



Nopea ja tarkka biopoltto- aineiden kosteuden määrittäminen käyttämällä magneettisen resonanssin mittaukseen perustuvaa laitetta

Timo Järvinen



Nopea ja tarkka biopoltto- aineiden kosteuden määrittäminen käyttäen magneettisen resonanssin mittaukseen perustuvaa laitetta

Timo Järvinen



ISBN 978-951-38-7977-8 (URL: <http://www.vtt.fi/publications/index.jsp>)

VTT Technology 90

ISSN-L 2242-1211

ISSN 2242-122X (verkkojulkaisu)

Copyright © VTT 2013

JULKAISIJA – UTGIVARE – PUBLISHER

VTT

PL 1000 (Tekniikantie 4 A, Espoo)

02044 VTT

Puh. 020 722 111, faksi 020 722 7001

VTT

PB 1000 (Teknikvägen 4 A, Esbo)

FI-02044 VTT

Tfn +358 20 722 111, telefax +358 20 722 7001

VTT Technical Research Centre of Finland

P.O. Box 1000 (Tekniikantie 4 A, Espoo)

FI-02044 VTT, Finland

Tel. +358 20 722 111, fax + 358 20 722 7001

Nopea ja tarkka biopolttoaineiden kosteuden määrittäminen käyttäen magneettisen resonanssin mittaukseen perustuvaa laitetta

Rapid and accurate biofuel moisture content gauging using magnetic resonance measurement technology. **Timo Järvinen**. Espoo 2013. VTT Technology 90. 60 s.

Tiivistelmä

Biomassaa käytetään paljon polttoaineena, ja sen käyttö kasvaa energialähteenä sekä raaka-aineena nestemäisten biopolttoaineiden valmistuksessa. Kaikki nämä prosessit hyötyvät, jos biomassan kosteus tunnetaan etukäteen kaikissa oloissa. Biopolttoaineiden kauppa perustuu yhä enemmän polttoaineen energiasisältöön, mikä lisää nopean ja tarkan kosteuspitoisuuden määrittämisen tarvetta. Viime vuosina on EU-tasolla toteutettu myös laaja biopolttoaineiden standardointi, joka korostaa laadunhallinnan ja laatutietojen tärkeyttä hankinta- ja toimitusketjussa. Periaatteessa kosteuspitoisuutta voidaan mitata monella instrumentaalimenetelmällä. Tyypillisiä tekniikoita ovat mm. infrapuna (ir, nir), radiotaajuus (rf), mikroaalto, radiometriset, sähköjohtavuuteen ja kapasitanssiin perustuvat laitteet. Myös magneettista resonanssia (MR) ja termisten neutronien absorptiota on käytetty. MR-menetelmän periaatteet on tunnettu ja tekniikkaa on käytetty jo 1950-luvulta lähtien. Siitä on tullut paljon käytetty instrumentaalianalyysimenetelmä kemiassa. Se on myös tunnettu tarkkana menetelmänä, joka soveltuu erilaisten yhdisteiden analyysiin ja erityisesti vetyä sisältävien aineiden tutkimiseen. Nykyisin MR-tekniikkaa käytetään spektroskopiassa ja rakenneanalyyseissä. MR-tekniikan hyödyntäminen on laajentunut lääketieteelliseen diagnostiikkaan magneettikuvausmenetelmänä (MRI). Jo kauan on pyritty kehittämään pienempiä MR-mittareita. Vaisala Oyj toteutti muutama vuosi sitten tällaisen laitteen. VTT on käyttänyt Vaisala Oyj:n kehittämää MR-prototyypilaitetta noin vuoden ajan vuonna 2011 eri biopolttoaineiden kosteuden mittauksessa. Ensimmäinen vaihe VTT:llä oli määrittää laitteen tarkkuus kosteusmittauksessa verrattuna standardissa (SFS-EN 14774) kuvattuun uunikuivausmenetelmään. Nämä testit osoittivat, että prototyypin tarkkuus oli verrattavissa standardin mukaiseen kosteuspitoisuuden määrittämiseen. MR-mittaus oli myös tarkempi kuin muut vastaavatyypiset samalla tavalla käytettävät instrumentaalilaitteet, joita VTT:llä oli ollut käytössä. Prototyyppi oli lisäksi luotettava ja helposti kalibroitu. Suurin haaste MR-prototyypin käytössä oli mittausastian koko. Siksi astiaan pystyttiin panemaan tyypillistä biopolttoainetta keskimäärin noin puolet siitä, mitä uunikuivaukseen perustuvassa näytteenotostandardissa (SFS-EN 14774) edellytetään näytemassaksi. Sen vuoksi VTT:n mittauksissa kosteus määritettiin MR-laitteella aina kahdesta samasta näytteestä otetusta osanäytteestä. Laskelmissa ja vertailuissa käytettiin kahden mittauksen keskiarvoa. Jo Vaisalassa prototyypillä testattiin kaksi kertaa suurempaa näytestä, jonka Metso Automaatio on ottanut käyttöön kaupallisissa laitteissa.

Asiasanat

moisture gauging, MR moisture device, biofuel moisture instrumental measurement

Rapid and accurate biofuel moisture content gauging using magnetic resonance measurement technology

Nopea ja tarkka biopolttoaineiden kosteuden määrittäminen käyttäen magneettisen resonanssin mittaukseen perustuvaa laitetta. **Timo Järvinen**. Espoo 2013. VTT Technology 90. 60 p.

Abstract

Biomass is extensively utilised in energy production and as a raw material, such as for the production of liquid biofuels. All those processes will benefit if the moisture content of bio material is known in advance as accurately as possible under transient circumstances. Biofuel trade is increasingly based on the calorific value of fuels. In the first step, this also increases the need for rapid and accurate moisture content determination. During the last few years, large biofuel standardisation has been implemented, emphasising biofuel quality control at all stages of the utilisation chain. In principle, the moisture instrumental measurement can be utilised by many technologies and procedures. Typical techniques are infrared, radiofrequency, micro-wave, radiometric, electrical conductivity, capacitance, and impedance. Nuclear magnetic resonance (MR) and thermal neutron absorption are also applied. The MR measurement principle has been known and utilised already since the early 1950s. It has become the basic instrumental analysis tool in chemistry. It is also well-known as a very accurate method for analysing most compounds, especially substances containing hydrogen. The utilisation of MR metering is expanded extensively to medical diagnostics as a form of magnetic resonance imaging (MRI). Because of the precision of the MR principle, there have for a long time been efforts to apply it in new and different areas, and to make more user-friendly, smaller, and even portable devices. Such a device was designed by Vaisala a few years ago. VTT has utilised Vaisala's MR prototype for approximately one year for moisture content measurement of different biofuels. The first step in the use of an MR device for moisture determination was the definition of its measurement accuracy compared to the standard method (EN 14774). Those tests proved that the absolute precision seems to be comparable to the standard moisture content measurement method. It was also found out that the MR gauge was the most precise device utilised in the same way, when compared to other alternatives. The gauge was also reliable and easily calibrated. The biggest challenge in using the MR prototype gauge was caused by the volume of sample pots. The average mass of biofuel samples reached about half of the mass presupposed by standard EN 14774 for oven drying. Therefore, at VTT, two separate parallel samples were applied for MR gauging, and the average result was utilised in comparisons and calculations. Already, Vaisala tested the prototype, applying approximately a sample pot twice as big as that used in the prototype, and Metso Automation has recently realised this improvement.

Keywords moisture gauging, MR moisture device, biofuel moisture instrumental measurement

Alkusanat

Metso Automaatio tilasi VTT:ltä vuoden 2012 lopulla hankkeen, joka käsittää kuvauksen VTT:n tutkijoiden kokemuksista magneettiresonanssimittaukseen (MR) perustuvan prototyypilaitteen käytöstä biopolttoaineiden kosteusmittauksessa. Taustana projektille oli, että Vaisala Oyj oli kehittänyt MR-menetelmään perustuvan prototyypimittarin, jonka Vaisala antoi VTT:n käyttöön. VTT:ssä laitetta käytettiin kansallisessa hankkeessa, jossa pyrittiin soveltamaan uutta biopolttoaineiden näytteenottostandardia (SFS-EN 14778) Suomen ja yleensä Pohjoismaiden oloihin. VTT:llä etsittiin tuon hankkeen käynnistysvaiheessa riittävän nopeaa ja tarkkaa instrumentaalilaitetta, jolla voidaan nopeasti mitata hyvin suuren näytemäärän kosteuspitoisuus. Samanaikaisesti Vaisala ja Metso kävivät neuvotteluja teknologian myynnistä Metso Automaatiolle.

VTT:llä MR-prototyyppiä käytettiin noin vuoden ajan vuonna 2011. MR-laitteella mitattuja polttoaineita olivat ennen kaikkea erityyppiset metsäpolttoaineet, kuten hakkuutähde-, kokopuu- ja runkopuuhake sekä kantomurske, mutta lisäksi mitattiin ruokohelpinäytteitä ja pilkepaloja. Mittaukset teki suurimmaksi osaksi VTT:n CEN-sovellus-projektiryhmä: Timo Järvinen, Antti Heikkinen ja Pilvi Järvinen.

Hankkeen johtoryhmä koostui Metso Automaation edustajista: tuotepäällikkö Lasse Kauppinen, kaupallinen johtaja Arvo Rahikkala, johtaja Päivi Tikkakoski sekä mittaustekniikan asiantuntija Mikko Haapalainen, ja VTT:n edustajista: Timo Järvinen, Antti Heikkinen ja Kari Hillebrand.

Timo Järvinen on laatinut tämän julkaisun vuoden 2013 alkupuolella.

VTT:n projektiryhmän puolesta kiitämme Metso Automaatiota projektin tilauksesta ja myös Vaisalaa ainutlaatuisen prototyypimittarin luovuttamisesta VTT:n käyttöön. Vaisalassa haluamme kiittää erityisesti Veli-Pekka Viitasta avusta ja neuvoista.

