekä sumutuspaineen ja ilman syötön optimoinnilla. Taloudellisesta näkökulmasta kierrätysbionesteiden etuna ovat edulliset raaka-aineet. Valmistuskustannukset ovat sitä matalammat, mitä vähemmän bionestettä käsitellään, mutta sitä enemmän jätemateriaalin ominaisuudet ja mahdolliset epäpuhtaudet myös vaikuttavat polttonesteen käyttöön.

Tämän kirjallisuuskatsauksen perusteella, tietyistä mahdollisista haasteista huolimatta, kierrätysperäisiä bionesteitä on mahdollista hyödyntää raskaan teollisuuden polttoaineena, ilman että prosesseihin on tarpeen tehdä mittavia muutoksia. Biopohjaisten sivu- ja jätevirtojen hyötykäyttö edistää paitsi siirtymää uusiutuviin energianlähteisiin, myös haasteellisen rasvajätteen kierrätystä ja jätehierarkian toteutumista.

Avainsanat: bioneste, jäte, sivuvirta, kiertotalous, teollisuus, polttoprosessi, poltin

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin Originality Check -ohjelmalla.

Opinnäytteessäni käytetyt tekoälytyökalut ja niiden käyttötarkoitukset on kuvailtu alla:

Työkalun nimi ja versio: ChatGPT v.5.2
Käyttötarkoitus ja osio, jossa työkalua käytettiin: Lähdemateriaalin tulkinnan sekä käsitteiden ja ilmiöiden perusteellisen ymmärtämisen tukena Luvussa 3 ja Luvussa 4. Apuna tiettyjen lauserakenteiden ja sanavalintojen täsmentämisessä ja parantelussa Luvuissa 1–4.

Työkalun nimi: Scopus AI
Käyttötarkoitus ja osio, jossa työkalua käytettiin: Lähdemateriaalin etsiminen Luvussa 3 ja Luvussa 4.

Olen tietoinen siitä, että olen täysin vastuussa koko opinnäytteeni sisällöstä, mukaan lukien tekoälyllä tuotetut osat, ja hyväksyn vastuun mahdollisista eettisten ohjeiden rikkomuksista.

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO 1
2. KIERRÄTYSPERÄISET BIONESTEET 3
    2.1 Bionesteet 3
    2.2 Kierrätysperäiset bionesteet 4
3. POLTTONESTEEN KRIITTISET OMINAISUUDET TEOLLISUUDEN POLTTOPROSESSISSA 7
    3.1 Kylmäominaisuudet, säilyvyys ja korroosio 7
    3.2 Virtausominaisuudet ja pisaroituminen 9
    3.3 Höyrystyminen 13
    3.4 Syttymisominaisuudet 16
    3.5 Palamisominaisuudet 17
4. KIERRÄTYSPERÄISTEN BIONESTEIDEN SOVELTUVUUS TEOLLISUUDEN POLTTOAINEEKSI 19
    4.1 Varastointi, säilyvyys ja korroosio 19
    4.2 Viskositeetti 22
    4.3 Epäpuhtaudet 24
    4.4 Syttyminen ja palaminen 25
5. JOHTOPÄÄTÖKSET 28
LÄHTEET 30

1. JOHDANTO

Teollisuuden energiankäyttö muodostaa noin 45 % Suomen vuotuisesta energiankulutuksesta (Motiva 2023). Vuonna 2024 teollisuuden prosessien ja tuotteiden käytön päästöt olivat 4,4 miljoonaa tonnia CO_2e ja vastasivat noin 11 prosenttia Suomen kokonaispäästöistä (Kasvihuonekaasupäästöt Suomessa, 1990-2024). Fossiilisten polttoaineiden osuus teollisuuden polttoaineiden kulutuksesta oli noin 40 % vuonna 2023. Mustalipeän ja puupolttoaineiden yhteenlaskettu osuus kattoi lähes 60 % kulutuksesta. (Energia 2024)

Fossiilisten polttoaineiden, kuten öljyn, kivihiilen ja maakaasun, poltto vapauttaa ilmakehään hiilidioksidia maaperän pitkäaikaisista hiilivarastoista ja kiihdyttää ilmastonmuutosta. Maailmanlaajuisista kasvihuonekaasupäästöistä noin 74 % on peräisin fossiilisista polttoaineista (Crippa et al. 2024). Ilmakehän hiilidioksidipitoisuus on noussut yli 50 % suhteessa vuotta 1750 edeltäneeseen esiteolliseen aikaan, ja maapallon keskilämpötila on vastaavasti kohonnut 1,55 °C (Euroopan komissio n.d.).

Eurooppalaisessa ilmastolaissa säädetään Euroopan unionin päästövähennystavoitteista. Tavoitteena on vähentää unionin nettokasvihuonekaasupäästöjä 55 % vuoden 1990 tasosta vuoteen 2030 mennessä ja saavuttaa hiilineutraalius vuoteen 2050 mennessä. (Crippa et al. 2024) Fossiilisten polttoaineiden käytön rajoittaminen on välttämätöntä näiden tavoitteiden saavuttamiseksi ja ilmastonmuutoksen hillitsemiseksi (SEI, Climate Analytics & IISD 2025).

Fossiilisia polttoaineita voidaan korvata esimerkiksi biomassasta tuotetuilla polttoaineilla. Biopolttoaineiden palamisessa ilmakehään vapautuva hiilidioksidi on osa hiilen nopeaa kiertoa, jossa yhteyttävät kasvit sitovat ilman hiilidioksidia osaksi ravintoketjua. Esimerkiksi kansallisessa kasvihuonekaasuinventaariossa bioperäisiä hiilidioksidipäästöjä ei lasketa mukaan energiasektorin kokonaispäästöihin, sillä kaikki biomassan muutoksiin liittyvät hiilen päästöt ja nielut liitetään maankäyttösektorin päästölaskentaan (IPCC n.d.). Biopolttoaineet voidaan luokitella laskennallisesti hiilineutraaleiksi polttoaineiksi, mutta laskentatapa ei ole ongelmaton vaan edellyttää vähintään riittävän hiilinielukapasiteetin turvaamista. Bioperäisten hiilidioksidipäästöjen laskennassa esimerkiksi tarkasteltavan aikavälin valinnalla on olennainen vaikutus tuloksiin (Füchsl et al. 2025).

Toisin kuin ehtyvät fossiiliset luonnonvarat, biopolttoaineet ovat uusiutuvia energianlähteitä. Neitseellisten raaka-aineiden lisäksi niitä voidaan valmistaa tähteiksi ja jätteiksi luokitelluista materiaaleista. Kotimaisista sivu- ja jätevirroista valmistetut biopolttoaineet

edistävät niin kiertotaloutta kuin energiaomavaraisuutta, eikä niiden valmistus kilpaile ruoantuotannon kanssa samoista raaka-aineista. Jätehuollon etusijajärjestyksessä lähtökohtaisena tavoitteena on ehkäistä jätteen syntymistä ja, jos jätettä kuitenkin muodostuu, edistää sen uudelleenkäyttöä. Mikäli uudelleenkäyttö ei ole mahdollista, jäte tulee ensisijaisesti kierrättää, eli käyttää materiaalina, ja vasta toissijaisesti hyödyntää energiana. (Ympäristöministeriö n.d.) Useiden sivu- ja jätejakeiden kohdalla materiaalina hyödyntäminen ei ole taloudellisesti kannattava tai energiankulutuksen kannalta tehokas vaihtoehto. Tällöin energiakäyttö voi olla edullisin ratkaisu etenkin tilanteessa, jossa bioperäisellä energialla korvataan neitseellisiä fossiilisia polttoaineita.

Bionesteet ovat muuhun kuin liikennekäyttöön tuotettuja, nestemäisiä biopolttoaineita (Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2018/2001). Liikennepolttoaineiden yhteydessä käsite drop-in-polttoaine viittaa uusiutuviin polttoaineisiin, joita voidaan sellaisenaan käyttää suoraan nykyisissä diesel- ja bensiinimoottoreissa sekä olemassa olevissa polttoaineen jakelujärjestelmissä. Vastaavasti teollisuuden käyttöön voidaan pyrkiä löytämään uusiutuvia polttoaineita, joita voidaan hyödyntää, ilman että käytössä oleviin polttojärjestelmiin on tarvetta tehdä merkittäviä muutoksia.

Tässä kandidaatintyössä käsitellään kierrätysperäisten, ensisijaisesti rasvapohjaisten bionesteiden ominaisuuksia ja soveltuvuutta teollisuuden polttoprosesseihin. Erityisesti keskitytään tarkastelemaan raskaan teollisuuden prosesseja, joissa on perinteisesti käytetty polttoaineena esimerkiksi raskasta polttoöljyä, ja polttimia, joissa polttoneste syötetään polttokammioon hienojakoisena pisarasuihkuna. Työ on kirjallisuuskatsaus, ja siinä pyritään vastaamaan seuraaviin tutkimuskysymyksiin:

– Millaisia polttonesteitä voidaan valmistaa biopohjaisista sivu- ja jätevirroista?
– Mitkä ominaisuudet määrittävät, sopiiko polttoaine teollisuuden polttoprosessiin, ja mikä on niiden merkitys prosessissa?
– Soveltuvatko kierrätysperäiset bionesteet teollisuuden polttoaineeksi?

Tämän kandidaatintyön Luvussa 2 käsitellään kierrätysperäisiä bionesteitä sekä niiden raaka-aineita ja valmistusmenetelmiä. Luvussa 3 perehdytään nestemäisen polttoaineen kriittisiin ominaisuuksiin teollisissa polttoprosesseissa, ja kierrätysperäisten bionesteiden soveltuvuutta arvioidaan niiden perusteella Luvussa 4.

2. KIERRÄTYSPERÄISET BIONESTEET

Tässä luvussa tarkastellaan kierrätysperäisten bionesteiden alkuperää ja valmistusta. Ensin käsitellään bionesteitä yleisesti, ja sen jälkeen keskitytään tarkemmin sekä joidenkin esimerkkien kautta kierrätysperäisiin bionesteisiin.

2.1 Bionesteet

Bionesteet ovat biomassasta valmistettuja, muuhun kuin liikennekäyttöön tarkoitettuja nestemäisiä polttoaineita (Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2018/2001). Liikennekäyttöön tuotetuille biopolttoaineille on useita tarkkoja vaatimuksia ja standardeja, joilla taataan polttoaineiden soveltuvuus ajoneuvojen moottoreihin sekä logistiikkaketjuun (Seljak et al. 2020). Biopohjaisiin liikennepolttoaineisiin lukeutuvat esimerkiksi vaihtoesteröinnillä tuotettu biodiesel ja fermentaatiolla valmistettu bioetanoli (Park et al. 2015). Sen sijaan bionesteet, joita käytetään muun muassa energiantuotannossa ja teollisuudessa, voivat olla ominaisuuksiltaan moninaisempia, koska polttojärjestelmät voidaan mukauttaa valitulle polttoaineelle sopiviksi (San José Alonso et al. 2012; Seljak et al. 2020).

Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivissä 2018/2001, niin kutsutussa RED II -direktiivissä, säädetään uusiutuvista lähteistä peräisin olevan energian käytöstä eri aloilla. Direktiivissä uusiutuvan energian osuudelle asetetaan sitova yleistavoite, joka on vähintään 42,5 % unionin energian kokonaisloppukulutuksesta vuoteen 2030 mennessä. (Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2018/2001) Teollisuuden uusiutuvan energian käyttöön esitetään ohjeellista, keskimäärin 1,6 prosentin vuosittaista kasvua (Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2018/2001). Uusiutuvan sähkön ohella uusiutuvilla, biopohjaisilla polttoaineilla on olennainen asema hiilestä irtautumisessa.

Bioöljyjä tuotetaan biomassasta usein termokemiallisilla prosesseilla, kuten pyrolyysillä. Lisäksi bionesteisiin lukeutuu lipidipohjaisia materiaaleja, esimerkiksi käsittelemättömiä kasviöljyjä, rasvahappoja sekä rasvapohjaisia sivutuotteita ja jätteitä. (Seljak et al. 2020) Esimerkiksi biodieselin valmistuksen sivutuotteena muodostuvaa glyserolia (Zhang et al. 2022), raakapalmuöljyä (*crude palm oil*, CPO) sekä palmu- ja kasviöljyjen tuotannon prosessijätteitä voidaan hyödyntää bionesteenä (Park et al. 2015). Lisäksi bionesteiksi luetaan muiden muassa nopean pyrolyysin bioöljyt (*fast pyrolysis bio-oil*, FPBO), hydrotermisellä nesteytyksellä (*hydrothermal liquefaction*, HTL) tuotetut bioöljyt ja nesteytetty puu (Seljak et al. 2020).

Kasviöljyjä voidaan erottaa useista kasveista, kuten palmusta, auringonkukasta, rapsista, soijapavuista ja pähkinöistä. HTL-prosessilla bioöljyä voidaan tuottaa esimerkiksi levistä, hedelmien puristusjätteestä, liejusta ja lannasta. Pyrolyysiöljyn raaka-aineena on kiinteä biomassa, kuten hakkuujäte. (Seljak et al. 2020)

2.2 Kierrätysperäiset bionesteet

Kierrätysperäisten bionesteiden raaka-aineet ovat jonkin aiemman prosessin biopohjaisia sivutuotteita tai jätteitä. Sivu- ja jätevirtoja syntyy tuotannon ja tuotteen koko elinkaaren kaikissa vaiheissa. Teollisuuden sivuvirroista voidaan ottaa talteen arvokkaita yhdisteitä, joista edelleen tuotetaan korkean jalostusasteen materiaaleja tai lopputuotteita (Haverinen 2025). Ennen bionesteeksi päätymistä materiaali saattaa näin ollen käydä läpi useita käsittelyvaiheita, joissa sen laatu ja ominaisuudet muuttuvat asteittain. Epätasaisen laadun, monimutkaisen koostumuksen ja mahdollisten epäpuhtauksien takia kierrätysperäisten bionesteiden fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet ovat usein haastavia. (Seljak et al. 2020)

Esimerkiksi ravintoloissa ja elintarviketeollisuudessa paistorasvoja voidaan käyttää joitakin kertoja, kunnes niiden laatu ei enää vastaa elintarvikehygieenisiä vaatimuksia. Käytetyn paistorasvan (*used cooking oil*, UCO) laadun arviointiin voidaan käyttää TPC-pitoisuutta eli polaaristen yhdisteiden kokonaispitoisuutta. Triglyseridin osuus neitseellisessä öljyssä on tyypillisesti yli 97,5 % ja polaaristen yhdisteiden 2–2,5 %. Paistamisessa rasvan koostumus muuttuu termisen hajoamisen, hapettumisen ja hydrolyysin seurauksena. Käytetyn paistoöljyn keskeisiä polaarisia yhdisteitä ovat polymeroituneet triglyseridit, diglyseridit, polymeroituneet diglyseridit ja rasvahapot, hapettuneet rasvahapot ja trisekä diglyseridit, sekä vapaat rasvahapot. (Caldwell et al. 2011) Turvallisen elintarvikekäytön ylärajana pidetään yleisesti 25 massaprosentin TPC-arvoa (Boatella Riera & Codony 2000).