Jyväskylä 10.4.2013

Projektiryhmä

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	3
Abstract	4
Alkusanat.....	5
1. Johdanto	9
2. Instrumentaalitekniikan merkitys ja jatkonäkymät polttoaineiden kosteuden mittauksessa.....	11
2.1 Näytteenotto- ja näytekäsittelystandardit (SFS-EN 14778 ja 14780) ...	11
2.1.1 Näytteenottostandardi SFS-EN 14778	12
2.1.2 Näytekäsittelystandardi SFS-EN 14780.....	17
2.2 Nopean ja tarkan kosteuspitoisuuden mittaamenetelmän tarve.....	17
3. Biopolttoaineiden ja -massojen kosteuspitoisuuden instrumentaalimittaukset	19
3.1 Optiset menetelmät kosteuden määrittämisessä	19
3.2 Mikroaaltomenetelmät biopolttoaineiden kosteusmittauksessa	21
3.3 Radiometrinen kosteuden mittaaminen	22
3.4 Sähkökentän ominaisuuksien muutoksiin perustuvat kosteuden mittaamenetelmät	24
4. Magneettisen resonanssimittauksen (MR) perusteet	26
5. MR-tekniikan sovellukset tieteessä ja tekniikassa.....	28
6. MR-mittauksen soveltaminen kosteuspitoisuuden mittauksessa.....	30
7. Kenttäkelppoiset MR-mittarit biopolttoaineiden ja -massojen kosteuden määrittämisessä	32
8. Standardin (SFS-EN 14774) mukainen biopolttoaineiden kosteuden määrittäminen.....	35
9. Standardimäärittäminen ja MR-mittauksen vertailu.....	37

10. Näytekäsittelyn (näytteen jakamisen) vaikutus MR-mittauksen tarkkuuteen	42
11. MR-mittauksen käyttö VTT:ssä biopolttoaineiden kosteuden määrittämisessä	45
12. MR-mittauksen käytettävyys, edut ja rajoitteet VTT:n kokemuksen perusteella.....	49
13. MR-mittauksen jatkokehittäminen	53
14. Johtopäätökset	56
15. Yhteenveto	58
Lähteet.....	60

1. Johdanto

Biomassan, kuten metsähakkeen ja agrobiomassan, energiakäytössä ja muussa raaka-ainekäytössä, esim. nestemäisten biopolttoaineiden valmistuksessa, etukäteen prosessin ohjaukseen saatu kosteustieto nostaa hyötysuhdetta ja käytettävyyttä. Toisaalta hakkeen kosteustietoa tarvitaan useimpien puunjalostusprosessien säädössä. Tyypillisesti esimerkiksi kemiallisessa massanvalmistuksessa hakkeen kosteustiedon avulla saatua tietoa puun kuiva-ainemäärästä voidaan hyödyntää tarkempaan keittokemikaalien annostukseen. Mekaanisen massan valmistuksessa kosteustieto kertoo tarkemmin raaka-aineen laadusta prosessoinnin kannalta. Perusongelma näissä tapauksissa on sama: saada mahdollisimman tarkka ja nopea etukäteistieto hakkeen kosteuspitoisuudesta.

Energia-alueella hakkeen tai muun biopolttoaineen kosteustietoa tarvitaan polttoainetoimittaja/käyttäjäraajapinnassa polttoaineen arvon määrittämiseen erityisesti energiasisältöpohjaisessa polttoainekaupassa. Polttoaineen energiasisällön määrittämiseen perustuva kauppa on käytännössä vallitseva kaikissa Pohjoismaissa ja yleistymässä myös muualla Euroopassa. Tässäkin tapauksessa polttoaineen kosteuspitoisuus tulisi määrittää mahdollisimman tarkasti ja nopeasti polttoaineen luovutuksen yhteydessä vastaanottoasemassa.

Biomassan kosteusmittaus instrumentaalimenetelmillä on ollut vaikeampaa kuin muilla materiaaleilla, koska kosteus (vesimolekyylit) on huokoisessa materiaalissa kuitujen ja solukkorakenteiden ja solujen sisällä. Lisäksi kosteus on epätasaisesti jakautunut materiaalin pinnan ja sisäosien välillä. Siksi käytetyin menetelmä on ollut kaikkialla maailmassa ja EU-alueellakin standardoitu määrittäminen (EN 14774), jossa kosteusnäyte kuivataan lämpökaapissa (105 ± 2 °C) vakio painoon, joka kestää 12–24 h riippuen näytteestä ja lämpökaapista.

Biomassan ja erityisesti biopolttoaineiden epähomogeenisuuden takia näytteenotto on myös ratkaiseva tekijä, kun halutaan saada selville jonkin tietyn polttoaine- tai raaka-aine-erän keskimääräinen kosteuspitoisuus. Siksi näytteenoton edustavuuteen täytyy kiinnittää erityistä huomiota. On arvioitu, että tarkkuudesta n. 80 % tai enemmän riippuu näytteenoton edustavuudesta kuin näytekäsittelystä ja itse kosteusmäärittämisestä. Siksi myös EU-tasolla on laajan biopolttoainestandardoinnin yhteydessä otettu käyttöön uusi näytteenotto- ja näytekäsittelystandardi (SFS-EN 14780 Kiinteät biopolttoaineet. Näytteen esikäsittely ja SFS-EN 14778

Kiinteät biopolttoaineet. Näytteenotto). VTT on intensiivisesti osallistunut tähän standardointityöhön EU:ssa ja myös ISO-tasolla.

Kosteuden instrumentaalimittauksen voidaan käyttää hyvin monenlaisia menetelmiä, esimerkiksi laajaa aluetta sähkömagneettista spektriä (gamma, röntgen, ir, rf, mikroaalto), sähkökentän ominaisuuksien muutoksen mittaukseen perustuvia menetelmiä, kuten kapasitiivista ja jopa impedanssispektrin mittausta sekä ydinmagneettista resonanssia (NMR) ja neutroni(absorptio)menetelmää. Kaikkia näitä menetelmiä on tutkittu tai kokeiltu VTT:n toimesta 10–15 viime vuoden aikana. Tuloksena on saatu, että suhteellisen tarkkoja tuloksia saadaan monellakin menetelmällä tasalaatuisesta materiaalista, kuten selluhake, mutta esimerkiksi metsähakkeitten kosteuden mittaus on ollut haastavaa. Tietysti on olemassa tarkkoja mittausrakenteita, kuten NMR-mittaukseen perustuvia laboratoriolaitteita, mutta kynnyksenä on ollut, miten näistä laitteista tehdään käytännöllisempiä ja kevyempiä mittareita, joita voidaan soveltaa voimalaitoksilla, tehtaissa tai jopa kentällä.

Tässä julkaisussa ydinmagneettisesta resonanssista on käytetty lyhennettä MR (magneettinen resonanssi). Lyhenne on tällöin analoginen lääketieteellisessä diagnostiikassa magneettikuvauksesta käytetyn lyhenteen MRI (magnetic resonance imaging) kanssa.

2. Instrumentaalitekniikan merkitys ja jatkonäkymät polttoaineiden kosteuden mittauksessa

Nopeiden ja tarkkojen biopolttoaineiden kosteuden mittalaitteiden kehittämisen tarve on ilmeinen voimalaitoksissa ja tehtaissa. Biopolttoaineiden käyttö on kasvanut ja suunniteltu kasvavan jo EU-päätösten takia. Niiden mukaan uusiutuvien energialähteiden osuus pitäisi nousta 20 %:iin kokonaisenergiasta vuoteen 2020 mennessä. Kullakin jäsenvaltiolla on kansalliset tavoitteet, ja esimerkiksi Suomessa 38 % ja Ruotsissa 49 % primäärienergian kulutuksesta pitää kattaa uusiutuvilla lähteillä em. vuoteen mennessä. Nykyisin kummassakin maassa metsäteollisuuden sivutuotteet (i.e. sahasivutuotteet ja mustalipeä) muodostavat merkittävän osan uusiutuvista energialähteistä, mutta merkittävä osa tulee olemaan hakkuutähteet, kannot, pieniläpimittainen ranka ja muu puuaines, jota perinteinen metsäteollisuus ei hyödynnä. Metsähakkeen osalta tavoite Suomen osalta on 25 TWh (13,5 Mm³) vuoteen 2020. Nousevat toimitusmäärät ja lajikkeiden lukumäärät merkitsevät voimakkaasti kasvavaa puupolttoaineen hankintaa, joka lisää laadun valvonnan ja hallinnan tarvetta merkittävästi. Tämä merkitsee kaikilla tasoilla myös mekaanisen ja automaattisen näytteenoton kehittämistä sekä nopeaa ja tarkkaa polttoaineiden laatuominaisuuksien määrittystä, jossa kosteuspitoisuus on tärkeimpiä yksittäisiä mitattavia ominaisuuksia. Yhä pienemmissä yksiköissä siirrytään myös energiapohjaiseen polttoainekauppaan, joka automaattisesti merkitsee vähintään kuormien kosteuden määrittystä.

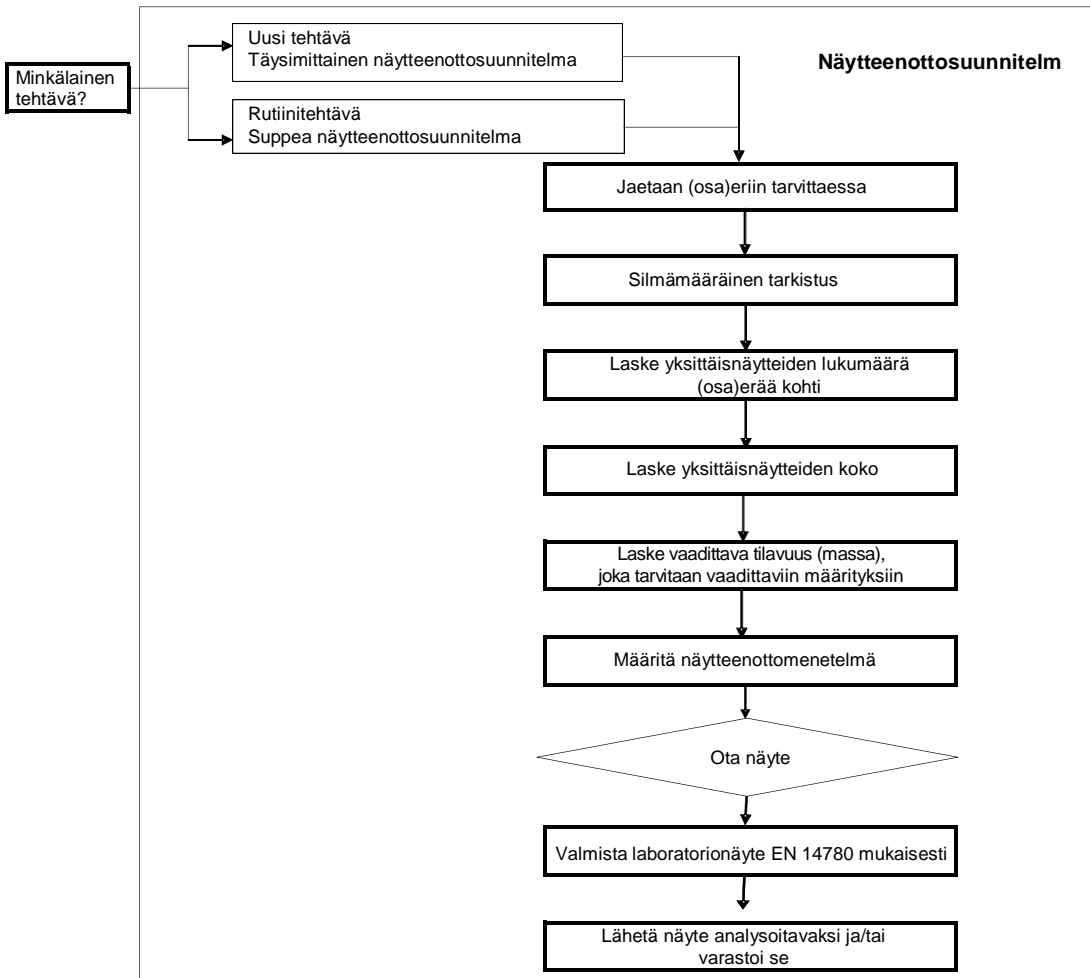
2.1 Näytteenotto- ja näytekäsittelystandardit (SFS-EN 14778 ja 14780)

Euroopan yhteisön komissio on antanut Euroopan standardointikomitealle tehtäväksi laatia biopolttoaineita koskevat standardit. Standardointi nähdään keinona kehittää biopolttainemarkkinoita sekä EU-maiden välistä kauppaa. Kun näytteenotto- ja testausstandardeja kehitetään yhdessä laadunvarmistusohjeiden kanssa, niin yksikäsitteisyys auttaa markkinoilla kaikkien osapuolien toimijoita. Biopolttainekaupan kasvu auttaa saavuttamaan EU:n asettamat ilmasto- ja sosiaa-

liset tavoitteet. Lisäksi kaupan kasvun luoma lisääntyvä kilpailu pitää biopolttoaineiden hinnat järkevällä tasolla. Laadunvarmistusohjeiden laatiminen on nähty tärkeänä elementtinä tavoitteiden toteuttamisessa. Tämä johtuu siitä, että tunnettu polttoaineen laatu on yhä tärkeämpi tekijä, joka vaikuttaa ilmastotavoitteisiin sekä tavoitteisiin, joissa pyritään kestävään biopolttoaineiden hyödyntämiseen. Euroopan standardointikomiteassa työryhmä CEN/TC 335/WG3 on toteuttanut näytteenotto- ja näyttekäsittelystandardit.

2.1.1 Näytteenottostandardi SFS-EN 14778

Kiinteiden biopolttoaineiden näytteenottostandardi kuvaa näytteenottosuunnitelmi- en laadinnan (kuva 1), sertifiointin sekä varsinaisen näytteenoton. Näytteenotto voi tapahtua paikalla, jossa biopolttoaine syntyy (kasvaa), tuotantolaitoksessa, toimituksessa ja vastaanotossa (i.e. kuormista) tai varastossa. Se kuvaa käsi- ja mekaanisen näytteenoton. Menetelmiä, joita standardi kuvaa, voidaan käyttää kun näytteistä määritetään esimerkiksi kosteus- ja tuhkapitoisuutta, lämpöarvoa, tiheyttä, mekaanista lujuutta, partikkelikokajakautumaa, tuhkan sulamisominaisuuksia tai kemiallista koostumusta. Tärkeintä näytteenotossa on saada koko erää koskeva edustava näyte. Periaatteessa erän tai osanerän jokaisella partikkelilla pitää olla sama todennäköisyys joutua näytteeseen, ja siksi tarvitaan myös suunnittelua. Standardissa on myös ohjeita näytteenottovälineistä siitä, ja miten tarvittava näytelukumäärä lasketaan.



Kuva 1. Menettely näytteenotossa.

Standardissa on tarkasti esitetty, miten yksittäisnäytteiden lukumäärä lasketaan perustuen näytteenoton tarkkuuteen (P_L). Yksittäisnäyte on näyteosa, joka saadaan näytteenottolaitteen kertatoiminnalla. P_L on haluttu näytteenoton kokonais-tarkkuus, joka sisältää näytteenoton, näytekäsittelyn ja ominaisuuden mittauksen virheet 95 %:n luottamustasolla. Tarkkuudelle on standardissa annettu eri polttoaineita ja ominaisuuksia koskevia suosituksia i.e. kosteuspitoisuuden osalta. Nämä suositukset ovat osoittautuneet esimerkiksi kosteuden osalta olevan suomalaisille metsäpolttoaineille liian tiukkoja. Suosituksia voidaan myöhemmissä standardin päivityksissä muuttaa tärkäläisiin oloihin sopivammiksi. Kuva 2 esittää näytteenottoa haketuksen jälkeiseltä kasalta Rovaniemellä talvella 2011.



Kuva 2. Näytteenottoa hakkuutähdehakkeesta.

Standardissa yksittäisnäytelukumäärät esitetään laskettavaksi yhtälön 1 mukaisesti. Ennen laskemista kannattaa määrittää ns. osaerien lukumäärä (N_{SL}), johon varsinainen näytteenotto kohdistuu. Näytteenotto voidaan suorittaa toimituserälle kokonaisuudessaan, jolloin tuloksena on yksi näyte, tai jakaa se useampaan osaan, jolloin tuloksena on kustakin osasta mahdollinen näyte. Käsin otetussa näytteenottotapauksessa voidaan näytteenotto suorittaa kokonaisuudessaan vain, jos erä on enintään 2 500 tonnia tai kunkin osa-erän sarjat ovat enintään 2 500 tonnia. Esimerkiksi polttoaine on lähetetty tai toimitettu pitkän ajan kuluessa, laiva-kuorma, junakuorma vaunulasti tai polttoaine on tuotettu tietyn ajanjakson aikana, esimerkiksi työvuoron aikana. Tällainen jako useisiin osiin voi olla tarpeen, jotta

- a) saavutetaan vaadittava tarkkuus
- b) säilytetään näytteen muuttumattomuus, esim. vältetään poikkeamia, jotka voivat aiheutua seisottamisesta aiheutuneesta kosteuden häviämisestä tai biologisen aktiivisuuden aiheuttamasta lämpöarvon muuttumisesta
- c) luodaan käytännöt erien pitkänajan näytteenotolle, esim. työvuoropohjaisesti
- d) pidetään näytemassat käytännössä hallittavissa käsittelylaitteiden rajoitteet huomioiden
- e) erotetaan polttoaineseoksen eri lajikkeet esim. yhden erän erilaiset biopolttoaineet.

Suomessa osaerä määritellään rekkakuormaksi tai vetoauton, rekan tai traktorin perävaunukuormaksi.

$$n_{\min} = \frac{4V_I}{N_{SL} P_L^2 - 4V_{PT}}$$

Kaava 1. Yksittäisnäytteiden lukumäärän laskeminen,

jossa

n_{\min} = yksittäisnäytteiden (minimi)lukumäärä osaerää kohti, tai erää kohti, mikäli erää ei ole jaettu osaeriksi ($N = 1$)

N_{SL} = erässä olevien osaerien lukumäärä silloin, kun erää ei ole jaettu $N_{SL} = 1$,

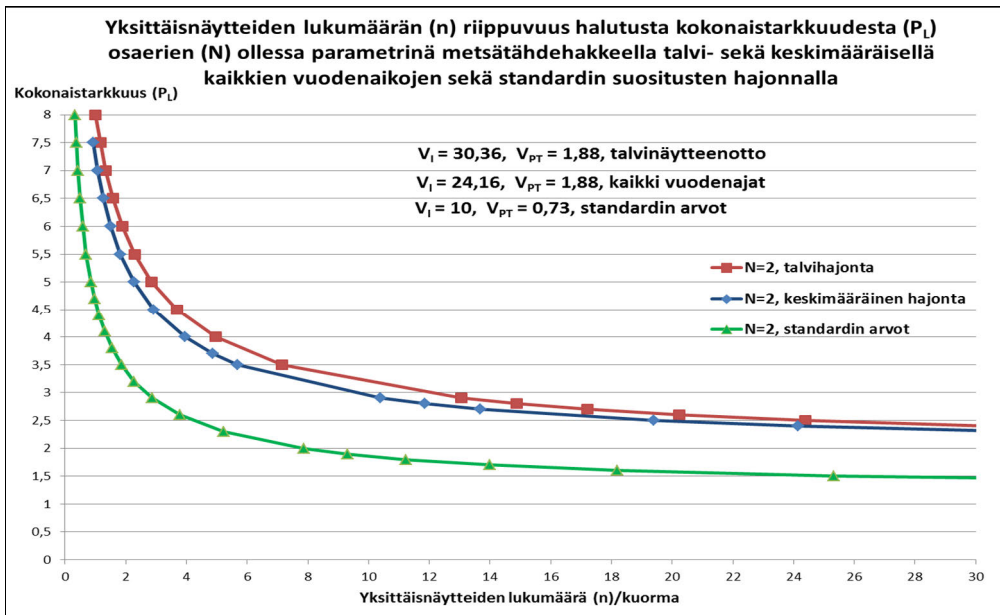
V_I = yksittäisnäytteen primäärinen varianssi

P_L = näytteenoton, näytteen esikäsittelyn ja analysoinnin kokonaistarkkuus koko biopolttoaineen erälle 95 %:n luotettavuustasolla

V_{PT} = esikäsittelyn ja analysoinnin varianssi.