Käytettyä paistorasvaa käsittelevät yritykset, kuten uusiutuvaa dieseliä valmistava Neste, hankkivat rasvajätettä lukuisilta toimittajilta, joten kerättyjen erien välillä voi olla merkittävää laadullista vaihtelua. Uusiutuvan dieselin jalostuksessa epäpuhtaudet poistetaan ja raaka-aineesta tuotetaan vetykäsittelyllä tasalaatuista liikennepolttoainetta (*hydrotreated vegetable oil*, HVO). (Van Mead 2023) Vaihtoehtoisesti biodieseliä voidaan valmistaa vaihtoesteröinti-prosessilla (*transesterification*) (San José Alonso et al. 2012).

Käytetyn paistorasvan jatkokäyttö on lisääntynyt 2000-luvulla (Toop et al. 2013), ja materiaalin kysyntä on kasvanut (Van Mead 2023). Elintarviketalouden käytetty paistorasva

on rasvajätteeksi verrattain puhdas ja korkealaatuinen raaka-aine, jonka hyödyntäminen jalostettujen neitseellisten kasviöljyjen sijasta pienentää biodieselin tuotantokustannuksia merkittävästi. Kustannukset voivat lähes puolittua siitäkin huolimatta, että epäpuhtaammat öljyjakeet vaativat usein esikäsittelyä. Jäteperäiset raaka-aineet ovat tyypillisesti edullisia tai ilmaisia, koska tuottajan näkökulmasta ne ovat haitallista ongelmajätettä. (Trabold & Babbitt 2018, s. 160) Toisaalta hinta voi vaihdella tilanteesta riippuen ja eri maiden välillä. Esimerkiksi Yhdysvalloissa käytetystä paistoöljystä voidaan maksaa noin 0,10–0,50 $ gallonalta, öljyn laadusta ja markkinahinnasta riippuen (Grease Connections 2025). Muun muassa juuri elintarviketeollisuudessa muodostuu lisäksi useita vähemmän käytettyjä ja hinnaltaan vielä edullisempia rasvapitoisia sivuvirtoja. Matalat materiaalikustannukset parantavat kannattavuutta, joka on ollut keskeinen haaste esimerkiksi neitseellisen biodieselin kaupallistamisessa. Toisekseen, koska rasvapitoisia sivu- ja jätevirtoja, kuten käytettyä paistoöljyä, muodostuu merkittäviä määriä kaikkialla maailmassa, niitä voidaan hyödyntää paikallisesti, jolloin esimerkiksi kuljetuskustannukset ovat myös pienemmät kuin fossiilisilla polttoaineilla. (Xu et al. 2022)

Euroopan unionin uusiutuvan energian tavoitteiden saavuttamiseksi ja nykyisen fossiilisten polttoaineiden kulutuksen korvaamiseksi paistorasvan kierrätyksen rinnalle ja kiertotalouden piiriin on tärkeä nostaa yhä enemmän rasvapitoisia sivu- ja jätevirtoja, jotka eivät välttämättä kelpaa liikennepolttoaineeksi, mutta joilla on potentiaalia esimerkiksi juuri teollisuuden energianlähteenä. Käytetyn paistorasvan ohella muita elintarviketeollisuuden rasvapitoisia sivuvirtoja ovat esimerkiksi kalan perkuujätteet sekä erilaisten rasvavalmisteiden, kuten margariinin, tuotannon siirtymäerät ja jäteöljyt sekä vanhentuneet ja siksi elintarvikekäytöstä poistetut tuotteet. Polttoainekäyttöön soveltuvia sivu- ja jätevirtoja on saatavilla myös muun muassa metsäteollisuudesta, maataloudesta, vesiviljelystä ja vedenpuhdistamoilta (Seljak et al. 2020).

Mäntyöljy, jota voidaan erottaa sulfaattisellutehtaan mustalipeästä, on huomionarvoinen esimerkki metsäteollisuuden sivutuotteesta. Sen merkittävimmät komponentit ovat havupuuperäiset rasva- ja hartsihapot. (Aro & Fatehi 2017) Mäntyöljyä voidaan hyödyntää sellaisenaan polttoaineena tai jatkojalostaa biodieseliksi (Aro & Fatehi 2017), minkä lisäksi mäntyöljyjalosteita voidaan hyödyntää muun muassa maalien sideaineena, asfaltin kierrätyksessä ja purukumissa (Pohjakallio 2014).

Kalan perkuujätteistä voidaan tuottaa öljyä yksinkertaisella fysikaalisella käsittelyllä, jossa raaka-aine kuumennetaan ja suodatetaan öljyn erottamiseksi kiinteästä aineksesta. Vettä voidaan poistaa painovoimaan tai keskipakovoimaan perustuvilla erotusmenetelmillä, kuten erotussäiliön tai dekantterilingon avulla. (Fadhil et al. 2017; Ching-Ve-

lasquez et al. 2020) Niin ikään veden erottamiseen käytetystä paistoöljystä voidaan käyttää samoja, kuumennukseen ja tiheyseroihin, tai esimerkiksi haihduttamiseen, perustuvia menetelmiä (Farmet n.d.; Mahfouz et al. 2020).

Esimerkiksi HTL-prosessin raaka-aineeksi soveltuvat useat biopohjaiset jätemateriaalit, kuten käytetyt kahvinporot (Yang et al. 2022), metsäteollisuuden kaarnajätteet (Feng et al. 2014) ja oliiviöljyn puristuksen nestemäiset jätteet (Hadhoum et al. 2016). Prosessin saanto vaihtelee voimakkaasti, mutta arvot ovat tavallisesti 20–50 %:n luokkaa. HTL-bioöljy on yleensä monimutkainen ja epästabiili kemiallinen seos, joka voi muun muassa aiheuttaa korroosiota korkean happi- ja kosteuspitoisuutensa takia. Sen energiatiheys on tyypillisesti matalampi ja viskositeetti korkeampi kuin fossiilisilla polttoaineilla. Vetykäsittelyllä raakabioöljyä voidaan jatkojalostaa esimerkiksi liikennepolttoaineeksi. (Gollakota et al. 2018; Trabold & Babbitt 2018, s. 285–286)

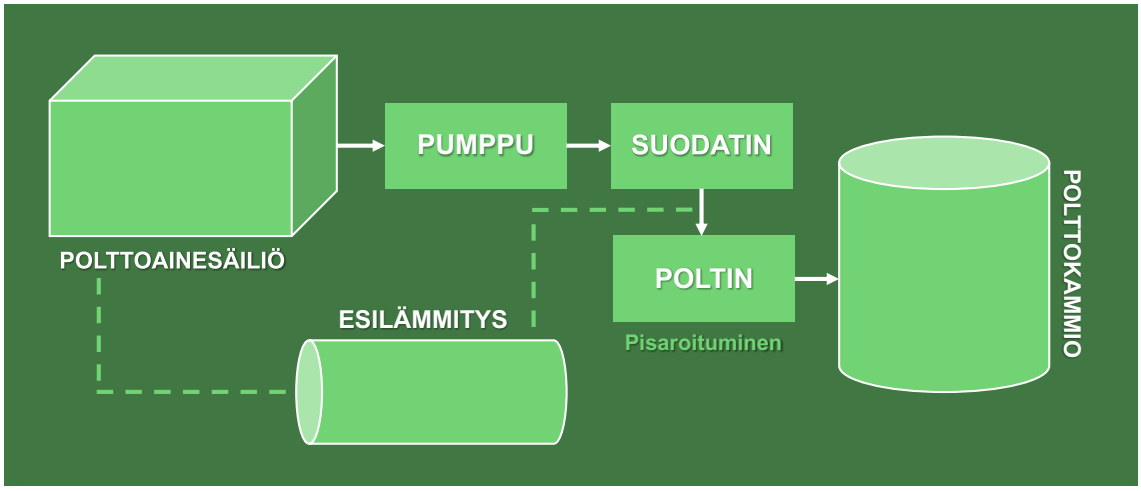
Raaka-aineen valinnalla on keskeinen vaikutus kierrätysperäisten bionesteiden valmistuksessa. Jätemateriaalin öljypitoisuus vaikuttaa bionesteen saantoon sekä käsittelyprosessin suunnitteluun ja rasvahappokoostumus valmiin polttoaineen fysikaaliskemiallisiin ominaisuuksiin. (Trabold & Babbitt 2018, s. 160) Mitä vähemmän bionestettä käsitellään, sitä edullisempaa sen valmistaminen on, mutta sitä voimakkaammin kierrätysperäisten materiaalien ominaisuudet ja mahdolliset epäpuhtaudet toisaalta rajoittavat polttoaineen potentiaalisia käyttökohteita.

Useita bionesteitä voidaan polttaa nykyisillä tekniikoilla, teollisuuden ja energiantuotannon olemassa olevissa polttojärjestelmissä, mutta niiden käyttö saattaa edellyttää tiettyjä muutoksia. Esimerkiksi dieseliä käyttävä poltin ei todennäköisesti sovellu tiettyjen bionesteiden polttamiseen, koska polttoaineiden ominaisuudet, etenkin lämpöarvo, happipitoisuus, tiheys ja viskositeetti, voivat olla olennaisesti erilaiset. (San José Alonso et al. 2012)

3. POLTTONESTEEN KRIITTISET OMINAISUUDET TEOLLISUUDEN POLTTOPROSESSISSA

Polttonesteen kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet vaikuttavat muun muassa sen säilyvyyteen, korrosoivuuteen, virtausominaisuuksiin, syttymiseen ja palamiseen, jotka edelleen määrittävät, millaisissa olosuhteissa ja prosesseissa polttonestettä voidaan käyttää. Polttojärjestelmän laitteet ja rakenteet sekä prosessin tavoitteet asettavat polttoaineelle tiettyjä edellytyksiä. Yleisiä kriteerejä teollisuuden polttoprosesseissa ovat esimerkiksi pumpattavuus, hyvä pisaroituminen ja vakaa palaminen sekä yhteensopivuus järjestelmän materiaalien kanssa. Näihin vaatimuksiin liittyviä polttoaineen ominaisuuksia käsitellään seuraavissa alaluvuissa.

Ominaisuuksia tarkastellaan Kuvassa 1 pääpiirteittäin esitetyn yksinkertaisen polttoprosessin kannalta. Prosessissa polttoneste pumpataan polttoainesäiliöstä putkistoon ja sitä pitkin suodattimen läpi polttimelle. Polttoainesuuttimessa nestevirtaus hajoaa pisarasuihkuksi, joka sumutetaan polttokammioon. Polttoainejärjestelmään voi lisäksi kuulua useita esilämmitysvaiheita. Esilämmittimiä voidaan sijoittaa esimerkiksi polttoainesäiliöön ja polttimen yhteyteen.



Kuva 1. Yksinkertainen kaavio polttoainejärjestelmästä

3.1 Kylmäominaisuudet, säilyvyys ja korroosio

Samepiste (*cloud point*) ja jähmepiste (*pour point*) kuvaavat polttoaineen käyttäytymistä matalissa lämpötiloissa. Samepiste on lämpötila, jonka alapuolella polttonesteeseen liuenneet raskaat komponentit alkavat kiteytyä ja neste samenee. Maaöljystä jalostetut polttoaineet sisältävät usein liuennutta parafiinivahaa, jonka liukoisuus polttoaineeseen

pienenee lämpötilan laskiessa. Samepisteessä vaha alkaa kiteytyä, mikä saattaa aiheuttaa muun muassa putkien ja suodattimien tukkeutumista. (Totten et al. 2019, s. 248) Alinta lämpötilaa, jossa polttoneste virtaa ja sitä voidaan pumpata, kutsutaan jähmepisteeksi (Totten et al. 2019, s. 249). Polttoöljyillä samepiste on tyypillisesti joitakin celsiusasteita jähmepistettä korkeampi (Totten et al. 2019, s. 248). Kun polttonesteen lämpötila on jähmepistettä matalampi, kiteytyneet yhdisteet estävät virtauksen. Pumpattavuuden takaamiseksi polttoaineen lämpötilan tulee pysyä 5–10 °C jähmepisteen yläpuolella (Torres-García et al. 2020).

Useat polttonesteen koostumukseen liittyvät ominaisuudet, kuten vesipitoisuus ja happoluku, vaikuttavat nesteen korrosoivuuteen (Bruun et al. 2019b). Polttonesteen mahdollisesti sisältämät happamat yhdisteet ja vesi kasvattavat korroosioriskiä varastosäiliöissä ja polttoaineen syöttöjärjestelmässä (Bruun et al. 2019a). Korroosio kuluttaa näitä rakenteita ja lyhentää komponenttien käyttöikää.

Happoluku ja jodiluku ovat keskeisiä rasvapohjaisten polttoaineiden laatuparametreja. Happoluku ilmaisee, kuinka monta milligrammaa emäksistä kaliumhydroksidia tarvitaan neutraloimaan happamat komponentit yhdessä grammassa näytettä. Käytännössä se kuvaa vapaiden rasvahappojen pitoisuutta rasvassa tai öljyssä. Happoluku ilmoitetaan tyypillisesti yksikössä mg KOH/g, ja sen arvo voidaan määrittää titraamalla. (Saifuddin et al. 2009)

Esimerkiksi laivamoottoreissa valmistajan ilmoittama biopolttoaineen happoluvun yläraja voi olla noin 4–5 mg KOH/g. Jos happoluku ylittää 100 mg KOH/g, polttoaine luokitellaan selvästi korrosoivaksi. Sitä vastoin alle 5 mg KOH/g happoluku ei lisää korroosioriskiä. (Bruun et al. 2019a)

Jodiluku kuvaa öljyn tai rasvan hapettumisvakautta. Se ilmaisee, kuinka monta grammaa jodia voi sitoutua 100 grammaan rasvanäytettä. Jodiatomit liittyvät rasvahappojen tyydyttymättömiin kaksoissidoksiin, joten teoriassa jodiluku on kaksoissidosten määrän ja rasvan tyydyttymättömyyden mitta. Kun jodiluku on korkea, rasva hapettuu herkästi kontaktissa ilman kanssa. Hapettuminen taas edistää rasvan polymeroitumista, joten korkean jodiluvun polttoneste saattaa muodostaa kerrostumia polttoaineen syöttöjärjestelmään. (Barabás & Todorut 2011) Lisäksi polttonesteen viskositeetti kasvaa polymeroitumisen myötä (Bruun et al. 2021). Mitä korkeampi tyydyttymättömyysaste on, sitä alttiimpi rasva on polymeroitumiselle (Barabás & Todorut 2011).

Eurooppalainen standardi EN14214 määrittää esimerkiksi biodieselin jodiluvun ylärajaksi 120 g I/100 g (SFS-EN 14214 2013, s. 11) ja 130 g I/100 g lämmitysöljynä käytettäessä (Barabás & Todorut 2011). Kuten happoluku, myös jodiluku määritetään tavanomaisesti titraamalla (Bruun et al. 2019a).

Säilytyksen aikana polttoneste voi altistua sekä hapelle että vedelle, jotka aiheuttavat hapettumista ja hydrolyyttistä hajoamista (Barabás & Todorut 2011). Näin ollen happoluku voi kasvaa ja jodiluku pienetä säilytysjakson aikana. Happoluvun kasvu johtuu vapaiden rasvahappojen vapautumisesta hydrolyysissä (Barabás & Todorut 2011; Ching-Velasquez et al. 2020). Jodiluku sen sijaan pienenee pitkän säilytysjakson aikana, kun polttoaineen sisältämiä tyydyttymättömiä rasvahappoja hapettuu (Barabás & Todorut 2011).