Yhtälö 1 voidaan esittää myös havainnollisemmin graafisesti. Kuva 3 esittää tilannetta hakkuutähdehakkeella, kun laskennassa on käytetty myös Suomen oloissa realistisempia varianssiarvoja, jotka riippuvat myös vuodenajasta.

2. Instrumentaalitekniiikan merkitys ja jatkonäkymät polttoaineiden kosteuden mittaauksessa



Kuva 3. Yksittäisnäytelukumäärän laskenta hakkuutähdehakkeella kosteuspitouuden osalta.

Taulukossa 1 on esitetty Suomen oloihin realistisemmilla kokonaistarkkuuden arvoilla suositellut yksittäisnäytelukumäärät toimituserän (kuormalukumäärän) kasvaessa.

Taulukko 1. Yksittäisnäytteiden lukumäärät metsäpolttoaineille hakkeena (95 % < 100 mm) kosteuden perusteella 95 %:n luottamustasolla toimituserän koon (kuorma lkm) noustessa.

Kuorma lkm	Yksittäisnäyte lkm/kuorma	Yksittäisnäyte lkm/toimituserä	Kuormakoko	Tarkkuus
1 kuorma	10	10	$\geq 100 \text{ m}^3$	a. ± 4 %-yks.
2 kuormaa	5	1	"	n. ± 4 %-yks.
3 kuormaa	4	12	"	n. ± 3 %-yks.
4 kuormaa	3	12	"	n. ± 3 %-yks.
5 kuormaa	3	15	"	n. ± 3 %-yks.
6 kuormaa	3	18	"	n. ± 2 %-yks.

Aina otetaan kuitenkin vähintään kolme yksittäisnäytettä kuormasta, vaikka toimituserä olisi suurempi kuin kuusi kuormaa. Tällöin näytteenoton tarkkuus edelleen kasvaa, joka suurissa toimituserissä on perusteltuakin.

2.1.2 Näytteenkäsittelystandardi SFS-EN 14780

Standardi kuvaa menetelmät, joilla biopolttoaineiden kokoomanäytteet (tai yksittäisnäytteet) on jaettava, jotta päästään laboratorionäytekokoon ja laboratorionäytteistä edelleen osanäytteisiin ja siitä edelleen yleiseen analyysinäytekokoon. Kuvatut menetelmät soveltuvat sellaiseen näytekäsittelyyn, jonka tarkoituksena on esimerkiksi näytteen lämpöarvon, kosteuspitoisuuden, tuhkapitoisuuden, tiheyden, mekaanisen lujuuden, partikkelikokojakautuman, tuhkan sulamiskäyttäytymisen, kemiallisen koostumuksen tai epäpuhtauksien määrittäminen. Menetelmiä ei voi käyttää esimerkiksi polttoaineen halvautumisominaisuuksien (juoksevuusominaisuuksien) määrittämisessä, joissa vaaditaan hyvin suuria näytemääriä. Näytekäsittelystandardin päätarkoitus on näytteen jakaminen (pienentäminen) yhdeksi tai useammaksi testieräksi, joka yleensä on pienempi kuin alkuperäinen näyte. Perusperiaate on, että näytteen jakaminen ei saa missään vaiheessa vaikuttaa näytteen ominaisuuksiin. Jokaisen osanäytteen täytyy edustaa alkuperäistä näytettä.

Jotta saadaan hyvä edustavuus, niin näytteen jokaiselle partikkelilla täytyy olla ennen jakamista yhtäläinen todennäköisyys joutua osanäytteeseen. Näytekäsittelyssä käytetään kahta perusoperaatiota: partikkelikoon pienentäminen ja näytteen jakaminen (kuva 4). Standardissa on myös esitetty jakamiseen sopivia laitteita sekä ohjeet minimimassamääristä, jokaisen jakovaiheen jälkeen riippuen suurimmasta nimellisestä partikkelikoosta.



Kuva 4. Kantonäytteen murskausta ja jakamista kosteusmäärittämiseen MR-kosteusmittauslaitteella.

2.2 Nopean ja tarkan kosteuspitoisuuden mittausmenetelmän tarve

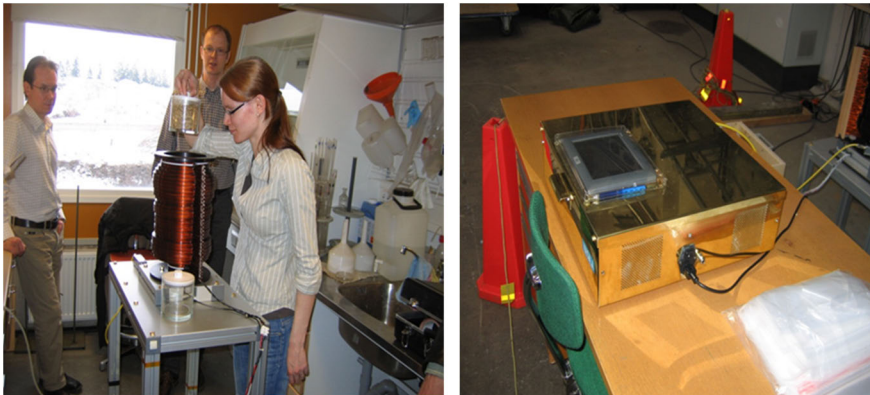
Biopolttoaineiden käytön kasvu ja lajikkeiden lukumäärän nousu merkitsevät väistämättä lisääntyvää näytteenottoa ja siten vastaavasti enemmän polttoaineen kosteuspitoisuuden määrittäksiä, jotka useimmiten perustuvat hitaaseen ja suhteellisen työläaseen standardikosteusmäärittämiseen. Standardikosteusmäärittäminen edellyttää kuitenkin vähintään 16 h:n kuivauksen lämpökaapissa, minkä jälkeen vasta

2. Instrumentaalitekniiikan merkitys ja jatkonäkymät polttoaineiden kosteuden mittauksessa

tulos on saatavissa. Käytännössä aikaa kuluu noin vuorokausi. Kun biopolttoaineiden käyttö kasvaa, niin tarvitaan lisää haketoimittajia ja kuljettajia, jolloin toimituksien valvonnan tarve myös kasvaa. Osaltaan asiaan vaikuttaa myös biopolttoainestandardointi, joka edellyttää parempaa ja tiheämpää näytteenottoa sekä useampia määrittäksiä myös kosteuden osalta.

Nykyhetkeen asti on ollut hyvinkin haastavaa kehittää nopeita ja tarkkoja kosteuden mittalaitteita erityisesti jatkuvatoimiseen (on-line) mittaukseen, mutta markkinoille on tullut ja on tulossa näytteenottoon ja mittaukseen perustuvia suhteellisen kentäkelpoisia (at-line) laitteita. Nämä laitteet ovat nopeita ja tarkkoja, mutta vaativat näytteenoton laitteelle ominaiseen näyteastian. Nopea mittaus mahdollistaa suuremmat näytemäärät, joka lisää tarkkuutta edellyttäen, että menetelmä on luotettava, mittaus toistettava ja tarkka. Jos em. edellytykset pystytään täyttämään, niin näytteenoton aiheuttamaa virhettä voidaan pienentää. Näytteenoton aiheuttama epävarmuus on kuitenkin merkittävin tekijä, joka vaikuttaa koko näytteenotto-, näytekäsitely- ja määrittysketjuun, jolla pyritään saamaan esimerkiksi edustava keskiarvokosteuspitoisuus epähomogeenisestä biopolttoaine-erästä.

Eräs uusi vaihtoehto kosteuspitoisuuden mittaamiseksi em. kuvatulla at-line-periaatteella on MR-mittausmenetelmään perustuva laite (kuva 5).



Kuva 5. MR-kosteusmittauslaite (vasemmalla magneetti ja oikealla mittaus- ja signaalinkäsittely-yksikkö).

3. Biopolttoaineiden ja -massojen kosteuspitoisuuden instrumentaalimittaukset

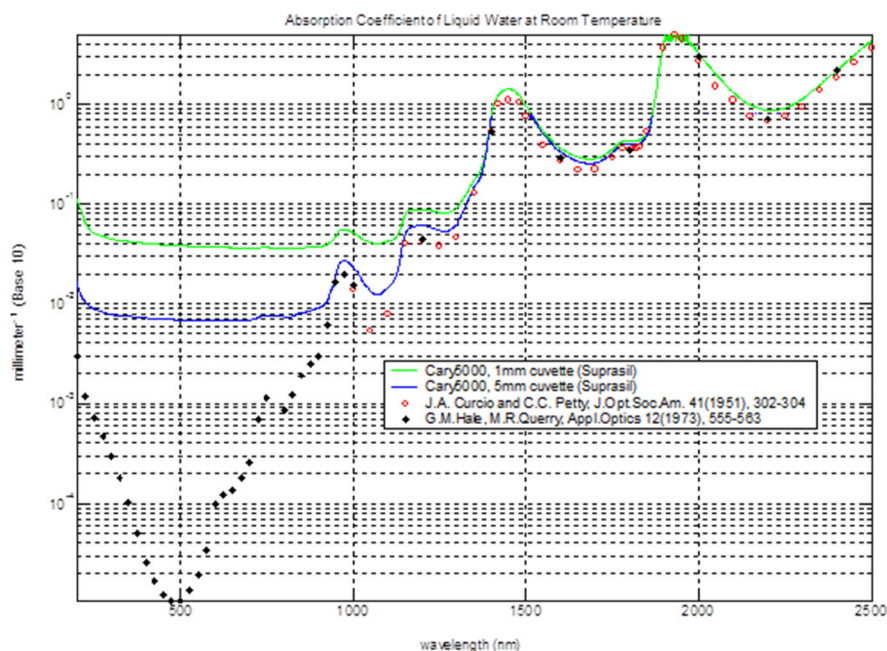
Nopea ja suora kosteuspitoisuuden instrumentaalimittaus perustuu optisiin menetelmiin, kuten ir/nir-heijastusabsorptioon, mikroaalto- tai radiotaajuustekniikkaan, radiometrisiin menetelmiin, kuten röntgen- ja gammasäteilyyn, neutroniabsorption tai jopa neutroniaktiivointianalyysin hyödyntämiseen. Eräs suuri ryhmä on aineen sähköisten ominaisuuksien kosteuden suhteen tapahtuvien muutoksien mittaus. Näitä ovat mm. vastuksen ja kasitanssin mittaus tai jopa impedanssispektrin mittaus. Viime vuosina on myös ydinmagneettisen resonanssimittauksen periaatetta sovellettu yksinkertaisemmissa kevyemmissä laitteissa.