Lisäksi epäorgaaniset epäpuhtaudet, kuten rikki, kloori, fosfori, alkalimetallit ja vanadiini, voivat aiheuttaa kylmä- tai kuumakorroosiota polttojärjestelmässä (Kumar et al. 2018; Bruun et al. 2019a). Niiden muodostamat suolat, muun muassa Na_2SO_4, NaCl ja V_2O_5, muodostavat polttokammion kuumille metallipinnoille sulia kerrostumia, rikkovat metallin suojaavan oksidipinnoitteen ja käynnistävät kuumakorroosion (Kumar et al. 2018). Kylmäkorroosiota esiintyy, kun osa polttoaineen sisältämästä rikistä hapettuu poltossa rikkitrioksidiksi SO_3, joka reagoidessaan vesihöyryn kanssa muodostaa rikkihappohöyryä. Höyryä voi tiivistyä happokastepistettä kylmemmille pinnoille esimerkiksi laivamoottorissa työtahdin aikana (Cordtz et al. 2022) tai savukaasukanavassa. Nestemäinen rikkihappo syövyttää materiaaleja, mikä kasvattaa huoltokustannuksia. Kylmäkorroosio tunnetaan myös happokastepistekorroosiona.

3.2 Virtausominaisuudet ja pisaroituminen

Ennen kuin nestemäinen polttoaine voi osallistua palamisreaktioon, sen on käytävä läpi faasinmuutos nestemäisestä olomuodosta höyryksi tai kaasuksi. Faasitransitioon vaikuttaa polttoaineen haihtuvuus, joka riippuu muiden muassa nesteen kiehumispisteestä, höyrystymislämmöstä ja ominaislämpökapasiteetista. (Raghavan 2016, s. 6; Wang et al. 2022)

Helposti haihtuvien nestemäisten polttoaineiden, kuten etanolin ja bensiinin, poltossa voidaan käyttää esihöyrystäviä polttimia, joissa polttoaine höyrystetään ennen syöttöä polttokammioon (Raghavan 2016, s. 143). Tässä työssä keskitytään niin kutsuttuihin sumutuspolttimiin, joissa polttoneste syötetään polttokammioon hienojakoisena pisarasuihkuna. Sumutuspolttimet ovat yleisiä teollisuuskäytössä, koska ne soveltuvat raskaampien, heikosti haihtuvien polttonesteiden, esimerkiksi dieselin ja eri polttoöljylaatujen,

polttoon (San José Alonso et al. 2012; Raghavan 2016, s. 147). Tässä työssä oletetaan, että kaasu polttokammion sisällä on ilmaa, koska ilma on edullinen ja siksi teollisuuden polttoprosesseissa yleisimmin käytetty hapetin. Tarvittaessa polttokammiossa voidaan käyttää hapettimena myös muita kaasuja. (Raghavan 2016, s. 17)

Kiehumispistettä alemmissa lämpötiloissa höyrystyminen tapahtuu haihtumisena nesteen pinnalta, joten höyrystymisnopeus riippuu pinta-alan ja tilavuuden suhteesta. Mitä suurempi pinta-ala on suhteessa tilavuuteen, sitä nopeammin lämpöä siirtyy ja nestettä haihtuu. Kun polttoaine syötetään polttokammioon suuttimen läpi, se pisaroituu ja sekoittuu polttokammion ilmaan polttoainesumuna. (San José Alonso et al. 2012; Raghavan 2016, s. 6) Pintajännitys saa hajonneen polttoainesuihkun muodostamaan pyöreitä, pallomaisia pisaroita (Raghavan 2016, s. 85). Polttoainevirran hajoaminen eli niin kutsuttu pisaranmuodostus kasvattaa nestemäisen polttoaineen pinta-alaa ja edistää näin höyrystymistä. Sillä on keskeinen vaikutus palamisen tehokkuuteen ja päästöihin (Alsulami et al. 2020). Tässä alaluvussa tarkastellaan pisaranmuodostukseen vaikuttavia tekijöitä, ja pisaroiden höyrystymistä käsitellään tarkemmin seuraavassa Luvussa 3.3.

Pisaroituminen edellyttää polttoainevirtauksessa vallitsevien koheesiovoimien kumoamista. Suuttimesta polttokammioon virtaavan polttoainesuihkun vuorovaikutus ympäröivän ilman kanssa aiheuttaa häiriöitä suihkun pinnalla. Nopeusero nesteen ja kaasun rajapinnassa synnyttää Kelvinin–Helmholtzin ilmiön mukaisia voimistuvia värähtelyjä, jotka lopulta hajottavat suihkun osiin. (Delteil et al. 2011; Raghavan 2016, s. 148) Pintajännityksen vaikutuksesta polttoainepirstaleet hajoavat edelleen pieniksi pisaroiksi. Ilmiötä kutsutaan Plateau–Rayleigh-epävakaudeksi. (Huang & Zhao 2019) Polttoaineen viskositeetti pyrkii vaimentamaan häiriöitä (Raghavan 2016, s. 148), joten mitä korkeampi viskositeetti on, sitä suurempia pisaroita muodostuu. Viskositeetti kuvaa fluidin sisäistä kitkaa ja sen kykyä vastustaa leikkausvoimia (Shaughnessy et al. 2005, s. 80), ja korkea viskositeetti muun muassa heikentää pumpattavuutta sekä kasvattaa pumpun tehonkulutusta.

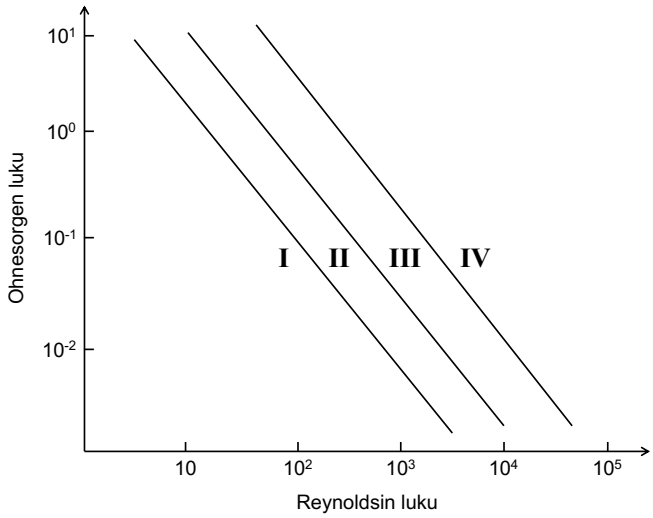
Primäärisen pisaroitumisen jälkeen polttoainesuihkun kappaleet voivat hajota yhä pienempiin osiin. Sekundäärisen pisaroitumisen mekanismeja ovat pisaroiden keskinäiset törmäykset, törmäykset kiinteisiin pintoihin, vuorovaikutukset kaasuvirtausten kanssa ja pisaroiden hajoaminen ylikuumenemisen seurauksena. Näitä mekanismeja hyödyntämällä voidaan edistää sekundääristä pisaroitumista ja kasvattaa pisarasuihkun nestepinta-alaa sumutuspoltossa sekä useissa muissa teollisissa sovelluksissa. Haasteena sekundäärisen pisaroitumisen teknisessä soveltamisessa on, että muodostuvan pisarasuihkun ominaisuuksia on vaikea määrittää. (Kuznetsov et al. 2019)

Polttonesteen sopiva viskositeetti on tyydyttävän pisaroitumisen edellytys. Jos viskositeetti on liian korkea, sumutuksessa muodostuu suuria polttoainepisaroita, jotka eivät pala loppuun. Tällöin palamisen hyötysuhde on heikompi ja muun muassa hiukkaspäästöt lisääntyvät. Toisaalta jos viskositeetti liian matala ja pisarat hyvin pieniä, ne höyrystyvät liian nopeasti aiheuttaen liekin irtoamista ja epävakaata palamista. (Williams 2022, s. 205) Viskositeetin lisäksi myös pintajännityksen tai tiheyden nousu kasvattaa pisarakokoa. Nämä kolme parametria vaikuttavat niin ikään polttoainesuihkun pituuteen ja suihkukulmaan, joilla on pisaroiden koon, jakauman ja nopeuden ohella keskeinen merkitys polttoprosessia. (Lehto et al. 2014; Raghavan 2016, s. 147) Kevyet polttoaineet muodostavat tyypillisesti hienojakoisemman pisarasuihkun, joka haihtuu ja sekoittuu palamisilmaan nopeasti. Näin ollen ne palavat lyhyemmällä liekillä kuin tiheämmät polttoaineet, joiden pisarat kulkeutuvat polttokammiossa pidemmän matkan. (Bruun et al. 2019b; Mahfouz et al. 2020) Matalampi viskositeetti kasvattaa suihkukulmaa, mikä voi tehostaa polttoaineen ja ilman sekoittumista sekä myös siten edistää höyrystymistä (Shah & Ganesh 2018; Liu et al. 2020). Toisaalta nopeasti höyrystyvät polttoaineet tuottavat tyypillisesti kapean pisarasuihkun, jonka palaminen on vakaampaa kuin laajan, hajanaisemman suihkun (Gad et al. 2021).

Tarkasteltaessa pisarasuihkua, joka sumutetaan liikkumattomaan kaasuympäristöön pyöreän suuttimen läpi tasaisella syöttönopeudella, suihkun hajoamismekanismit voidaan jaotella hajoamista hallitsevien voimien perusteella neljään luokkaan (Raghavan 2016, s. 149). Luokittelu perustuu dimensiottomiin Reynoldsin, Weberin ja Ohnesorgen lukuihin, jotka kuvaavat hitausvoimien, pintajännityksen, viskositeetin ja aerodynaamisten voimien suhteellista vaikutusta nesteessä ja edelleen nestesuihkun pisaroitumisessa (Delteil et al. 2011; Shah & Ganesh 2018). Luvut on määritelty seuraavilla kaavoilla (Delteil et al. 2011; Raghavan 2016, s. 149):

$$Re_l = \frac{\rho_l U_l d}{\mu_l};\ We_l = \frac{\rho_l U_l^2 d}{\sigma};\ We_g = \frac{\rho_g U_l^2 d}{\sigma};\ Oh = \frac{\sqrt{We_l}}{Re} = \frac{\mu_l}{\sqrt{\rho_l \sigma d}},$$

missä ρ_l on nesteen tiheys, ρ_g ympäröivän kaasun tiheys, μ_l nesteen dynaaminen viskositeetti, U_l nesteen virtausnopeus, σ nesteen pintajännitys ja d suuttimen virtausaukon halkaisija. (Raghavan 2016, s. 149) Luokkajako Reynoldsin ja Ohnesorgen lukujen funktiona on esitetty Kuvassa 2. Pisaroitumistulos paranee asteittain siirryttäessä ensimmäisestä luokasta neljänteen (Shah & Ganesh 2018), eli suuremmat Reynoldsin ja Ohnesorgen lukujen arvot viittaavat parempilaatuiseen sumutukseen.



Kuva 2. Pisarasuihkun hajoamismekanismien luokittelu Reynoldsin ja Ohnesorgen lukujen funktiona, muokattu lähteestä (Shah & Ganesh 2018)

Ensimmäisen luokan hajoamista, niin kutsuttua Rayleigh-hajoamista, hallitsee pintajännitys, joka saa aukosta hitaasti virtaavan nesteen muodostamaan lähes tasakokoisia pisaroita (Delteil et al. 2011; Raghavan 2016, s. 150). Pisaranmuodostus tapahtuu suhteellisen pitkän etäisyyden päässä virtausaukosta, ja pisaroiden halkaisija on suurempi kuin nestesuihkun alkuperäinen halkaisija (Delteil et al. 2011; Shah & Ganesh 2018). Toisessa ja kolmannessa luokassa hajoaminen aiheutuu nestesuihkun värähtelyistä, jotka hajottavat suihkun ensin pitkänomaisiksi kappaleiksi ja edelleen pyöreiksi pisaroiksi. Hajoamiseen vaikuttaa ympäröivän kaasun dynaaminen paine eli neste- ja kaasuvirtausten liikkeeseen liittyvät vuorovaikutukset. (Raghavan 2016, s. 150) Toisessa luokassa pisaran halkaisija on lähellä alkuperäisen nestesuihkun halkaisijaa. Siihen verrattuna kolmannen luokan hajoaminen tapahtuu lähempänä suutinta ja pisarakoko on pienempi. Neljäs luokka vastaa laadukasta, tavoiteltavaa pisaroitumista, jossa nestevirtaus hajoaa heti suuttimesta purkautuessaan ja pisarakoko on merkittävästi pienempi kuin muissa luokissa. (Shah & Ganesh 2018) Käytännössä polttoainesuihkun hajoamiseen voi liittyä useita eri ilmiöitä, edellä mainittujen lisäksi esimerkiksi turbulenssia tai kavitaatiota (Raghavan 2016, s. 150).

Polttoainesuihkun ominaisuudet riippuvat polttoaineen fyysisten ominaisuuksien lisäksi suuttimen tyypistä, rakenteesta ja koosta sekä prosessin käyttöolosuhteista, kuten polttokammion paineesta sekä polttoaineen ja ilman syötöstä (Raghavan 2016, s. 160; Dafsari et al. 2019; Alsulami et al. 2020). Polttoaineen syöttöpaineen nosto kasvattaa nesteen virtausnopeutta ja Reynoldsin luvun arvoa, nopeuttaa suihkun hajoamista sekä pienentää keskimääräistä pisarakokoa (Dafsari et al. 2019). Samalla se edesauttaa nopeaa

höyrystymistä (Gad et al. 2021). Suuttimen tuottama pisaroiden kokojakauma tietyissä olosuhteissa määritetään yleensä kokeellisesti, mutta kokojakauman arviointiin on esitetty myös empiirisiä kaavoja (Raghavan 2016, s. 161).

Yksinkertaisissa painesuuttimissa polttoneste pakotetaan suuttimen läpi korkean paineen avulla, jolloin se hajoaa hienoksi sumuksi. Kaksoisfluidisuuttimessa (*twin-fluid atomizer*) pisaroituminen perustuu nestemäisen polttoaineen ja jonkin toisen fluidin, tyypillisesti ilman tai vesihöyryn, keskinäiseen vuorovaikutukseen, joka hajottaa polttoainevirran pieniksi pisaroiksi. Teollisuusuuneissa voidaan usein käyttää sisäisesti sekoittavia ilma-avusteisia suuttimia, jotka soveltuvat myös korkeamman viskositeetin polttonesteille. (Raghavan 2016, s. 160; Alsulami et al. 2020)

Suutintyypistä riippumatta nesteen pisaroituminen perustuu pohjimmiltaan nestesuihkussa ilmeneviin epävakauksiin, jotka syntyvät nesteen liikkuessa suhteessa ympäröivään kaasuun tai höyryyn (Raghavan 2016, s. 147). Pyörteisessä nestesuihkussa vaikuttavat keskipakoisvoimat voivat edistää suihkun hajoamista, kuten myös mekaaniset, sähköstaattiset tai akustiset voimat, joita hyödynnetään joissakin sovelluksissa (Raghavan 2016, s. 148). Esimerkiksi rasvahappometyyliestereistä koostuvien, yleisnimellä FAME (*fatty acid methyl ester*) tunnettujen polttoaineiden on havaittu höyrystyvän tehokkaammin, kun ruiskutuksessa hyödynnetään sähkövarausta. FAME on vaihtoesteröinnillä valmistetun biodieselin pääasiallinen komponentti. (Ahmed et al. 2018)

Polttoainesuihkun hajoamiseen vaikuttavat nesteen fyysiset ominaisuudet ovat lämpötilariippuvaisia, joten lämpötilan säädöllä voidaan parantaa pisaroitumisen laatua (Dafsari et al. 2019). Polttonesteen esilämmitys on perinteisesti ollut vaatimus erityisesti raskaan polttoöljyn käytölle. Lämmityksen avulla raskaan polttoöljyn sumutusviskositeetti, eli viskositeetti suuttimen kohdalla, säädetään sopivalle tasolle, jotta palaminen on laadukasta ja savukaasupäästöt mahdollisimman vähäisiä. Öljyn lämpötilan tulee pysyä sopivalla tasolla polttimen koko tehoalueella. Tämän varmistamiseksi esilämmittimessä voi olla lämpötilanrajoitin, joka estää polttimen käynnistymisen, mikäli öljyn lämpötila on liian matala. (Oilon Group n.d., s. 76)

3.3 Höyrystyminen

Polttokammiossa ympäröivästä palamisilmasta siirtyy polttoaineeseen lämpöä, josta osa kuluu polttoainepisaroiden lämmittämiseen ja osa nestemäisen polttoaineen höyrystämiseen niiden pinnalta (Raghavan 2016, s. 85). Yksikomponenttisten, eli vain yhtä kemiallista ainetta sisältävien, polttoainepisaroiden höyrystyminen voidaan jakaa kahteen vaiheeseen. Ensimmäisenä tapahtuu lyhytaikainen lämmitysvaihe, jossa haihtuminen on

vähäistä ja valtaosa pisaran sitomasta energiasta nostaa nesteen lämpötilaa. (Wang et al. 2022) Lämpölaajenemisen takia polttoainepisara saattaa paisua lämmönsiirron alkuvaiheessa. Koska nesteen lämpeneminen kiihdyttää haihtumista, polttoainepisara alkaa kutistua tietyn maksimihalkaisijan saavutettuaan. (Raghavan 2016, s. 86)

Tyypillisesti pisara saavuttaa jonkin ajan kuluttua lämpötilan, jossa sen vastaanottama lämpövirta vastaa täsmälleen haihtumiseen kuluvaa energiaa. Siirtyvä lämpövirta on höyrystymisnopeuden ja polttoaineen höyrystymislämmön tulo. Tätä höyrystymisen toista vaihetta kutsutaan kvasilineaariseksi höyrystymiseksi, koska pisaran pinta-ala pienenee likimain tasaisella nopeudella. Tasapainolämpötila riippuu palamisilman lämpötilasta ja polttoaineen kiehumispisteestä. Pisaran pintalämpötila ei voi ylittää nesteen kiehumispistettä, vaikka ympäröivä lämpötila olisi selvästi kiehumispistettä korkeampi. (Raghavan 2016, s. 86; Wang et al. 2022) Höyrystyminen nestepisaran pinnalta kuluttaa lämpöä ja jäähdyttää nestepintaa (Yu et al. 2023), minkä takia tasapainolämpötila pysyy joitakin asteita kiehumispisteen alapuolella (Raghavan 2016, s. 86). Tavallisesti pisara höyrystyy sitä hitaammin, mitä korkeampi nesteen kiehumispiste on (Wang et al. 2022). Höyrystymislämpö ilmaisee, kuinka paljon lämpöä tietyn nestemäärän höyrystäminen vaatii.

Höyrystymisen aikana nestepisaran pinnasta irtoaa molekyylejä kaasufaasiin, minkä jälkeen diffuusio sekoittaa muodostuneen höyryn ympäröivään palamisilmaan. Polttoainepisaran höyrystymistä on kuvattu useilla matemaattisilla malleilla. Yksinkertaisimmat mallit perustuvat oletukseen, että polttoaine koostuu ainoastaan yhdestä komponentista. (Sazhin 2014, s. 97)

Puhdas setaani eli n-heksadekaani ja etanoli ovat esimerkkejä yksikomponenttisista polttoaineista (Wang et al. 2022). Valtaosa käytetyimmistä nestemäisistä teollisuuspolttoaineista sisältää kuitenkin useita komponentteja (Energia 2024). Useista eri komponenteista koostuvilla polttoaineilla esiintyy epäyhdenmukaisia haihtumisominaisuuksia (Raghavan 2016, s. 147), joiden tarkkaan mallintamiseen tarvitaan edistyneempiä malleja. Fyysisiltä ominaisuuksiltaan erilaiset komponentit haihtuvat polttoainepisarasta eri tahtia. Alussa höyrystyvät ensisijaisesti herkästi haihtuvat nesteet ja myöhemmin heikommin haihtuvat komponentit, joiden höyrystyminen on hitaampaa. (Raghavan 2016, s. 93)

Seoksen höyrystymiseen vaikuttaa se, kuinka merkittävästi komponenttien haihtuvuusominaisuudet poikkeavat toisistaan. Jos aineiden kiehumispisteet eroavat riittävästi, polttoainepisaran lämpötila saattaa olla samanaikaisesti kevyiden komponenttien kiehumispistettä korkeampi mutta raskaiden komponenttien kiehumispistettä matalampi. Tällöin

pisaran sisällä höyrystyvät kevyet komponentit muodostavat kuplia, joiden sisäinen paine kasvaa höyrystymisen edetessä. (Wang et al. 2022) Kuplat kasvavat ja lopulta puhkeavat, jolloin polttoainepisarasta vapautuu höyryä ja pienempiä nestepisaroita paikallisissa purkauksissa sekä voimakkaammissa mikroräjähdyksissä. Näiden ilmiöiden takia polttoainepisaran koko vaihtelee höyrystymisen aikana voimakkaasti, kunnes kevyemmän komponentin pitoisuus pisaran sisällä ei enää riitä kuplien muodostamiseen. (Zhang et al. 2017) Purkaukset ja mikroräjähdykset edistävät sekundääristä pisaroitumista sekä edelleen polttoaineen tehokasta höyrystymistä ja palamista (Wang et al. 2022).

Polttoainepisaran hajoamista esiintyy vain, jos haihtuvan komponentin pitoisuus on riittävän suuri ja ympäristön lämpötila riittävän korkea. Esimerkiksi Xi et al. (2021) havaitsivat 10 m-% n-butanolia ja 90 m-% n-heksadekaania sisältäneen polttoainepisaran hajoamista vasta, kun ympäristön lämpötila nostettiin 336 °C:seen, vaikka butanolin kiehumispiste on paljon matalampi (117,7 °C). Vielä 318 °C:ssa pisara haihtui yksikomponenttisen polttoaineen tavoin kahdessa vaiheessa, eli lyhytaikaisen lämmitysvaiheen ja stabiilin, kvasilineaarisen höyrystymisen kautta. Sitä vastoin 30-prosenttisen butanoliseoksen pisarat hajosivat kaikissa testilämpötiloissa, joista alin oli 264 °C. (Xi et al. 2021)

Herkästi haihtuvaa polttoainekomponenttia seostamalla voidaan siis lisätä sekundääristä pisaroitumista. Lisäksi voidaan hyödyntää polttoaineen esilämmitystä. Lämmitys madaltaa nesteen viskositeettia ja pintajännitystä, mikä voi edistää kuplien ydintymistä ja kasvua sekä polttoainepisaran hajoamista. (Xi et al. 2021)

Polttoaineen höyrystymiseen vaikuttavat polttoaineen ominaisuuksien lisäksi myös ulkoiset olosuhteet. Polttokammion lämpötila säätelee lämmönsiirtoa ympäristön ja höyrystyvien polttoainepisaroiden välillä. Korkeammassa lämpötilassa pisarat höyrystyvät nopeammin. Se, kuinka voimakkaasti ympäristön lämpötila vaikuttaa höyrystymisnopeuteen, riippuu polttoaineesta (Xi et al. 2021). Polttokammion paineen nousu sen sijaan hidastaa höyrystymistä ja pidentää pisaroiden elinikää (Wang et al. 2022). Ympäröivän ilmavirtauksen turbulenssi edistää sekä yksi- että monikomponenttisten polttoainepisaroiden nopeaa höyrystymistä. Turbulenssi vaikuttaa höyrystymisnopeuteen sitä enemmän, mitä pienempi on polttoainehöyryn diffuusiokerroin ilmassa. (Patel & Sahu 2019)

3.4 Syttymisominaisuudet

Nestemäisen polttoainesuihkun palaminen voidaan jakaa kolmeen vaiheeseen. Ensimmäisessä vaiheessa polttoainepisara höyrystyy. Höyrystymistä käsiteltiin edellisessä Luvussa 3.3. Joissakin tapauksissa höyrystymisen yhteydessä esiintyy heterogeenistä palamista, jossa nestepisaran ympärille syttyy diffuusioliekki, kun pisarasta poispäin kulkeutuva polttoainehöyry ja sitä kohti diffusoituva hapetin kohtaavat likimain stoikiometrisessä suhteessa (Law 1982). Toisessa vaiheessa polttoainehöyry sekoittuu hapettimeen, käytännössä polttokammion happeen, ja kolmannessa vaiheessa tapahtuu homogeeninen palaminen kaasufaasissa. Homogeeninen palaminen on kolmesta vaiheesta nopein, höyrystyminen hitain. (San José Alonso et al. 2012; Raghavan 2016, s. 160) Yleensä diffuusioliekki voi muodostua vain halkaisijaltaan yli 100 µm pisaroiden ympärille. Pienikokoisista pisaroista, joiden halkaisija on alle 25 µm, ei syty diffuusioliekkiä. Tällaisten pisaroiden nopeaa höyrystymistä seuraa homogeeninen palamisreaktio esisekoitetussa liekissä. Polttoainesuihku koostuu erikokoisista pisaroista, joista osa palaa diffuusioliekillä, osa esisekoitettuna polttoainehöyryn ja ilman seoksena. (Raghavan 2016, s. 160)

Polttoainehöyryn ja palamisilman muodostama seos ei jakaudu polttokammiossa homogeenisesti, koska polttoainesuihkun muodostavat pisarat eroavat kooltaan, liikesuunniltaan ja nopeuksiltaan. Vaihtelut palavan polttoaine–ilma-seoksen koostumuksessa vaikuttavat myös liekin etenemiseen, jossa esiintyy epätasaisuutta. Näin ollen polttokammioon syntyy sekä heterogeenisen että homogeenisen palamisen vyöhykkeitä. (Mikami et al. 2005; Raghavan 2016, s. 164) Polttoainepisaran palaminen voi joko edistää tai rajoittaa viereisten pisaroiden syttymistä ja palamista. Toisaalta lämmönsiirto liekistä saattaa nopeuttaa toisten pisaroiden höyrystymistä, toisaalta palamisen hapenkulutus rajoittaa saatavilla olevan hapen määrää. (Law 1982; Raghavan 2016, s. 97) Teollisissa polttoprosesseissa esiintyvien liekkien mallintaminen on haasteellista, koska pisaroiden epätasaiseen kokojakaumaan, fluidien virtauksiin ja sekoittumiseen sekä lämmönsiirtoon liittyy useita monimutkaisia ilmiöitä (Raghavan 2016, s. 164; Patel & Sahu 2019).

Polttoaine–ilma-seos syttyy palamaan ilman ulkoista sytytystä, jos sen itsesyttymislämpötila ylittyy (Raghavan 2016, s. 97). Teollisissa polttoprosesseissa palamisreaktio käynnistetään kuitenkin tavanomaisesti ulkoisen sytytyslähteen avulla. Tällöin polttoainehöyryn ja ilman seoksen syttymiseen vaikuttavat polttoaineen leimahdus- ja palopiste (Raghavan 2016, s. 6). Leimahduspiste tarkoittaa alinta lämpötilaa, jossa seos syttyy palamaan ulkoisen sytytyslähteen läsnä ollessa (Torres-García et al. 2020), ja palopiste

hieman korkeampaa lämpötilaa, jossa palaminen myös jatkuu, kun sytytyslähde poistetaan (Raghavan 2016, s. 20).

Kun teollisuuspoltin käynnistetään, polttonestesuihku sytytetään yleensä erillisellä liekinsytyttimellä. Nestemäistä polttoainetta käyttävissä teollisissa sovelluksissa käytetään tyypillisesti sytytyspoltinta, jonka pilottiliekki käynnistää pääasiallisen polttoaineen palamisreaktion. (Oilon Group n.d.) Sytytyspolttimen polttoaineena on usein kaasu, kuten nestekaasu, maakaasu tai esimerkiksi vedyn ja propaanin seos (Hegwein gas ignition and pilot burner n.d.; Oilon Group n.d.; Zeeco n.d.). Sytytyspolttoaine voi olla myös polttoneste, kuten lämmitysöljy, diesel tai bioöljy (Hegwein gas ignition and pilot burner n.d). Pilottiliekki sytytetään esimerkiksi sytytyselektrodin tuottamalla korkeajännitteisellä kipinäpurkauksella (Hegwein oil ignition and pilot burner n.d). Öljypolttimessa voidaan myös käyttää suoraa kipinäsytytystä (Hegwein oil burner n.d.).

3.5 Palamisominaisuudet

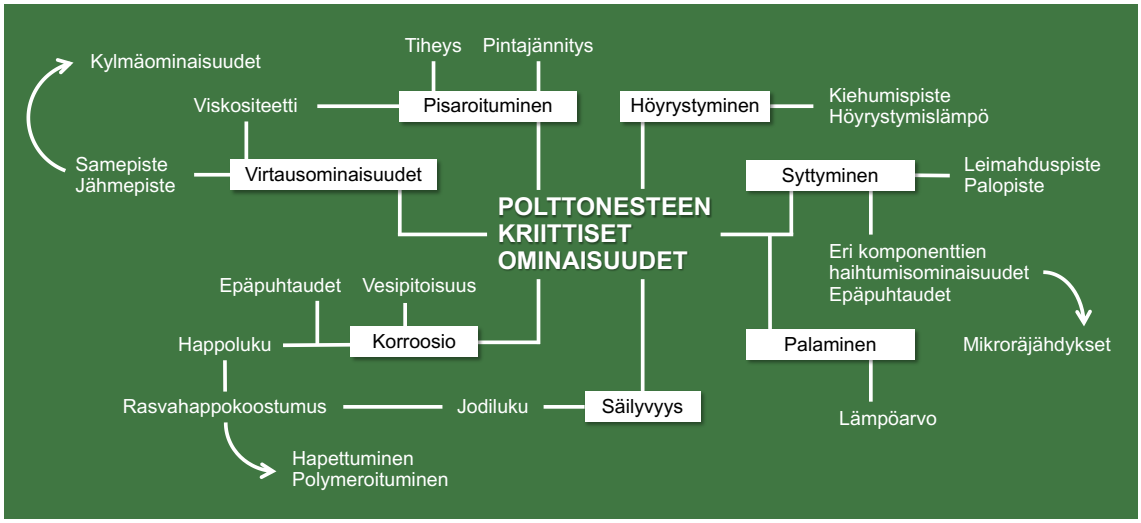
Teollisen polttoprosessin käyttötarkoitus määrää prosessin keskeiset vaatimukset. Muun muassa täsmällinen lämpötilan säätö ja hallinta on tärkeä edellytys monissa uuneissa ja kuivaimissa. Esimerkiksi meesauuneissa, joita käytetään sulfaattisellutehtailla kemikaalien talteenotossa, palamislämpötilan tulee olla korkea sekä palamisen tasaista ja helposti hallittavaa. Kuivainten toimintalämpötilat ovat uuneihin verrattuna usein selvästi matalampia ja palamisen ilmakerroin suurempi suoraan polttoon perustuvissa menetelmissä. (Williams 2022, s. 202) Suoraan polttoon perustuvia kuivaimia ovat esimerkiksi asfalttiasemien kuivausrummut, joilla kivimateriaalia lämmitetään ja siitä haihdutetaan kosteutta.