Mittauksien fysikaalisten periaatteiden mukaan ne voidaan jakaa pintamittauksiin ja materiaalin läpi mittaaviin laitteisiin. Menetelmissä, joissa materiaalin pintakosteus dominoi, tarkka tulos edellyttää yleensä tasaista kosteusjakautumaa aineessa. Melkein kaikki menetelmät ovat jollakin tavoin herkkiä lämpötilavaihteluille, joita pyritään kompensoimaan, mutta käytännössä lumista tai jäistä materiaalia ei pystytä mittaamaan kuin radiometrisillä menetelmillä. Tärkeä asia instrumentaalilaitteiden käytössä ja tarkkuudessa on, kuinka helposti laite on kalibroitu. Useimmiten tarvitaan materiaalispesifinen kalibrointi, joka edellyttää myös tunnetun kosteuspitoisuuden omaavia näytteitä mahdollisimman laajalla kosteusalueella.

3.1 Optiset menetelmät kosteuden määrittämisessä

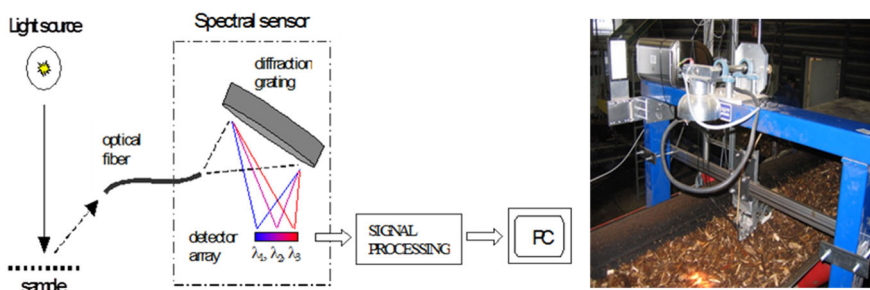
Optisista menetelmistä infrapunasäteilyn absorptiota on käytetty jo pitkään kosteuden mittaamiseen erilaisista materiaaleista. Infrapunaspektroskopia on hyvin monipuolinen materiaalien kvalitatiivinen ja kvantitatiivinen analysointimenetelmä ja kosteusmittaus lienee yleisimpiä käytännön sovelluksia. Infrapunamenetelmät jaetaan hyödynnetyn aallonpituusalueensa puolesta yleensä lähi-infrapuna- (NIR, Near Infrared), keski-infrapuna- (MIR, Mid Infrared) ja kauko-infrapuna (FIR, Far Infrared) -alueen menetelmiin. Mittauksissa yleisesti käytetyt absorptioaallonpituudet sijoittuvat NIR-alueelle 700–2 500 nm (Järvinen et al. 2007).

3. Biopolttoaineiden ja -massojen kosteuspitoisuuden instrumentaalimittaukset

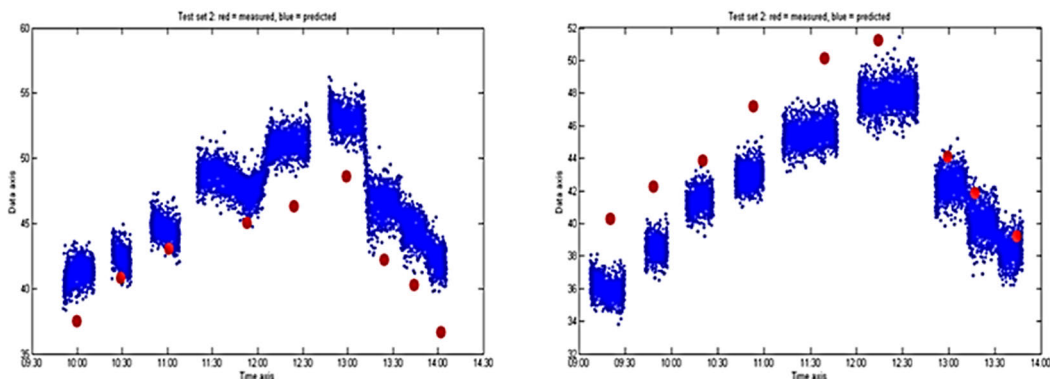


Kuva 6. Nestemäisen veden absorptiokerroin [mm⁻¹] NIR-aallonpituusalueella, perustuu julkaisuihin ja VTT:n Cary-spektrometrillä tehtyihin kokeisiin.

Tyypilliset kaupalliset sovellukset käyttävät muutamia aallonpituuksia (2–8), joista esimerkiksi yksi tai kaksi mittaa kosteuspitoisuutta, loput kompensoivat erilaisia virheitä ja kohinaa. Laitteissa on suodinkiekko, joilla eri aallonpituudet saadaan aikaan. Nykyaikaiset yleensä räätälöidyt NIR-mittaukset hyödyntävät rividetektorit (kuva 7), jotka mahdollistavat satojen aallonpituuksien mittauksen kerralla. Tällöin puhutaan ns. kokospektrimittauksesta. Koko spektri mittaamalla saadaan huomattavasti enemmän informaatiota mitattavasta materiaalista. Lisäinformaatiota voidaan käyttää joko ainekoostumuksen kattavampaan monitorointiin tai aikaisempaa tehokkaampaan häiritsevien tekijöiden kompensointiin, kuten optisten menetelmien pintamittausluonne. Laajemman datamäärän tehokas hallinta ja kalibrointi edellyttävät kehittyneiden mallinnus- ja kalibrointimenetelmien hyväksikäyttöä. Kuvassa 8 on esitetty kosteusmittaustuloksia, kun spektridatan käsittelyyn on sovellettu monimuuttujamallinnusta. Mallin ennustamat arvot seuraavat hyvin kosteuspitoisuuden muutosta, mutta mittauksessa on havaittavissa systemaattinen virhe, joka johtuu mallien eroista.



Kuva 7. Rividetektorin perustuvan spektrometrin periaate ja metsähakkeen on-line-kosteusmittausta kehittyneellä NIR-tekniikalla.



Kuva 8. PLS-mallin spektritiedoista laskema kosteusennuste (siniset klusteripisteet) testisarjan spektreille ja referenssikosteudet (punaiset pisteet) (Siikanen 2008).

3.2 Mikroaaltomenetelmät biopolttoaineiden kosteusmittauksessa

Mikroaalloilla voidaan mitata hyvin monella tavalla. Mittaus voi perustua aaltojen vaimenemisen, resonanssitaajuuden, etenemisnopeuden, vaihesiirron tai niiden yhdistelmän mittaukseen. Yleisimmin mitataan vaimenemista tai se muodostaa laskennan tärkeimmän komponentin. Lämpömittaus ei ole herkkä pintakosteudelle. Mikroaaltomittaus tarvitsee yleensä aina tiheyskompensaation tai mitataan esim. tunnetun astian sisältämän näytemäärän aiheuttamaa vaimennusta. Mikroaaltomittaus tarvitsee myös lämpötilakompensaation. Mittauksen kalibrointi on materiaalispesifinen, ja siihen tarvitaan sarja halutulla kosteusalueella olevia näytteitä, joiden perusteella saadaan kalibrointikäyrä. Lumista ja jäistä materiaalia ei voida mitata. Periaate on laajasti käytössä biomassilla (polttoaineet, selluhake jne.) (kuva 9) sekä myös hiilellä. Vaimennusmittaukset tapahtuvat yleensä lämpömittauksena, jolloin saadaan kerroksen keskikosteus. Kerroksen paksuus tai tiheys täytyy tuntea.



Kuva 9. Ruokohelpin (vasemmalla) ja olkipaalin kosteusmittausta mikroaaltoperiaatteella.

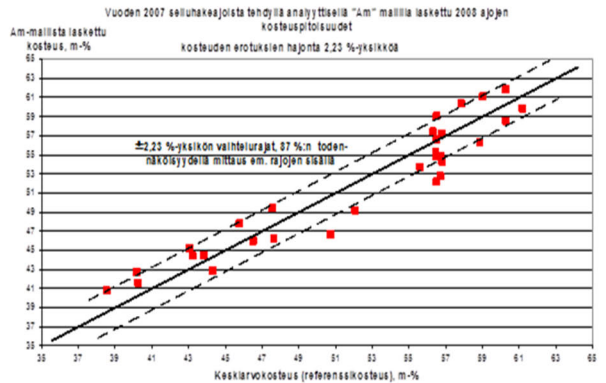
Radiotaajuutta on käytetty suurempien biopolttoaine-erien (kuormien) ja kappaleiden kosteuden mittauksessa. Menetelmä on vielä kehittämisen kohteena. Se perustuu radioaaltojen etenemisnopeuden riippuvuuteen näytteen (kuorman) laadusta. Tavallisesti määritetään aineen dielektrisyys vakion riippuvuus kosteuspitoisuudesta. Näin saadaan mittauksen kalibrointikäyrä. Lähetin ja vastaanotin ovat yleensä samassa yksikössä, joka on tiiviissä kontaktissa mitattavan materiaalin kanssa esim. rekkakuorman päällä.