Liiallinen yli-ilma polttokammiossa voi aiheuttaa merkittäviä energiahäviöitä ja toiminnallisia ongelmia, joten ilma–polttoaine-suhteen optimointi on olennainen osa prosessin mitoitusta ja ohjausta. Toisaalta jos palamisreaktio ei saa riittävästi happea, polttoaineen epätäydellinen palaminen havaitaan muun muassa näkyvänä savuna ja kohonneina CO-päästöinä. (Torres-García et al. 2020; Williams 2022, s. 202) Puhdas, vakaa palaminen sekä parantaa prosessin hyötysuhdetta että vähentää palamisesta aiheutuvia haitallisia päästöjä.

Palamisen stabiiliutta voidaan arvioida adiabaattisen palamislämpötilan avulla, joka kuvaa liekin lämpötilaa ideaalisissa palamisolosuhteissa. Hyvälaatuisen palamisen raja-arvona voidaan pitää 900 °C:tta, jota matalammissa lämpötiloissa esiintyy epätäydellistä ja epävakaata palamista. Adiabaattinen palamislämpötila riippuu palamisen ilmakertoimesta. Olettamalla kertoimen arvoksi esimerkiksi 1,5 voidaan arvioida, että polttoaineen

tehollisen lämpöarvon tulee olla vähintään 20 MJ/kg. (San José Alonso et al. 2012; Raghavan 2016, s. 50) Jos ilmakerroin on suurempi, mutta polttoprosessin olosuhteet pidetään muuten samoina, myös lämpöarvon tulisi olla tätä korkeampi. Jos polttoaine taas sisältää enemmän happea, palamisilman syötön tarve pienenee, vaikka tällöin myös lämpöarvo on matalampi (San José Alonso et al. 2012; Park et al. 2020a).

Tässä luvussa esitellyt, teollisuuden polttoprosesseissa keskeiset polttonesteen ominaisuudet merkittävimpine vaikutuksineen on koottu Kuvaan 3.



Kuva 3. Polttonesteen kriittiset ominaisuudet teollisuuden polttoprosessissa

Seuraavassa luvussa kierrätysperäisten bionesteiden soveltuvuutta teollisuuden polttoaineeksi arvioidaan näiden ominaisuuksien perusteella.

4. KIERRÄTYSPERÄISTEN BIONESTEIDEN SOVELTUVUUS TEOLLISUUDEN POLTTOAINEEKSI

Erilaisten kierrätysperäisten bionesteiden kemiallisissa ja fysikaalisissa ominaisuuksissa on selkeitä eroja, eikä niiden käyttäytymistä polttoprosesseissa siksi voida tarkastella yhteisesti, vaan soveltuvuusarvio on tehtävä kullekin bionestelaadulle yksittäin. Soveltuvuutta tulee arvioida prosessikohtaisesti, prosessin tarpeet ja laitteiston asettamat rajoitukset huomioiden.

Kirjallisuudesta voidaan kuitenkin löytää joitakin tyypillisiä, useille kierrätysperäisille bionesteille yhteisiä ominaisuuksia, joiden avulla voidaan arvioida kierrätysbionesteiden käyttöön liittyviä etuja ja haasteita teollisuudessa. Tässä luvussa tarkastellaan näitä ominaisuuksia ja kierrätysperäisten, erityisesti rasvapohjaisten bionesteisen käytettävyyttä yleisellä tasolla ja esimerkkien avulla. Pohdinta perustuu Luvussa 3 esitettyyn tietoon.

4.1 Varastointi, säilyvyys ja korroosio

Kierrätysperäisten bionesteiden soveltuvuuden arviointi on syytä aloittaa tarkastelemalla niiden käyttäytymistä sekä varastointivaiheessa että polttoainejärjestelmässä käytön aikana. Bionesteen säilyvyyteen ja mahdollisiin käyttöolosuhteisiin vaikuttavat muun muassa sen kylmäominaisuudet, hapettumisvakaus ja korrosoivuus.

Useat rasvapohjaisten bionesteiden ominaisuudet, kuten same- ja jähmepiste sekä hapettumisvakaus, riippuvat öljyn rasvahappokoostumuksesta, joten näitä ominaisuuksia voidaan ennustaa rasvahappojen pitoisuuksiin perustuvien mallien avulla (Alviso et al. 2021). Rasvahappokoostumus riippuu bionesteen alkuperästä. Raaka-aineet sekä niiden aiempi käyttö ja säilytys vaikuttavat tyydyttyneiden ja tyydyttymättömien rasvahappojen rakenteeseen ja pitoisuuksiin sekä edelleen rasvan fysikaalisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin (Bruun et al. 2019b). Tiettyjen ominaisuuksien, kuten happoluvun ja jodiluvun, perusteella voidaan arvioida bionesteen käyttäytymistä polttoainejärjestelmässä ennen syöttöä polttokammioon.

Esimerkiksi paistorasvat hydrolysoituvat korkeissa paistolämpötiloissa, jolloin niiden koostumus muuttuu ja laatu heikkenee. Lämmön lisäksi myös kosteus ja rasvan sisältämät entsyymit edistävät hydrolyysiä, jossa rasvat, eli pääasiassa triglyseridit, osittain hajoavat glyseroliksi ja vapaiksi rasvahapoiksi. (Lehto & Kuningas 2010; Bruun et al. 2019a) Rasvan hydrolyysi taas edesauttaa sen hapettumista (Lehto & Kuningas 2010),

minkä takia kierrätysperäiset bionesteet usein hapettuvat ikääntyessään (Bruun et al. 2019a). Hapettumisen myötä rasva myös polymeroituu herkemmin. Hapettuminen ja polymeroituminen voivat kasvattaa polttonesteen viskositeettia, joka on bionesteillä tyypillisesti jo ennestään suhteellisen korkea. (Bruun et al. 2021) Nämä muutokset saattavat edesauttaa tukosten muodostumista ja heikentää polttonesteen pisaroitumista. Bionesteiden viskositeettia käsitellään tarkemmin Luvussa 4.2.

Vapaiden rasvahappojen pitoisuus ja käytetyn paistorasvan korrosoivuus vaihtelevat voimakkaasti. Elintarvikekäytössä jo happoluku 2,0 mg KOH/g viittaa kasviperäisen uppopaistorasvan selvästi heikentyneeseen laatuun (Lehto & Kuningas 2010); raskasöljykattiloissa ylärajana voidaan pitää happolukua 25 mg KOH/g (Park et al. 2020a). Kasviperäisten käytettyjen paistoöljyjen happoluku voi olla esimerkiksi luokkaa 3–11 mg KOH/g, eli huomattavasti korkeampi kuin esimerkiksi kaupallisissa laivapolttoaineissa, joissa happoluku on tyypillisesti alle 0,10 mg KOH/g (Bruun et al. 2019a). Varastosäiliössä happoluku voi edelleen kasvaa esimerkiksi 2 mg KOH/g viidessä vuodessa (Bruun et al. 2021). Tästä huolimatta käytettyjä paistoöljyjä on testattu onnistuneesti tavallisissa laivamoottoreissa (Bruun et al. 2019a).

Kalaöljyissä vapaiden rasvahappojen pitoisuus on tyypillisesti vielä korkeampi, joten suuri korroosioriski rajoittaa niiden käyttöä. Lisäksi ikääntyminen vaikuttaa kalaöljyn happolukuun olennaisesti. Siinä missä tuoreista perkuujätteistä valmistetun kalaöljyn happoluku voi olla alle 2 mg KOH/g, ikääntyneistä jätteistä valmistetussa öljyssä happoluku saattaa olla 25 mg KOH/g. Vastaavasti happoluku voi kasvaa kalaöljyn varastoinnin aikana. (Bruun et al. 2019a; Ching-Velasquez et al. 2020)

Toinen kalaöljyjen polton haaste on korkea jodiluku. Niiden sisältämät tyydyttymättömät rasvahapot polymeroituvat korkeissa lämpötiloissa ja voivat muodostaa kerrostumia polttokammion seinille. Sakkaumien ehkäisemiseksi esimerkiksi biodieselin jodiluvun tulisi olla enintään 115–135 g I/100 g. Kalaöljyn tyypillinen jodiluku on noin 130 g I/100 g ja käytetyn paistoöljyn noin 100 g I/100 g. (Bruun et al. 2019a; Bruun et al. 2021) Kalaöljyt sisältävät myös enemmän polymeroitumista edistäviä fosfolipidejä, joita ruokaöljyistä poistetaan käsittelyprosessin yhteydessä (Lamas et al. 2016). Kuvassa 4 on esimerkkejä erilaisista kalaöljynäytteistä.

Kuva 4. Kalaöljynäytteitä

Happoluvun ohella korrosoivuuteen vaikuttaa muun muassa polttonesteen sisältämä vesi. Esimerkiksi laivamoottoreissa vesipitoisuuden ohjeellisena ylärajana voidaan pitää 0,2 %:a (2000 ppm). Käytetyn paistoöljyn ja kalaöljyn kosteuspitoisuus on tavallisesti tätä matalampi (Bruun et al. 2019a), mutta pyrolyysiöljyssä vettä on merkittävästi enemmän, esimerkiksi 20 m-% (Lindfors et al. 2019). Korroosioriskin lisäksi korkea vesipitoisuus hankaloittaa syttymistä sekä aiheuttaa lämpöhäviöitä ja pienentää näin polttoaineen lämpöarvoa (Bruun et al. 2021).

Varastoinnin aikana valo ja lämpö sekä vesi ja esimerkiksi liuenneet metalli-ionit edistävät rasvapohjaisten bionesteiden hydrolyysiä ja hapettumista (Ching-Velasquez et al. 2020; Bruun et al. 2021). Muun muassa auringonvalolle altistuminen voi vaikuttaa huomattavasti polttonesteen ikääntymiseen säilytysvaiheessa (Barabás & Todorut 2011). Bioneste hapettuu ja polymeroituu sitä herkemmin, mitä korkeampi sen jodiluku on (Bruun et al. 2019a). Laadun säilyttämiseksi bionesteet tulisi varastoida valolta ja kosteudelta suojattuna ja tasaisessa, viileässä lämpötilassa (Bruun et al. 2021), joka ei kuitenkaan saa olla liian matala bionesteiden rajallisten kylmäominaisuuksien takia.

Biopohjaisten polttonesteiden samepisteen määrittävät usein tyydyttyneet rasvat, jotka saostuvat suhteellisen korkeissa lämpötiloissa (Imahara et al. 2006). Korkea samepiste rajoittaa bionesteen käyttöä viileissä ja kylmissä olosuhteissa. Säilytyksen aikana lämpötilan tulisi ihanteellisesti pysyä samepisteen yläpuolella, koska kiteytyneiden yhdisteiden liuottaminen uudelleen edellyttää usein sekä lämpöä että liikettä ja polttonesteeseen

saattaa jäädä saostumia myös esilämmityksestä huolimatta (Jaanila 2022). Polttoaineen syöttöjärjestelmässä saostumia voidaan poistaa suodattamalla, mutta suodattimien tukkeutuminen kasvattaa painehäviötä ja täten pumppujen tehonkulutusta. Tällöin suodattimia on tarpeen puhdistaa tai vaihtaa useammin.

Esimerkiksi neitseellisten kasviöljyjen samepiste riippuu öljylaadusta ja vaihtelee laajalla lämpötilavälillä, –10 °C:sta ja yli 20 °C:seen. Jähmepisteen vaihteluväli on niin ikään laaja, alle –20 °C:sta 15 °C:seen. Myös samepisteen ja jähmepisteen välinen lämpötilaero riippuu öljylaadusta. Esimerkiksi maissiöljyn samepiste on noin –2 °C ja jähmepiste –22 °C, kun taas soijaöljyllä vastaavat lämpötilat ovat –6 °C ja –10 °C eli selvästi lähempänä toisiaan. (Alviso et al. 2021) Vertailukohtana esimerkiksi talvilaatuisen kevyen lämmityspolttoöljyn samepiste saa olla korkeintaan –28 °C (SFS 5968 2009).

Kylmäominaisuuksia parantavia lisäaineita käytetään esimerkiksi laivapolttoaineissa, joiden same- ja jähmepistettä halutaan laskea (Innospec 2025a). Lisäaineita voidaan sekoittaa myös biopolttoaineisiin (Innospec 2025b), ja ne saattavat tarjota ratkaisun myös bionesteiden sujuvaan käyttöön kylmissä olosuhteissa.

4.2 Viskositeetti

Bionesteillä, etenkin kierrätysperäisillä, on tyypillisesti suhteellisen suuri viskositeetti. Käytettyjen paistoöljyjen kinemaattinen viskositeetti 40 °C:ssa voi olla esimerkiksi 40–45 mm^2/s ja kalaöljyjen noin 30 mm^2/s (Bruun et al. 2019a). Kalaöljyjen pienempi viskositeetti johtuu korkeammasta tyydyttymättömien rasvahappojen pitoisuudesta, jota kuvaa suurempi jodiluku (Bruun et al. 2019a). Puujätteestä valmistetun pyrolyysiöljyn kinemaattinen viskositeetti voi vaihdella esimerkiksi välillä 37–57 mm^2/s (40 °C) käytetystä materiaalista ja pyrolyysilämpötilasta riippuen (Lindfors et al. 2019). Esimerkiksi kevyen polttoöljyn ja dieselin viskositeetti on selvästi alhaisempi, tyypillisesti 2,0–4,5 mm^2/s (40 °C) (SFS 5968 2009, s. 5; Alakangas et al. 2016; SFS-EN 590:2025, s. 9).

Kierrätysöljyjen rasvahappokoostumus ei vastaa neitseellisiä öljyjä, vaan niiden viskositeetti on voinut kasvaa muun muassa hapettumis- ja polymeroitumisreaktioissa (Bruun et al. 2021). Neitseellisten kasviöljyjen viskositeetti on tavanomaisesti hieman matalampi, pääosin alle 40 mm^2/s (Torres-García et al. 2020).

Kasviöljyjen korkeaa viskositeettia voidaan pienentää esimerkiksi seostamalla niitä dieselin kanssa. Dieselöljyn kinemaattinen viskositeetti on tyypillisesti 1,3–4,1 mm^2/s (40 °C) riippuen laadusta (Totten et al. 2019, s. 243). Pienempi viskositeetti parantaa pumpattavuutta, polttonesteen pisaroitumista ja palamisen hyötysuhdetta sekä ehkäisee tukoksia syöttöjärjestelmän putkissa ja suuttimissa. Myös palamattomia hiukkaspäästöjä

muodostuu tällöin vähemmän. Seoksen viskositeetti on sitä suurempi, mitä enemmän se sisältää kasviöljyä, ja viskositeetin kasvu aiheuttaa epävakaamman ja lyhyemmän liekin. Teollisuuspolttimessa sekoittamaton kasviöljy voi palaa esimerkiksi 17 % lyhyemmällä liekillä kuin diesel. (Alabi et al. 2024)

Suuren viskositeetin takia useat bionesteet eivät sellaisenaan sovellu ruiskutukseen perustuviin polttojärjestelmiin, jotka on suunniteltu esimerkiksi diesel- ja bensiinikäyttöisiksi (San José Alonso et al. 2012; Raghavan 2016, s. 6). Kun bioperäisistä materiaaleista valmistetaan biodieseliä esimerkiksi vaihtoesteröinnillä tai vetykäsittelyllä, viskositeetti pienenee dieselsuuttimeen soveltuvalle tasolle. Esimerkiksi vaihtoesteröinnissä kasviöljyn rasvahapoista ja metanolista tai etanolista tuotetaan rasvahappometyyliestereitä (FAME) tai rasvahappoetyyliestereitä (FAEE), ja samalla öljystä erotetaan glyserolia. FAME- ja FAEE-molekyylien kemiallisten ominaisuuksien takia niillä on matalampi viskositeetti kuin rasvoilla. (Raghavan 2016, s. 137)

Toisaalta raskaalla polttoöljyllä, jota on perinteisesti käytetty polttoaineena raskaan teollisuuden sulatus- ja polttouuneissa, voi olla vielä bionesteille tyypillisiä arvoja huomattavasti korkeampi viskositeetti. Raskasta polttoöljyä valmistetaan maaöljyn tislautumattomasta alitteesta ja raskaimmista tisleistä. Sen viskositeetti voi vaihdella paljon, ja raskasta polttoöljyä myös myydään usein viskositeettiluokan perusteella. (Totten et al. 2019, s. 1328) Markkinoilla eri raskasöljylaatujen kinemaattisen viskositeetin vaihteluväli voi olla esimerkiksi 60–415 mm^2/s (50 °C) (Neste n.d.).

Raskaan polttoöljyn viskositeettia säädetään tyypillisesti esilämmityksen avulla. Jos raskasöljyn viskositeetti 40 °C:ssa on esimerkiksi 510 mm^2/s, sen jähmepiste on noin 27 °C, eli öljy ei virtaa huoneenlämmössä eikä viileissä ulkolämpötiloissa (Park et al. 2020a; Park et al. 2020b). Näin ollen raskasöljy varastoidaan lämmitetyissä säiliöissä. Polttoaineen syöttöjärjestelmässä öljyä lämmitetään edelleen kuumemmaksi, jotta se virtaa putkistossa ja sitä voidaan pumpata tehokkaasti. (Totten et al. 2019, s. 1331) Sopiva sumutusviskositeetti polttimen suuttimen kohdalla taas edistää polttoaineen laadukasta pisaroitumista ja puhdasta palamista (Oilon Group n.d., s. 76). Kinemaattisen viskositeetin tavoitearvot tyydyttävän sumutuksen saavuttamiseksi ovat tyypillisesti välillä 10–24 mm^2/s (cSt) (CIMAC 2006).

Koska raskaan polttoöljyn käyttöön suunnitellut polttojärjestelmät on varustettu esilämmityslaitteistoilla, myös kierrätysperäisten bionesteiden viskositeetti voidaan todennäköisesti säätää prosessiin sopivalle tasolle näillä olemassa olevilla ratkaisuilla. Tämä voi tukea verrattain suoraviivaista siirtymistä biopohjaisten polttoaineiden käyttöön.

Polttoainejärjestelmän suunnittelussa on kuitenkin syytä varmistaa, ettei polttonesteen lämpötila nouse liikaa. Koska bionesteiden viskositeetti on yleensä pienempi kuin raskaan polttoöljyn, ne eivät vaadi yhtä paljon esilämmitystä (Park et al. 2020a). Ongelmia polttoaineen syötössä ja pisaroitumisessa voi esiintyä myös silloin, jos viskositeetti laskee liian pieneksi (Totten et al. 2019, s. 1331). Lisäksi esimerkiksi kasviöljyt, jotka sisältävät tyydyttymättömiä kaksoissidoksia, saattavat polymeroitua korkeissa lämpötiloissa ja muodostaa sakkaumia putkistoon (Torres-García et al. 2020).

Polttonesteen pisaroitumiseen voidaan vaikuttaa myös suuttimen valinnalla. Esimerkiksi pyörivä, ilmahajotteinen tai höyryavusteinen suutin voi parantaa sumutustulosta, kun viskositeetti on korkea (San José Alonso et al. 2012; Raghavan 2016, s. 160; Park et al. 2020a). Pisaranmuodostuksen optimoimiseksi valitaan sekä sopiva suutinmalli että ihanteellinen esilämmityslämpötila.

Saatavilla on myös lisäaineita, joiden avulla voidaan parantaa polttoaineen ominaisuuksia ja optimoida palamista. Lisäaineen avulla on mahdollista pienentää polttonesteen viskositeettia, keskimääräistä pisarakokoa ja suihkukulmaa sekä näin parantaa palamisen hyötysuhdetta, kasvattaa adiabaattista palamislämpötilaa ja vähentää CO-päästöjä. (Gad et al. 2021) Lisäaineet laajentavat kierrätysperäisten bionesteiden käyttömahdollisuuksia, mutta samalla niiden käyttö lisää lähtökohtaisesti edullisista kierrätysraaka-aineista valmistettujen polttonesteiden materiaalikustannuksia.

4.3 Epäpuhtaudet

Sivuvirta- ja jäteperäiset öljyt sisältävät usein epäpuhtauksia, joita on poistettava muun muassa tukosten ehkäisemiseksi. Käytetyissä paistoöljyissä voi esimerkiksi olla epäpuhtautena polymeroituneita triglyseridejä, tärkkelystä ja jäämiä lihasta. Lihan paistamiseen käytetty öljy saattaa erottua huoneenlämmössä valkoiseksi pohjafaasiksi, joka sisältää enemmän tyydyttyneitä rasvahappoja, ja kirkkaaksi öljyfaasiksi sen yläpuolelle. Lisäksi kierrätysperäiset öljyt sisältävät tyypillisesti jonkin verran enemmän vettä kuin neitseelliset öljyt. (Bruun et al. 2019a) Epätasalaatuinen koostumus aiheuttaa haasteita polttojärjestelmässä, joten kierrätysöljy on usein esikäsiteltävä esimerkiksi suodattamalla ja vettä poistamalla (Mahfouz et al. 2020).

Korkea kosteuspitoisuus viivyttää polttonesteen syttymistä, koska lämpöä kuluu veden haihduttamiseen. Toisaalta vesi voi höyrystyessään aiheuttaa polttoainepisaroissa purkauksia ja mikroräjähdyksia, jotka voivat edistää sekundääristä pisaroitumista ja siten polttonesteen palamista. (Zhang et al. 2022) Esimerkiksi veden ja raskaan polttoöljyn

emulsio palaa puhtaammin kuin seostamaton raskasöljy, ja myös NO_x- ja pienhiukkaspäästöt ovat pienemmät (Fostiropoulos et al. 2021).

Myös polttonesteen sisältämät epäpuhtaudet, kuten metanoli ja alkalisuolat, voivat synnyttää mikroräjähdyksiä ja vauhdittaa esimerkiksi puhdistamattoman glyserolin palamista (Zhang et al. 2022). Näin ollen bionesteiden ja muiden korkean viskositeetin polttoaineiden pisaroitumista voidaan pyrkiä tehostamaan seostamalla niihin yhdisteitä, jotka joko haihtuvat herkästi tai muilla tavoin edistävät mikroräjähdyksiä, mutta tällöin on tärkeä huomioida myös mahdolliset haasteet. Esimerkiksi alkalisuolat ovat polttoaineessa yleensä ei-toivottuja epäpuhtauksia, koska ne aiheuttavat korroosiota ja kerrostumia polttojärjestelmän pinnoilla. Samoin mahdolliset raskasmetallit voivat muodostaa järjestelmään liukenemattomia kertymiä (Sharma et al. 2021). Myös öljyn ja veden emulsioihin liittyy puhtaaseen öljyyn verrattuna kohonnut korroosioriski.

4.4 Syttyminen ja palaminen

Matalampi leimahduspiste kasvattaa tulipaloriskiä säilytyksen ja jakelun aikana sekä polttoaineen syöttöjärjestelmässä (Torres-García et al. 2020). Esimerkiksi raskaan polttoöljyn leimahduspiste riippuu öljylaadusta, mutta turvallisuussyistä sen tulee olla vähintään 60 °C (Neste n.d.). Raskasöljyn leimahduspiste voi olla myös huomattavasti korkeampi, esimerkiksi 180 °C (Park et al. 2020a). Puhtaiden kasviöljyjen leimahduspisteet ovat tyypillisesti verrattain korkeita, yli 200 °C:sta reiluun 300 °C:seen (Torres-García et al. 2020), ja useiden bionesteiden, kuten käytettyjen paistoöljyjen, tavallisesti välillä 170–250 °C (Mahfouz et al. 2020; Park et al. 2020a). Paloturvallisuusnäkökulman lisäksi leimahduspisteellä ei todennäköisesti ole merkittävää vaikutusta polttonesteen suorituskykyyn (Totten et al. 2019, s. 244).

Tehollinen lämpöarvo kuvaa polttonesteen palamisessa vapautuvan lämpöenergian määrää ja vaikuttaa muun muassa liekin lämpötilaan. Esimerkiksi käytettyjen paistorasvojen tehollinen lämpöarvo on tyypillisesti 36–38 MJ/kg (San José Alonso et al. 2012; Chiaramonti et al. 2016; Gad et al. 2021; Sharma et al. 2021), eli suhteellisen lähellä raskaan polttoöljyn lämpöarvoa, joka on noin 41 MJ/kg (Teboil 2018). Myös kalaöljyjen lämpöarvo on yleensä samaa luokkaa (Bruun et al. 2019a). Kasviöljyistä valtaosan tehollinen lämpöarvo on välillä 37–40 MJ/kg, mukaan lukien esimerkiksi rapsi-, soija-, auringonkukka-, kookos- ja maapähkinäöljyt. Pieni ero raskaan polttoöljyn lämpöarvoon johtuu kasviöljyjen korkeammasta happipitoisuudesta. (Chiaramonti et al. 2016; Sanz-Tejedor et al. 2016; Torres-García et al. 2020) Biodieselin vaihtoesteröinnin sivutuotteena muodostuvan glyserolin lämpöarvo sen sijaan on selvästi matalampi, kosteudesta

ja epäpuhtauksista riippuen noin 12–16 MJ/kg, koska happipitoisuus on hyvin korkea, yli 50 m-% (San José Alonso et al. 2012; Zhang et al. 2022).

Bionesteiden tiheys, tavallisesti noin 910–920 kg/m^3 15 °C:ssa, on lisäksi joitakin prosentteja pienempi kuin raskaan polttoöljyn. Näin ollen energian syöttö polttokammioon pienenee, jos raskasöljy korvataan biopohjaisella polttonesteellä, ellei polttonesteen tilavuusvirtaa samalla kasvateta. (Park et al. 2020a; Torres-García et al. 2020). Saman lämmitystehon saavuttamiseksi polttoaineen syöttöjärjestelmän pumppauskapasiteettia tulisi tällöin lisätä noin 10 % (Torres-García et al. 2020). Joissakin tilanteissa polttoaineen syötön lisääminen voi aiheuttaa käytännön haasteita, jos polttoprosessi on suunniteltu ja mitoitettu energiatiheämmälle polttoaineelle.

Matalammasta lämpöarvosta huolimatta korkeampi happipitoisuus on myös etu bionesteiden poltossa, sillä se edistää palamista sekä pienentää palamisilman syötön tarvetta ja vähentää samalla energiahäviöitä poistoilman mukana (San José Alonso et al. 2012; Park et al. 2020a).

Taulukkoon 1 on koottu kolmen bionesteen, kierrätysperäisen paistoöljyn ja kalaöljyn sekä neitseellisen auringonkukkaöljyn, ja kahden fossiilisen polttoaineen, kevyen ja raskaan polttoöljyn, ominaisuuksia. Bionesteille esitetään otoksen mediaani ja vaihteluväli. Arvot on kerätty useista tutkimuksista, ja taulukosta havaitaan, että niissä on hyvin paljon vaihtelua. Erot johtuvat muun muassa raaka-aineiden alkuperästä sekä käytetyistä valmistus- ja käsittelymenetelmistä.

Taulukko 1. Bionesteiden, kevyen polttoöljyn ja raskaan polttoöljyn ominaisuuksia

	Käytetty paistoöljy	Kalaöljy	Auringonkukkaöljy	Kevyt polttoöljy	HFO 180
Samepiste (°C)	15,8 (+6…+25) (f, i, k) (n = 6)	3,2 (n) (n = 1)	–9 (t) (n = 1)	Kesälaatu max. –3; talvilaatu max. –28	–
Jähmepiste (°C)	11,9 (–8…+19) (f, i, j, k, l) (n = 8)	4 (+2…+6) (m, n) (n = 3)	–17 (–19...–15) (r, t) (n = 2)	–	–3 (max. +30)**
Leimahduspiste (°C)	243 (177–305) (e, f, i, j, k, l) (n = 9)	179 (156–220) (m, n) (n = 3)	274 (r) (n = 1)	> 55	95 (min. 60)
Tiheys (20 °C) (kg/m3)	917 (904–924) (a, d, k) (n = 10)	914 (914–916) (a) (n = 3)	919 (919–920) (d, t) (n = 2)	max. 870 (15 °C)	986 (max. 991) (15 °C)
Viskositeetti (40 °C) (mm2/s)	40,8 (35–45) (a, b, c, d, l) (n = 12)	31,6 (23,2–31,9) (a, m, o) (n = 5)	32,8 (27–38) (c, d, r, s, u, v, x) (n = 7)	min. 1,20; max. 4,00	165 (max. 180) (50 °C)
HHV (MJ/kg)	39,8 (39,2–40,8) (a, b, c, h, l) (n = 7)	39,9 (39,7–40,7) (a, n) (n = 6)	39,5 (39,3–39,6) (c, s, v) (n = 3)	min. 42,0	–
LHV (MJ/kg)	36,7 (36,4–38,0) (b, c, e, h) (n = 4)	–	37,1 (36,9–39,6) (c, r, s) (n = 3)	–	41,0
Happipitoisuus (m-%)	12,0 (10,9–18,0) (b, c, e, h, k) (n = 5)	10,4 (n) (n = 1)	11,3 (10,8–11,9) (c, s) (n = 2)	–	–
Tuhka (m-%)	0,01 (0,006–0,45) (b, c, h, k, l) (n = 5)	< 0,001 (n) (n = 1)	0,01 (0,006–0,01) (r, s, v) (n = 3)	max. 0,01	0,03 (max. 0,070)
Happoluku (mg KOH/g)	2,4 (0,6–10,8) (a, c, d, f, g) (n = 15)	2,4 (0,7–28,4) (a, m, o, p, q) (n = 8)	0,3 (0,2–7,2) (c, u, w, x) (n = 6)	max. 0,5*	0,15 (max. 2,5)
Jodiluku (g I/100 g)	103 (54–142) (a, c, d, l) (n = 11)	109 (82–133) (a, p, q) (n = 6)	132 (118–133) (c, u, v) (n = 3)	max. 130*	–
Vesipitoisuus (m-%)	0,08 (0,05–2,55) (a, b, c, e, g, h, i, k, l) (n = 11)	0,07 (0,02–0,26) (a, n, o, p, q) (n = 8)	0,11 (0,09–0,13) (c, x) (n = 2)	max. 0,2	0,05 (max. 0,5)
	Mediaani (vaihteluväli) (lähteet) (otoskoko)			Laatuvaatimus	Tyyp. arvo (laatuvaatimus)
				(SFS 5968 2009)	(Teboil 2018)

* Määritetään vain kevyen polttoöljyn ja happea sisältävän biokomponentin seoksista.