3.3 Radiometrinen kosteuden mittaus

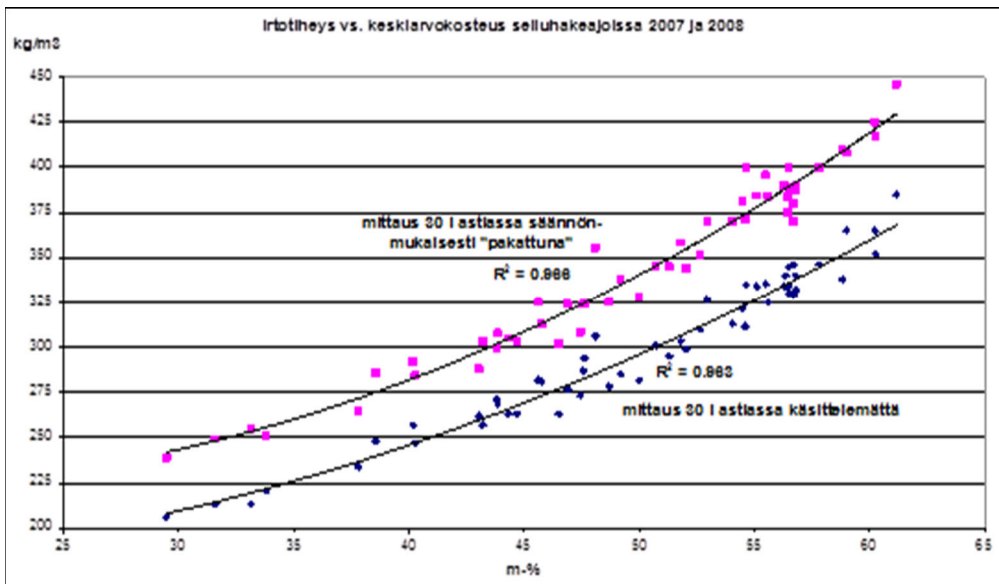
Radiometrinen kosteusmittaus voi perustua ionisoivan säteilyn sirontaan, absorptioon, luonnollisen aktiivisuuden mittaukseen tai aktivointiin. Yleisimmät menetelmät perustuvat läpäisyabsorptioon ja myös aktivointiin, lähinnä neutroniaktivointi-analyysiin (NAA). NAA-analyysissä määritetään yleensä useita alkuaineita. Duaalienergiamittausta on jo kauan käytetty hiilen tuhkapitoisuuden määrittämisessä ja sitä on yritetty soveltaa myös biopolttoaineiden kosteuden mittaukseen. Näissä sovelluksissa säteilyn energiatasojen pitää kuitenkin olla alhaisia, mikä johtaa ohueen mitattavaan kerrokseen.

Periaatteessa läpäisevällä säteilymittauksella, saadaan tarkasti materiaalin tiheys (kuva 10), jos duaalienergiamittaus jätetään huomiotta. Jos materiaalin tiheys korreloi hyvin sen kosteuspitoisuuden kanssa, niin tällöin saadaan myös kosteuspitoisuus. Tilanne on tällainen esim. selluhakkeella (kuva 11), mutta esim. metsätähdehakkeella ominaistiheys vaihtelee enemmän ja siksi vastaavaa yhteyttä ei voida havaita (Järvinen 2008).

3. Biopolttoaineiden ja -massojen kosteuspitoisuuden instrumentaalimittaukset



Kuva 10. Radiometristä tiheyden mittausta (^{241}Am ja ^{137}Cs lähteet) (vasemmalla) ja radiometriseen perustuvan kosteusmittauksen tarkkuus tasalaatuisella hakkeella (oikealla).



Kuva 11. Mäntyselluhakkeen kosteus vs. irtotiheys vuoden 2007 ja 2008 ajoissa.

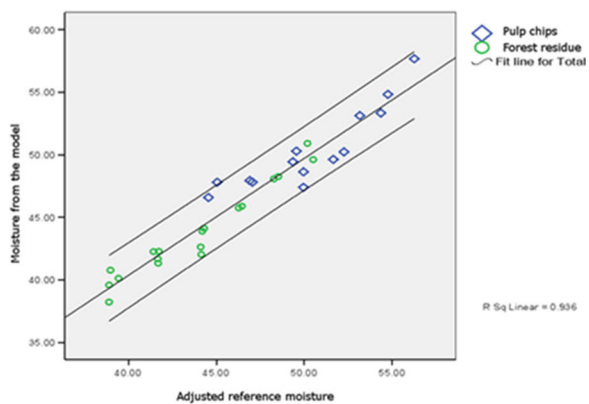
Säteilyabsorptioon perustuvat mittaukset eivät ole herkkiä lämpötilan suhteen, kuten eivät yleensä muutkaan radiometriset menetelmät. Niillä voidaan mitata myös lunta ja jäätä sisältävää biomassaa.

3.4 Sähkökentän ominaisuuksien muutoksiin perustuvat kosteuden mittaamenetelmät

Sähköisten menetelmien käyttö biomassan kosteuden mittauksessa perustuu siihen, että kosteuden vaikutus materiaalin sähköisiin ominaisuuksiin on huomattava hyvin laajalla taajuusalueella. Kaksi yleisesti käytettyä menetelmää kosteuden mittaukseen ovat materiaalin sähköisen vastuksen mittaaminen sekä dielektrisyysmittaus. Markkinoilla on hyvin paljon mittareita, jotka käyttävät kumpaakin periaatetta. Vastusmittaukseen perustuvien mittareiden mitta-alue on usein rajoittunut, yleensä alle 30 p-%. Ne ovat herkkiä myös lämpötilamuutoksille, ja myös tiheysvaihtelut täytyy kompensoida,

Dielektristen ominaisuuksien muutoksen käyttäminen kosteusmittauksissa on hyvin laajaa. Kosteuspitoisuuden mittaukseen tällä periaatteella voidaan käyttää radiotaajuus- tai mikroaaltoaluetta. Määrityisperiaatteena voi olla vaimenemisen, vaihesiirron tai taajuuden muutoksen mittaaminen, joissa voidaan käyttää myös permittiivisyyden (ϵ_r) imaginääriarvoja hyväksi. Vertailu tehdään standardin mukaiseen lämpökaappikuivaukseen. Mittauksesta saatuun permittiivisyyden kompleksilukuun vaikuttavat kosteuspitoisuuden lisäksi materiaalin tiheyden vaihtelu, ionien liikkuvuus (johtavuus) sekä lämpötila. Eräs yleisnimi laitteille on kapasitiivinen mittaaminen, jossa käytetään muutamaa tai yhtä taajuutta. Kapasitiivisten pintamittareiden tarkkuutta heikentää se, että ne ovat erittäin herkkiä materiaalin pintakosteudelle. Jotta vältettäisiin yksinkertaisten dielektristen ominaisuuksien mittauksen rajoitteet, laitteissa on käytetty myös (impedanssi)spektrin mittausta. Impedanssispektroskopiassa mitataan tutkittavan kohteen sähköinen taajuusspektri, jolla voidaan selvittää mittauskohteen rakennetta sekä elektrodien ja mittauskohteen vuorovaikutuksia. Mittauskohteesta voidaan fysikaalisella ja matemaattisella mallintamisella muodostaa sähköinen malli, jonka parametrit kuvaavat näytteen rakennetta ja esim. kosteuspitoisuutta. Mallit ovat verrattavissa NIR-menetelmän monimuuttujamalleihin. Anturielementtien täytyy olla tiiviissä yhteydessä mitattavaan materiaaliin, koska ilmatila niiden välissä estää mittauksen. Menetelmä on herkkä lämpötilan muutoksille eikä lunta tai jäätä sisältävää materiaalia voida mitata. Markkinoilla on olemassa joitakin kenttäkelpoisiakin laitteita, mutta yleisesti menetelmä on vielä kehittämiskohteena (kuva 12).

3. Biopolttoaineiden ja -massojen kosteuspitoisuuden instrumentaalimittaukset



Kuva 12. Kaksi impedanssianturia mittaamassa selluhakkeen kosteuspitoisuutta (vasemmalla) ja menetelmän tarkkuus verrattuna referenssimittaukseen.

4. Magneettisen resonanssimittauksen (MR) perusteet

Ensimmäiset ydinmagneettiset resonanssikokeet tehtiin jo vuonna 1945 (Bloch ja Purcell). Menetelmää käytettiin aluksi laboratoriomittalaitteena. Paljon myöhemmin menetelmää oivallettiin käyttää ainetta rikkomattomassa testauksessa ja mittauksessa. Nykyisin lähes kaikkien yliopistojen kemian laitosten peruslaitteisiin kuuluu NMR-laite. Sitä käytetään yleisesti yhdisteiden rakenneanalyysiin, mutta myös esim. sairaaloissa ns. magneettikuvaukseen (MRI = magnetic resonance imaging).

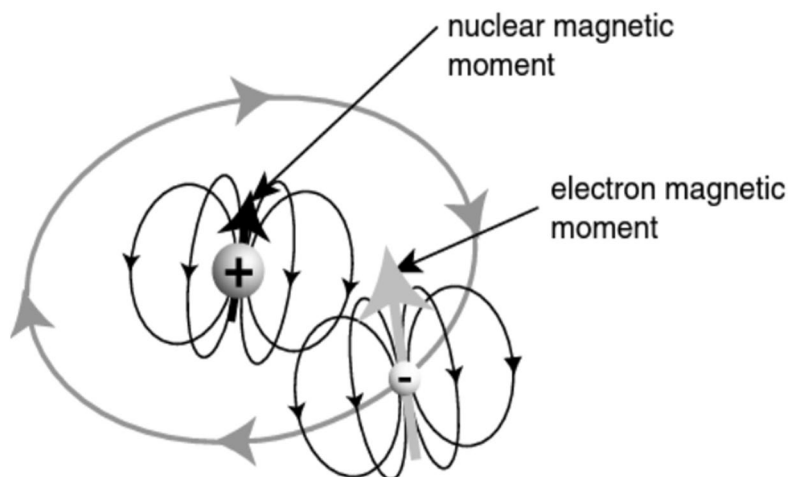
Menetelmä perustuu siihen, että atomiytimellä, joka pyörii akselinsa ympäri (spin $\neq 0$) on magneettinen momentti. Jos ydin saatetaan magneettikenttään B , sen kulma (ω) tai prekessioliike suhteessa em. kenttään muodostuu seuraavan Larmorin yhtälön (2) mukaiseksi.

$$\omega_L = \gamma B \text{ Kaava 2 Larmorin yhtälö,}$$

jossa γ = gyromagneettinen suhde.

Kaikista herkin atomin ydin magneettisen resonanssin mittauksille on vetyatomin protoni, jonka γ -arvo on 42,6 MHz/Tesla. Jos staattinen magneettikenttä $B = 1$ Tesla (T), niin $\omega_L = 42,6$ MHz ja jos $B = 4,7$ Tesla, niin ω_L on n. 200 MHz (Ruan ja Chen 1998).

Jos magneettikentässä olevaan näytteeseen vaikuttaa samanaikaisesti sähkömagneettinen säteily, niin tietyillä magneettikentän ja säteilyn taajuuden arvoilla näytteeseen absorboituu energiaa taajuudella, joka vastaa ytimen prekessioliikettä. Tällöin syntyy ydinmagneettinen resonanssi (NMR), joka voidaan mitata. Tärkeimpiä ytimiä, joita helposti voidaan mitata, ovat ^1H , ^{18}F ja ^{31}P . Yleisesti NMR soveltuu parhaiten paljon vetyä sisältävien materiaalien analyysiin. Hyvin sähköä johtaviin materiaaleihin ei saa synnytettyä riittävää radiotaajuista kenttää. Molekyylin, elektronien ja ympäristön luomat pienet paikalliset magneettikentät aiheuttavat, että NMR-spektrissä on useita resonanssisignaaleja (kuva 13).



Kuva 13. Kaavio vetyatomin magneettisista momenteista (Tulkki 2009).

NMR-laitteiden pääkomponentit ovat magneetti, joka luo voimakkaan homogeenisen magneettikentän, radiotaajuisen säteilyn (RF) lähde, RF-taajuuden pulssitus tai magneettikentän muutos, RF-vastaanotin ja spektrin käsittely sekä näytejärjestely. Mitattavat näytteet asetetaan sopivassa astiassa magneetin sisään so. haluttuun kenttään. Kun NMR-laitetta suunnitellaan, niin eräs tärkeimpiä asioita on määrittää magneettikentän voimakkuus ja tasaisuus. Magneetti on merkittävin yksittäinen laite, joka vaikuttaa kokoon ja kustannuksiin. Tarkkoihin määrittäisiin tarvitaan suuri kentän voimakkuus, joka saadaan usein suprajohtavalla kelalla varustetulla magneetilla.

5. MR-tekniikan sovellukset tieteessä ja tekniikassa

NMR-mittausta käytetään yleisimmin vetyä sisältävien yhdisteiden analysointiin, mutta käytetään myös muita yhdisteitä, jotka sisältävät ydinmagneettiselle resonanssille herkkiä ytimiä. NMR on nykyisin eräs kemian laboratorioden spektroskooppisia perusmittalaitteita. NMR:n käytöstä ja sovelluksista löytyy hyvin paljon kirjallisuutta ja artikkeliviitteitä. Eri puolilla maailmaa pidetään vuosittain asiaan liittyviä symposioita ja tutkijakokouksia.

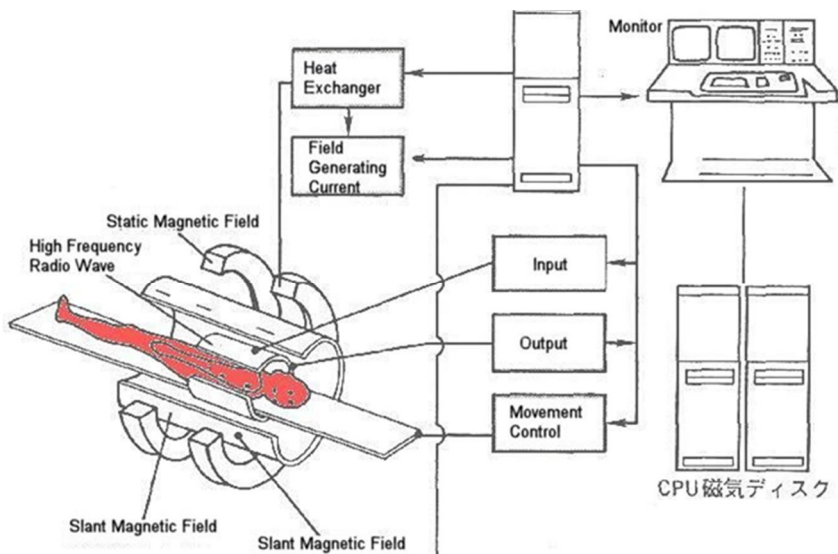
Hyvin varhain huomattiin, että näytteeseen lähetettävä RF-signaali voidaan pulssittaa ja saatu NMR-spektri käsitellä Fourier-muunnoksella. Larmor-taajuus on verrannollinen magneettikentän voimakkuuteen ja myös paikka vaikuttaa siihen. Tämä mahdollistaa taajuuden ja prekessioliikkeen (spinien) paikan suhteen määrittämisen ja sitä kautta kemiallisen rakennetutkimuksen. Nykyisin NMR-menetelmä hyödynnetään eniten spektroskopiassa, joka saadaan eri ytimien aikariippuvista vuorovaikutuksista magneettikentän kanssa.

NMR-spektroskopia on kemistin välitön työkalu, jolla määritetään puhtaiden yhdisteiden ja seoksien rakenne. On lähes sääntönä, että melkein kaikkien orgaanisten ja biologisten molekyylien rakenteen tutkimus aloitetaan NMR-spektroskopialla. Yleensä se tapahtuu aluksi yksinkertaisimmalla ^1H -NMR periaatteella, joka hyvin pian näyttää kannattaako sillä jatkaa. Periaatteessa NMR-menetelmästä on valittavissa useita tekniikoita. NMR on monipuolinen väline kondensoituvan aineen staattisen ja dynaamisen tilan määrittämisessä. Suuriresoluutioista NMR:ää voidaan hyvin käyttää kemiallisessa pinnoite- ja spin-spin-yhdistelmien tutkimuksessa. NMR-mittauksen kehittymisen myötä markkinoilla löytyy hyvin monentyyppisiä NMR-laitteita. Yli kymmenen vuotta sitten kehitettiin magneettikuvaus (MRI = magnetic resonance imaging) kaupalliseksi tuotteeksi. Magneettikuvauksen nopea kehitys johtui paljolti siitä, että kuvankäsittelytekniikka oli kehittynyt voimakkaasti tietokoneavusteisen tomografian myötä (CT scanning).

Magneettikuvaus on NMR-spektroskopian laajennus. Sillä saa erityisesti spinien paikkatiedon. MRI on lääketieteellisen diagnostiikan primaari-instrumentti, jolla todetaan elinten tai kudosten anatomiset tai patologiset muutokset (kuva 14). Nykyisin MRI on käytössä myös biologiassa ja elintarvikkeiden analyysissä. Näin makromolekyyleistä ja biologisesti aktiivisista yhdisteistä saadaan uutta tietoa (Ruan and Chen 1998).

RF-pulssin avulla ydinten spinien ominaisuuksia on mahdollista manipuloida, jolloin saadaan esiin niille tyypillisiä ominaisuuksia. Näin esimerkiksi on mahdollista erottaa faasiseoksessa sidottu ja vapaa vesi relaksaatioaikojen perusteella: lyhyt relaksaatioaika kuvaa periaatteessa kiinteää ainetta ja pitempi sidotun vesimolekyylin vety-ydintä ja pisin vapaata vettä. Vasteiden suuruuserot kuvastavat eri komponenttien määriä faasiseoksessa. Relaksaatioilmiötä voidaan käyttää myös tiheyden ja diffuusiokerroimien määrittämisessä sekä lisäämään magneettikuvien kontrastia.

Monet teolliset sovellukset perustuvat relaksaatioaikojen mittaukseen, mutta myös NMR-spektrin analyysiin. Useita viitteitä löytyy esim. puun, paperin ja elintarvikkeiden kosteusprofiilien mittausta NMR:llä näytteestä. Toistaiseksi on kuitenkin vielä ollut haastavaa toteuttaa jatkuvatoiminen (on-line) mittaus esim. prosessiteollisuuden täyden mitan hihnakuljettimella. Sovelluksia on olemassa pienen kokoluokan putkimittauksissa, mutta ei suuremmilla putkillla. MRI-tekniikassa löytyy hieman analogiaa (kuva 14), kun potilaan koko keho työnnetään alustalla magneetin sisään ja potilaan päälle tarkka magneettikuva saadaan muutamassa minuutissa.



Kuva 14. Esimerkki diagnostiikassa käytetystä MRI-laitteesta (skanneri) (universe-review.ca/R10-22-tomography.htm).

6. MR-mittauksen soveltaminen kosteuspitoisuuden mittauksessa

Periaatteessa yliopistojen MR-laitteilla pystyy määrittämään minkä tahansa materiaalin kosteuspitoisuuden, johon pystytään luomaan RF-kenttä. Mittausalue on myös laaja, jolloin myös pieniä kosteuspitoisuuksia pystytään mittaamaan. Tämä johtuu siitä, että yliopistojen laitteissa käytetään voimakkaita magneetteja tuottamaan tasainen kenttä, jota suuri resoluutio edellyttää. Näytemäärät ovat kuitenkin pieniä ja laitteet suuria sekä suhteellisen monimutkaisia.