** Suositeltu varastointilämpötila min. +30 °C, max. +50 °C

(a) Bruun et al. 2019a
(b) San José Alonso et al. 2012
(c) Chiaramonti et al. 2016
(d) Awogbemi et al. 2019
(e) Gad et al. 2021
(f) Phan & Phan 2008
(g) De Paz Carmona et al. 2019
(h) Sharma et al. 2021
(i) Paul et al. 2021
(j) Zhang et al. 2020
(k) Xu et al. 2022
(l) Demirbas 2009
(m) Fadhil et al. 2017
(n) Preto et al. 2008
(o) Ching-Velasquez et al. 2020
(p) Menegazzo et al. 2015
(q) Wiggers et al. 2009
(r) Torres-García et al. 2020
(s) Sanz-Tejedor et al. 2016
(t) Belozertseva et al. 2021
(u) Krár et al. 2010
(v) Demirbas 2003
(w) Bakalli & Selamaj 2023
(x) Correia et al. 2014

5. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tällä kandidaatintyöllä oli kolme keskeistä tavoitetta: tarkastella kierrätysperäisten, erityisesti rasvapohjaisten bionesteiden alkuperää ja ominaisuuksia; määrittää polttoaineen soveltuvuuskriteerit raskaan teollisuuden polttoprosesseissa; arvioida kierrätysperäisten bionesteiden soveltuvuutta näihin prosesseihin.

Kierrätysperäisiä bionesteitä voidaan valmistaa useista, esimerkiksi elintarvikealan, maatalouden ja metsäteollisuuden rasvapohjaisista sivu- ja jätevirroista. Tyypillisiä esimerkkejä kierrätysperäisistä raaka-aineista ovat muun muassa käytetyt paistorasvat, kalan perkuujätteet ja rasvavalmisteiden elintarvikekäyttöön soveltumattomat tuote-erät. Tällaisista rasvapitoisista materiaaleista voidaan tuottaa yksinkertaisella fysikaalisella käsittelyllä biopohjaisia polttonesteitä, joiden merkittävä taloudellinen etu on usein raaka-aineen edullinen hinta.

Raskaan teollisuuden polttoprosesseissa kriittisiä polttonesteen ominaisuuksia ovat esimerkiksi samepiste, jähmepiste ja viskositeetti, jotka vaikuttavat polttonesteen käyttäytymiseen ja pumpattavuuteen erilaisissa lämpötilaolosuhteissa. Viskositeetti sekä tiheys ja pintajännitys määrittävät polttonesteen pisaroitumista, jolla on keskeinen vaikutus palamisen laatuun ja esimerkiksi päästöjen muodostumiseen. Lämpöarvo vaikuttaa muun muassa polttonesteen kulutukseen ja palamislämpötilaan. Bionesteen säilyvyyttä, ikääntymistä ja korrosoivuutta kuvaavat esimerkiksi jodiluku ja happoluku.

Kierrätysperäisten bionesteiden käytön haasteet liittyvät tyypillisesti suureen viskositeettiin ja rajallisiin kylmäominaisuuksiin, kuten korkeaan same- ja jähmepisteeseen. Esilämmityksen ja erilaisten lisäaineiden avulla voidaan säätää bionesteen viskositeettia ja varmistaa sopiva virtaavuus myös viileissä ja kylmissä olosuhteissa.

Jos rasvapohjaisen bionesteen happoluku ja jodiluku ovat korkeat, myös polttoaineen ikääntymiseen ja korrosoivuuteen voi liittyä haasteita, jotka tulee ottaa huomioon bionesteen säilytyksessä sekä esimerkiksi laitteiston materiaalivalinnoissa ja huollossa. Korkea jodiluku ilmaisee, että bioneste hapettuu herkästi, mikä voi edelleen edistää polymeroitumista sekä sakkaumien ja tukosten muodostumista. Jos happoluku on korkea, bioneste on korrosoivaa ja sen käyttö voi lyhentää polttoainejärjestelmän komponenttien elinikää. Vesi ja muut epäpuhtaudet voivat vaikuttaa bionesteen syttymis- ja palamiskäyttäytymiseen, ja niitä saattaa olla tarpeen poistaa esimerkiksi haihduttamalla ja suodattamalla. Epäpuhtauksien pitoisuudet riippuvat merkittävästi bionesteen alkuperästä.

Kierrätysperäisen bionesteen soveltuvuutta arvioitaessa on huomioitava prosessikohtaiset vaatimukset ja käyttöolosuhteet, joiden mukaan voidaan valita sopiva polttoneste, tunnistaa sen puhtaus- ja laatukriteerit sekä säätää prosessiparametrit, kuten optimaalinen esilämmitys ja syöttöpaine. Tällöin kierrätysperäiset bionesteet voivat toimia drop-in-polttoaineina teollisuuden olemassa olevissa polttoprosesseissa ja -järjestelmissä. Polttoaineen teknisen suorituskyvyn lisäksi on syytä varmistaa, että bionesteen kokonaisympäristövaikutus, valmistuksen ja polttoprosessin päästöt mukaan lukien, on fossiilisiin polttoaineisiin verrattuna positiivinen.

Biopohjaisten sivu- ja jätevirtojen hyödyntäminen teollisuuden polttoaineena sekä edistää kiertotaloutta ja jätehierarkian toteutumista että tukee hiilestä irtautumista ja siirtymää uusiutuviin energianlähteisiin. Tämän kirjallisuuskatsauksen perusteella kierrätysperäisillä bionesteillä on mahdollista ainakin osittain korvata nykyistä fossiilisten polttoaineiden kulutusta raskaan teollisuuden polttoprosesseissa, ilman että prosesseihin on tarpeen tehdä mittavia muutoksia.

LÄHTEET

Ahmed, T., Kourmatzis, A., Pham, P. X., & Masri, A. R. (2018). Droplet evaporation modeling of electrified fatty acid methyl esters. Fuel (Guildford), 231, 244–252. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.085

Alabi, O. O., Gbadeyan, O. J., Bala, A., Ogunsiji, G. O., & Deenadayalu, N. (2024). Study of combustion characteristics of diesel-vegetable oil blends utilizing an industrial fuel burner. Fuel Communications, 18, Article 100104. https://doi.org/10.1016/j.jfueco.2023.100104

Alakangas, E., Hurskainen, M., Laatikainen-Luntama, J., & Korhonen, J. (2016). Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia. VTT Technology 258. Teknologian tutkimuskeskus VTT, Espoo.

Alsulami, R., Windell, B., Nates, S., Wang, W., Won, S. H., & Windom, B. (2020). Investigating the role of atomization on flame stability of liquid fuels in an annular spray burner. Fuel (Guildford), 265, Article 116945. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116945

Alviso, D., Zárate, C., & Duriez, T. (2021). Modeling of vegetable oils cloud point, pour point, cetane number and iodine number from their composition using genetic programming. Fuel (Guildford), 284, Article 119026. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119026

Aro, T., & Fatehi, P. (2017). Tall oil production from black liquor: Challenges and opportunities. Separation and Purification Technology, 175, 469–480. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.10.027

Awogbemi, O., Onuh, E. I., & Inambao, F. L. (2019). Comparative study of properties and fatty acid composition of some neat vegetable oils and waste cooking oils. International Journal of Low Carbon Technologies, 14(3), 417–425. https://doi.org/10.1093/ijlct/ctz038

Bakalli, M., & Selamaj, J. (2023). Physicho-chemical characteristics of sunflower oil in market. Journal of Hygienic Engineering and Design, 42, 60–64.

Barabás, I., & Todorut, I.-A. (2011). Biodiesel Quality, Standards and Properties. In Biodiesel: Quality, Emissions and By-Products. IntechOpen. https://doi.org/10.5772/2284

Belozertseva, N. E., Bogdanov, I. A., Balzhanova, A. T., & Kirgina, M. V. (2021). The choice of feedstock for the biodiesel production with optimal physicochemical and low-

temperature properties. IOP Conference Series. Materials Science and Engineering, 1019(1), Article 012062. https://doi.org/10.1088/1757-899X/1019/1/012062

Boatella Riera, J., & Codony, R. (2000). Recycled Cooking Oils: Assessment of risks for public health. European Parliament, Directorate General for Research, Directorate A, The STOA Programme. https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/etudes/join/2000/289889/DG-4-JOIN_ET(2000)289889_EN.pdf

Bruun, N., Khazraie Shoulaifar, T., Hemming, J., Willför, S., & Hupa, L. (2019a). Characterization of waste bio-oil as an alternate source of renewable fuel for marine engines. Biofuels (London), 13(1), 21–30. https://doi.org/10.1080/17597269.2019.1628481

Bruun, N., Demesa, A. G., Tesfaye, F., Hemming, J., & Hupa, L. (2019b). Factors Affecting the Corrosive Behavior of Used Cooking Oils and a Non-Edible Fish Oil That Are in Contact with Ferrous Metals. Energies (Basel), 12(24), Article 4812. https://doi.org/10.3390/en12244812

Bruun, N., Tesfaye, F., Hemming, J., Dirbeba, M. J., & Hupa, L. (2021). Effect of Storage Time on the Physicochemical Properties of Waste Fish Oils and Used Cooking Vegetable Oils. Energies (Basel), 14(1), 101. https://doi.org/10.3390/en14010101

Caldwell, J. D., Cooke, B. S., & Greer, M. K. (2011). High Performance Liquid Chromatography–Size Exclusion Chromatography for Rapid Analysis of Total Polar Compounds in Used Frying Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, *88*(11), 1669–1674. https://doi.org/10.1007/s11746-011-1845-5

Chiaramonti, D., Buffi, M., Rizzo, A. M., Lotti, G., & Prussi, M. (2016). Bio-hydrocarbons through catalytic pyrolysis of used cooking oils and fatty acids for sustainable jet and road fuel production. Biomass & Bioenergy, 95, 424–435. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.05.035

Ching-Velasquez, J., Fernández-Lafuente, R., Rodrigues, R. C., Plata, V., Rosales-Quintero, A., Torrestiana-Sánchez, B., & Tacias-Pascacio, V. G. (2020). Production and characterization of biodiesel from oil of fish waste by enzymatic catalysis. Renewable Energy, 153, 1346–1354. https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.02.100

CIMAC (The International Council on Combustion Engines) (2006). Recommendations concerning the design of heavy fuel treatment plants for diesel engines. Supersedes CIMAC Recommendation No. 9. https://www.cimac.com/cms/upload/Publication_Press/Recommendations/Recommendation_25.pdf?utm_source=chatgpt.com

Cordtz, R. F., Kjemtrup, L., Jensen, M. V., & Schramm, J. (2022). An experimental study of the effect of condensing water vapour on the cold corrosion wear of marine engine cylinder liners. Lubrication Science, 34(2), 103–111. https://doi.org/10.1002/ls.1575

Correia, L. M., Saboya, R. M. A., de Sousa Campelo, N., Cecilia, J. A., Rodríguez-Castellón, E., Cavalcante, C. L., & Vieira, R. S. (2014). Characterization of calcium oxide catalysts from natural sources and their application in the transesterification of sunflower oil. Bioresource Technology, 151, 207–213. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.10.046

Crippa, M., Guizzardi, D., Pagani, F., Banja, M., Muntean, M., Schaaf, E., Monforti-Ferrario, F., Becker, W., Quadrelli, R., Risquez Martin, A., Taghavi-Moharamli, P., Köykkä, J., Grassi, G., Rossi, S., Melo, J., Oom, D., Branco, A., San-Miguel, J., Manca, G., Pisoni, E., Vignati, E., & Pekar, F (2024). GHG emissions of all world countries. Publications Office of the European Union, Luxembourg. https://edgar.jrc.ec.europa.eu/report_2024

Dafsari, R. A., Lee, H. J., Han, J., & Lee, J. (2019). Evaluation of the atomization characteristics of aviation fuels with different viscosities using a pressure swirl atomizer. International Journal of Heat and Mass Transfer, 145, 118704-. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.118704

De Paz Carmona, H., de la Torre Alfaro, O., Brito Alayón, A., Romero Vázquez, M. A., & Macías Hernández, J. J. (2019). Co-processing of straight run gas oil with used cooking oil and animal fats. Fuel (Guildford), 254, Article 115583. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.166

Delteil, J., Vincent, S., Erriguible, A., & Subra-Paternault, P. (2011). Numerical investigations in Rayleigh breakup of round liquid jets with VOF methods. Computers & Fluids, 50(1), 10–23. https://doi.org/10.1016/j.compfluid.2011.05.010

Demirbas, A. (2003). Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. Energy Conversion and Management, 44(13), 2093–2109. https://doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00234-0

Demirbas, A. (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels. Energy Conversion and Management, 50(1), 14–34. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.09.001

Energia 2024 -taulukkopalvelu (n.d.). Tilastokeskus. Saatavissa (viitattu 24.2.2025): https://pxhopea2.stat.fi/sahkoiset_julkaisut/energia2024/start.htm

Euroopan komissio (n.d.). Ilmastonmuutoksen syyt. Saatavissa (viitattu 28.9.2025): https://climate.ec.europa.eu/climate-change/causes-climate-change_fi

Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi (2018/2001). Direktiivi uusiutuvista lähteistä peräisin olevan energian käytön edistämisestä. https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=CELEX%3A32018L2001

Fadhil, A. B., Al-Tikrity, E. T. B., & Albadree, M. A. (2017). Biodiesel production from mixed non-edible oils, castor seed oil and waste fish oil. Fuel (Guildford), 210, 721–728. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.009

Farmet (n.d.). UCO – Used Cooking Oil. Saatavissa (viitattu 12.12.2025): https://www.farmet.cz/en/uco-used-cooking-oil

Feng, S., Yuan, Z., Leitch, M., & Xu, C. C. (2014). Hydrothermal liquefaction of barks into bio-crude – Effects of species and ash content/composition. Fuel (Guildford), 116, 214–220. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.096

Fostiropoulos, S., Strotos, G., Nikolopoulos, N., & Gavaises, M. (2021). A simple model for breakup time prediction of water-heavy fuel oil emulsion droplets. International Journal of Heat and Mass Transfer, 164, Article 120581. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.120581

Füchsl, S., Huber, J., Fröhling, M., & Röder, H. (2025). Balancing the green carbon cycle — Biogenic carbon within life cycle assessment. The International Journal of Life Cycle Assessment. https://doi.org/10.1007/s11367-025-02469-0

Gad, M. S., Mahfouz, A., & Emara, A. (2021). Spray and combustion characteristics for light diesel/waste cooking oils blended with fuel additives inside an industrial boiler.

Gollakota, A. R. K., Kishore, N., & Gu, S. (2018). A review on hydrothermal liquefaction of biomass. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 81, 1378–1392. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.178

Grease Connections (2025). How Much Is Used Cooking Oil Worth? Saatavissa (viitattu 12.12.2025): https://greaseconnections.com/used-cooking-oil-prices-in-2025-how-much-is-used-cooking-oil-worth/

Hadhoum, L., Balistrou, M., Burnens, G., Loubar, K., & Tazerout, M. (2016). Hydrothermal liquefaction of oil mill wastewater for bio-oil production in subcritical conditions. *Bioresource Technology*, *218*, 9–17. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.054

Haverinen, J. (2025). Metsäbiotalouden sivuvirtojen sisältämät arvoaineet hyötykäyttöön. Biotalous. https://www.biotalous.fi/metsabiotalouden-sivuvirtojen-sisaltamat-arvoaineet-hyotykayttoon/

Hegwein gas ignition and pilot burner (n.d.). Durag Group. Saatavissa (viitattu 8.3.2025): https://www.durag.com/en/product-filter-837.htm?productID=Gasz%C3%BCnd-%20und%20Pilotbrenner%20zwangsluftbetrieben

Hegwein oil burner (n.d.). Durag Group. Saatavissa (viitattu 21.9.2025): https://www.durag.com/en/product-filter-837.htm?productID=Ölbrenner

Huang, J., & Zhao, X. (2019). Numerical simulations of atomization and evaporation in liquid jet flows. International Journal of Multiphase Flow, 119, 180–193. https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2019.07.018

Zeeco, Inc. (n.d.). Ignition Systems. Saatavissa (viitattu 8.3.2025): https://www.zeeco.com/products/ignition-systems

Imahara, H., Minami, E., & Saka, S. (2006). Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition. Fuel (Guildford), 85(12), 1666–1670. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.03.003

Innospec (2025a). Octamar™ Winterflow, Winterize your MGO. https://www.octamar.info/wp- content/themes/innospec/images/Octamar%20Winterflow%20AUG25.pdf

Innospec (2025b). Customer Technical Service, Biofuel usage guideline. https://www.octamar.info/wp- content/themes/innospec/images/Octamar%20Winterflow%20AUG25.pdf

Intergovernmental panel on climate change (IPCC) (n.d.). Frequently asked questions. Saatavissa (viitattu 12.4.2025): https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/faq/faq.html

Jaanila, K. (2022). Neste polttoöljyt. Lämmitystekniikkapäivät 2022. Saatavissa: https://www.ley.fi/wp-content/uploads/2022/05/Lammitystekniikkapaivat-2022-Jaanila.pdf

Kasvihuonekaasupäästöt Suomessa, 1990-2024 (n.d.). Tilastokeskus. Saatavissa (viitattu 23.9.2025): https://pxdata.stat.fi/PxWeb/pxweb/fi/StatFin/StatFin__khki/statfin_khki_pxt_138v.px/

Krár, M., Kovacs, S., Kallo, D., & Hancsok, J. (2010). Fuel purpose hydrotreating of sunflower oil on $CoMo/Al_2O_3$ catalyst. Bioresource Technology, 101(23), 9287–9293. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.107

Kumar, S., Kumar, M., & Handa, A. (2018). Combating hot corrosion of boiler tubes – A study. Engineering Failure Analysis, 94, 379–395. https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2018.08.004

Kuznetsov, G. V., Shlegel, N. E., Solomatin, Y., & Strizhak, P. A. (2019). Combined techniques of secondary atomization of multi-component droplets. Chemical Engineering Science, 209, 115199-. https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.115199

Lamas, D. L., Constenla, D. T., & Raab, D. (2016). Effect of degumming process on physicochemical properties of sunflower oil. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 6, 138–143. https://doi.org/10.1016/j.bcab.2016.03.007

Law, C. K. (1982). Mechanisms of droplet combustion.

Lehto, J., Oasmaa, A., Solantausta, Y., Kytö, M., & Chiaramonti, D. (2014). Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass. Applied Energy, 116, 178–190. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.11.040

Lehto, T., & Kuningas, I. (2010). Uppopaistorasvan laatu helsinkiläisissä leipomoissa ja ravintoloissa. Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen julkaisuja 14/2010. Helsingin kaupungin ympäristökeskus. https://www.hel.fi/static/ymk/julkaisut/julkaisu-14-10.pdf

Lindfors, C., Oasmaa, A., Välimäki, A., Ohra-aho, T., Punkkinen, H., Bajamundi, C., & Onarheim, K. (2019). Standard liquid fuel for industrial boilers from used wood. Biomass & Bioenergy, 127, Article 105265. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105265

Liu, Z. M., Lin, J. Y., Zheng, H. L., & Pang, Y. (2020). Effect of viscosities on the spray characteristics of pressure swirl nozzle. Journal of Applied Fluid Mechanics, 13(3), 861–870. https://doi.org/10.29252/JAFM.13.03.30010

Mahfouz, A., Moneib, H. A., El-fatih, A., El-Sherif, A. F., Ayoub, H. S., & Emara, A. (2020). Comparative study among waste cooking oil blends flame spectroscopy as an alternative fuel through using an industrial burner. Renewable Energy, 159, 893–907. https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.06.041

Menegazzo, M. L., Franco Lucas, B., Boarin Alcade, L., Petenucci, M. E., & Graciano Fonseca, G. (2015). Production of biodiesel via methyl and ethyl routes from Nile tilapia and hybrid Sorubim crude oils. Journal of Environmental Chemical Engineering, 3(1), 150–154. https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.12.011

Mikami, M., Yamamoto, K., Moriue, O., & Kojima, N. (2005). Combustion of partially premixed spray jets. Proceedings of the Combustion Institute, 30(2), 2021–2028. https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.034

Motiva (2023). Sähköistämällä energiatehokkuutta teollisuudessa. https://www.motiva.fi/files/22074/Sahkoistamalla_energiatehokkuutta_teollisuudessa_kirjallisuusselvitys_2024.pdf

Neste (n.d.). Tuote- ja käyttöturvallisuustiedotteet. https://www.neste.fi/tuote

Oilon Group Oy (n.d.). Duoblock-polttimet neste- ja kaasupolttoaineille. Saatavissa (viitattu 7.3.2025): https://oilon.com/wp-content/uploads/2021/06/Oilon_Duoblock_Burners_for_Liquid_and_Gaseous_Fuels_FI.pdf

Park, H. Y., Han, K., Yu, G. S., Jang, J., Park, S., Kim, H. H., Min, K., & Kim, J.-K. (2020a). Properties of bioliquids and their impacts on combustion and boiler operation. Energy (Oxford), 193, Article 116782. https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116782

Park, H. Y., Han, K., Kim, H. H., Park, S., Jang, J., Yu, G. S., & Ko, J. H. (2020b). Comparisons of combustion characteristics between bioliquid and heavy fuel oil combustion in a 0.7 MWth pilot furnace and a 75 MWe utility boiler. Energy (Oxford), 192, Article 116557. https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116557

Park, J.-K., Park, S., Kim, M., Ryu, C., Baek, S. H., Kim, Y. J., Kim, H. H., & Park, H. Y. (2015). CFD analysis of combustion characteristics for fuel switching to bioliquid in oil-fired power plant. Fuel (Guildford), 159, 324–333. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.079

Patel, U., & Sahu, S. (2019). Effect of air turbulence and fuel composition on bi-component droplet evaporation. International Journal of Heat and Mass Transfer, 141, 757–768. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.06.067

Paul, A. K., Borugadda, V. B., Reshad, A. S., Bhalerao, M. S., Tiwari, P., & Goud, V. V. (2021). Comparative study of physicochemical and rheological property of waste cooking oil, castor oil, rubber seed oil, their methyl esters and blends with mineral diesel fuel. Materials Science for Energy Technologies, 4, 148–155. https://doi.org/10.1016/j.mset.2021.03.004

Phan, A. N., & Phan, T. M. (2008). Biodiesel production from waste cooking oils. Fuel (Guildford), 87(17), 3490–3496. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.07.008

Pohjakallio, M. (2014). Mäntyöljy on biopohjaisten tuotteiden aarreaitta. Biotalous. Saatavissa (viitattu 18.12.2025): https://www.biotalous.fi/mantyoljy-on-biopohjaisten-tuotteiden-aarreaitta/

Preto, F., Zhang, F., & Wang, J. (2008). A study on using fish oil as an alternative fuel for conventional combustors. Fuel (Guildford), 87(10–11), 2258–2268. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.10.025

Raghavan, V. (2016). Combustion Technology: Essentials of Flames and Burners. John Wiley & Sons, Incorporated, New York. 242 p.

Saifuddin, N., Raziah, A. Z., & Farah, H. N. (2009). Production of Biodiesel from High Acid Value Waste Cooking Oil Using an Optimized Lipase Enzyme/Acid-Catalyzed Hybrid Process. E-Journal of Chemistry, 6(S1), S485–S495. https://doi.org/10.1155/2009/801756

San José Alonso, J. F., Romero-Ávila, C., San José Hernández, L. M., & Awf, A.-K. (2012). Characterising biofuels and selecting the most appropriate burner for their combustion. Fuel Processing Technology, 103, 39–44. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.07.023

Sanz-Tejedor, M. A., Arroyo, Y., & San José, J. (2016). Influence of Degree of Unsaturation on Combustion Efficiency and Flue Gas Emissions of Burning Five Refined Vegetable Oils in an Emulsion Burner. Energy & Fuels, 30(9), 7357–7366. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01183

Sazhin, S. (2014). Droplets and Sprays (1st ed. 2014.). Springer London. https://doi.org/10.1007/978-1-4471-6386-2

SEI, Climate Analytics, & IISD (2025). The Production Gap Report 2025. Stockholm Environment Institute, Climate Analytics, and International Institute for Sustainable Development. http://productiongap.org/2025report

Seljak, T., Buffi, M., Valera-Medina, A., Chong, C. T., Chiaramonti, D., & Katrašnik, T. (2020). Bioliquids and their use in power generation – A technology review. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 129, 109930-. https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109930

SFS 5968 (2009). Kevyt polttoöljy. Vaatimukset ja testimenetelmät. Suomen standardisoimisliitto, Helsinki.

SFS-EN 14214 (2013). Liquid petroleum products. Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications. Requirements and test methods. Suomen standardisoimisliitto, Helsinki.

SFS-EN 590:2025 (2025). Automotive fuels. Diesel. Requirements and test methods. SFS Suomen Standardit, Helsinki.

Shah, P. R., & Ganesh, A. (2018). Study the influence of pre-heating on atomization of straight vegetable oil through Ohnesorge number and Sauter mean diameter. Journal of the Energy Institute, 91(6), 828–834. https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.10.006

Sharma, P., Usman, M., Salama, E.-S., Redina, M., Thakur, N., & Li, X. (2021). Evaluation of various waste cooking oils for biodiesel production: A comprehensive analysis of feedstock. Waste Management (Elmsford), 136, 219–229. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.10.022

Shaughnessy, E. J., Katz, I. M., & Schaffer, J. P. (2005). Introduction to fluid mechanics. Oxford University Press.

Teboil (2018). Raskas Polttoöljy 180 (tuontilaatu). Tuotetiedote. https://a.storyblok.com/f/309528/x/39b3d091d5/hfo-180-ls_fi.pdf

Toop, G., Alberici, S., Spoettle, M., van Steen, H. (2013). Trends in the UCO market. Ecofys. https://assets.publishing.service.gov.uk/media/5a74ebade5274a3cb286840c/ecofys-trends-in-the-uco-market-v1.2.pdf

Torres-García, M., García-Martín, J. F., Jiménez-Espadafor Aguilar, F. J., Barbin, D. F., & Álvarez-Mateos, P. (2020). Vegetable oils as renewable fuels for power plants based on low and medium speed diesel engines. Journal of the Energy Institute, 93(3), 953–961. https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.08.006

Totten, George E. Shah, Rajesh J. Forester, David R. (2019). Fuels and Lubricants Handbook - Technology, Properties, Performance, and Testing (2nd Edition): (MNL 37-2nd-EB). ASTM International.

Trabold, T., & Babbitt, C. W. (2018). Sustainable food waste-to-energy systems. Elsevier Science & Technology.

Van Mead, N. (2023). The ABC of UCOs – what are used cooking oils and how can they be used in a more circular economy? Neste. Päivitetty 30.10.2024. Saatavissa (viitattu 6.7.2025): https://www.neste.com/news-and-insights/innovation/used-cooking-oils

Wang, Z., Yuan, B., Huang, Y., Cao, J., Wang, Y., & Cheng, X. (2022). Progress in experimental investigations on evaporation characteristics of a fuel droplet. Fuel Processing Technology, 231, 107243-. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107243

Wiggers, V. R., Wisniewski, A., Madureira, L. A. S., Barros, A. A. C., & Meier, H. F. (2009). Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Continuous production in a pilot plant. Fuel (Guildford), 88(11), 2135–2141. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.006

Williams, A. (2022). Industrial Energy Systems Handbook (First edition.). River Publishers.

Xi, X., Liu, H., Cai, C., Jia, M., & Ma, X. (2021). Analytical and experimental study on boiling vaporization and multi-mode breakup of binary fuel droplet. International Journal of Heat and Mass Transfer, 165, 120620-. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.120620

Xu, H., Li, Y., Li, Z., Song, Y., Zhang, Y., & Song, H. (2022). Methane-assisted waste cooking oil conversion for renewable fuel production. Fuel (Guildford), 311, Article 122613. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122613

Yang, J., Niu, H., Corscadden, K., He, Q., & Zhou, N. (2022). MW-assisted hydrothermal liquefaction of spent coffee grounds. Canadian Journal of Chemical Engineering, 100(8), 1729–1738. https://doi.org/10.1002/cjce.24270

Ympäristöministeriö (n.d.). Jätteet. Saatavissa (viitattu 23.9.2025): https://ym.fi/jatteet

Yu, C., Ma, L., Xu, X., & Luo, J. (2023). “Phase Diagram” of Surface Temperature Distribution of Sessile Droplets and the Effects of Evaporative Cooling. Journal of Bionics Engineering, 20(3), 1132–1140. https://doi.org/10.1007/s42235-022-00324-8

Zhang, J., Wang, Y., Muldoon, V. L., & Deng, S. (2022). Crude glycerol and glycerol as fuels and fuel additives in combustion applications. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 159, 112206-. https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112206

Zhang, Y., Huang, R., Wang, Z., Xu, S., Huang, S., & Ma, Y. (2017). Experimental study on puffing characteristics of biodiesel-butanol droplet. Fuel (Guildford), 191, 454–462. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.103

Zhang, W., Ji, H., Song, Y., Ma, S., Xiong, W., Chen, C., Chen, B., & Zhang, X. (2020). Green preparation of branched biolubricant by chemically modifying waste cooking oil with lipase and ionic liquid. Journal of Cleaner Production, 274, Article 122918. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122918