Tavanomaisessa laboratorion NMR-laitteessa on normaali sähkömagneetti tai suprajohdava magneetti. Tarkka spektri saadaan, kun magneettikenttä on mahdollisimman tasainen. Kun käytetään pieniä näytemääriä, niin näytteeseen vaikuttava tasainen kenttä saadaan helposti esimerkiksi asettamalla näyte magneetin sisään. Kun paremmin kenttäoloihin soveltuvassa NMR-laitteessa on avoin kiinteä magneetti tai sähkömagneetin kela, niin näytteen koko ei ole niin rajoittava tekijä kuin laboratoriolaitteessa. Kuitenkin avoin-magneetti-rakenne merkitsee jonkin verran huonompaa herkkyyttä ja resoluutiota, joka aiheutuu epätasaisemmasta magneettikentästä, jonka näytteen polarisaatio aiheuttaa. Materiaalin ominaisuudet saadaan tässä tapauksessa mittaamalla relaksaatioajat ja signaalien suhteellinen voimakkuus (amplitudi) (Prado 2001). Tätä menetelmää käyttäen on kahdella käsikäyttöisellä NMR-laitteella tutkittu mm. puunäytteiden kosteuspitoisuusjakautumia ja sementin kovettumisilmiötä.

NMR-tekniikkaa on useissa tutkimuksissa käytetty puun kuivauksen aikaisen kosteuspitoisuuden muutoksen mittaukseen 2000-luvun alkupuolelta lähtien. Casieri et. al (2004) ovat käyttäneet liikuteltavaa NMR-laitetta puunäytteiden kosteuspitoisuuden ainetta rikkomattomaan tarkkaan mittaukseen. He ovat todenneet, että heidän käyttämänsä laitetta voidaan soveltaa sellaisen huokoisen materiaalin kosteuden mittaukseen, josta ei voida saada runsaasti kiinteään matriisiin sidottujen protonien signaaleja, kuten usein rakennusmateriaaleissa. Puulla protonin signaali voidaan saada myös selluloosasta ja muistakin makromolekyyleistä. Siksi Casieri esittää myös keinoja, joilla em. tilannetta voidaan myös hallita (relaksaatioajat). Menetelmä, jota hän on käyttänyt, soveltuu tilavuuden perusteella tapahtuvaan eri puulajien kosteuspitoisuuden määrittämiseen leikkauspinoista laajalla kosteusalueella. Kosteuden tilavuusperusteisia osuuksia on verrattu uunikuivauksella saatuihin arvoihin, jotka ovat osoittaneet laitteen tarkaksi.

Anders Rosenkilde ja Pau Glover (2002) ovat soveltaneet MRI-tekniikkaa männyn (*Pinus sylvestris*) pintapuun kosteuspitoisuusjakautuman mittaukseen. He käyttivät tehokasta kiinteää magneettia puun kuivauksen aikaisen kosteusprofiilin määrittämisessä. Laitteella päästiin alle 20 μm :n syvyysresoluutioon. Artikkelin kuvauslaitetta, jolla voidaan mitata kosteuden syvyys-suuntaista jakautumaa tuoreen puun kosteudesta aina 4 m-%:n kosteuteen laitteesta näytettä poistamatta. Käytetyn menetelmän suurin etu oli hyvä resoluutio suhteellisen laajalta näytealueelta. Kaiken kaikkiaan pintapuun kosteuspitoisuuden muutosta voitiin mitata kuivauksen aikana 300 μm :n syvyyteen. Yksittäinen kosteusprofiili tulos saatiin alle viidessä minuutissa.

Barale et al. (2002) ovat soveltaneet NMR-tekniikkaa selluhakkeen kosteuden mittaukseen. Laitteiston on kehitetty Lawrence Berkeley -laboratoriossa (LBNL). Laite on penkkikokoluokkaa, jolla voidaan mitata hakkeen, kartongin ja mustalipeän vesipitoisuutta. Laitteessa on kiinteä magneetti ja se käyttää tavanomaista ^1H NMR-tekniikkaa: taajuus 20 MHz ja magneettikentän voimakkuus 0,47 T. Kosteusmittaukset olivat tuloksien mukaan tarkkoja. NMR-mittausten tarkkuus vastasi TAPPI-standardin mukaisten kosteusmääritysten tarkkuutta. Tulokset saatiin myös nopeasti muutamassa sekunnissa.

7. Kenttäkelpoiset MR-mittarit biopoltto- aineiden ja -massojen kosteuden määrittämisessä

Huolimatta siitä, että MR-tekniikka on osoittautunut tarkaksi menetelmäksi mitata biomassojen kosteuspitoisuutta, on tehty vain muutamia yrityksiä kehittää kenttäkelpoisempia mittareita. Näitä ovat mm. Casierin ryhmän (2002) ja Pradon (2001) kuvaama "NMR-käsimittari".

Ensimmäinen hanke, jossa varsinaisesti pyrittiin tekemään ainakin jossakin määrin liikuteltava laite, tehtiin Quantum Magnetics, Inc. (QM) -yrityksen toimesta (Magnuson 2004). QM on GE Securityn omistama tytäryhtiö. USA:n energiavirasto (DOE) rahoitti QM:n toiminnan tässä hankkeessa. Kehitystyö tapahtui tutkimusohjelmassa, jonka nimi oli "Tulevaisuuden teollinen toiminta" (Industries of the Future, IOF). Projektin tavoitteena oli selvittää kohtuuhintaisen NMR-tekniikan soveltaminen prosessimittauksiin ja laadunvalvontaan. Jo aluksi otettiin huomioon, että pienet magneettikentän voimakkuudet merkitsevät pienempää resoluutiota. Tällöin menetetään aina myös spektristä saatavaa informaatiota. Kuitenkin lähdettiin siitä, että NMR-signaalin aikavakiot (relaksaatioajat) mitataan, jolloin saadaan enemmän tietoa kohteen kemiallisesta ja fysikaalisesta tilasta prosessin ohjausta ja optimointia varten. Näin tavoite tarkennettiin pienen kenttävoimakkuuden ja kohtuuhintaisen laitteen soveltuvuuden selvitykseen, jolla mitataan vain prosessien kannalta tärkeimpiä parametreja. Kentän luomisessa käytettiin kiinteää magneettia, radiotaajuinen kenttä saatiin RF-keilalla (Quantum Mechanics Inc.) ja käytettiin uusia vahvistimia (VILNAD i.e. variable-impedance low-noise amplifier design) (Magnuson 2004). Laite nähdään kuvassa 15.



Kuva 15. Kevyt NMR-laitteisto (pöydällä magneetti, RF-kela ja vahvistin sekä "teollisuuskoteloissa" pc ja virransyöttöjärjestelyt). Kaapeli mittausyksikköön on 6 m (Magnuson 2005).

Laitteen tarkkuudeksi laboratoriossa saatiin $\pm 0,5$ m-%, kun puun kosteussuhde (w_w/w_{ds}) vaihteli välillä 2–140 w_w/w_{ds} -% (1,96–58,33 m-%). Tarkkuus ylitti markkinoilla olevien laitteiden tarkkuuden kosteuden ollessa suurempi kuin kuitujen kylästyskosteus n. 20 w_w/w_{ds} -% (n. 25 m-%). Tarkkuus ei riippunut puumateriaalin laadusta (kiinteä puu, hake, sahanpuru).

Toinen merkittävä yritys toteuttaa kenttäkelpoinen MR-laite tehtiin Vaisala Oyj:n toimesta noin viisi vuotta myöhemmin kuin em. QM:n toteuttama laite. Vaisalan laitteessa on sähkömagneetti ja kevyempi RF-lähetin- ja vastaanotinyksikkö ja signaalikäsittelyssä käytettiin uudempaa markkinoilla olevaa teknologiaa (kuva 16).

7. Kenttäkelpoiset MR-mittarit biopolttoaineiden ja -massojen kosteuden määrittämisessä



Kuva 16. Vaisalan MR-kosteusmittauslaite (cpu edessä pöydällä ja sähkömagneettikela vasemmalla sekä seinän vieressä pöydällä näyteastioita, jotka mitataan kelan sisällä).

Vaisala ilmoitti MR-mittauksen tarkkuudeksi ± 2 m-% tavanomaisella biomassojen kosteusalueella. Kun materiaalin kosteuspitoisuus on alle 10 m-%, niin tarkkuus on heikompi.

8. Standardin (SFS-EN 14774) mukainen biopolttoaineiden kosteuden määrittäminen

Standardissa (SFS-EN 14774) on kolme osaa (1–3): Osa 1: Kosteus – Vertailumenetelmä, Osa 2: Kosteus – Yksinkertaistettu menetelmä ja Osa 3: Kosteus – Yleisen analyysinäytteen kosteus. Alla on lyhyesti kuvattuna kaikki kolme osaa.

SFS-EN 14774-1:2009 Kiinteät biopolttoaineet – Kosteuspitoisuuden määrittäminen. Uunikuivausmenetelmä – Osa 1: Kosteus – Vertailumenetelmä.

Standardi soveltuu kaikille kiinteille biopolttoaineille ja kuvaa kokonaiskosteuden määrittämisen vertailumenetelmän, kun näyte kuivataan lämpökaapissa. Kaappia tulee käyttää, kun määrittämisestä edellytetään suurta tarkkuutta. Massaltaan vähintään 300 g:n näyte kuivataan 105 ± 2 °C:n lämpötilassa ilmatilassa, jonka ilma vaihtuu 3–5 kertaa tunnissa, tasapainokosteuteen. Kosteuspitoisuus lasketaan näytteen massahäviön perusteella. Menetelmässä huomioidaan ilmavirran nostevaikutus korjauksena. Kuivattu näyte punnitaan jo kuumana, mikä aiheuttaa nosteen. Nostevaikutus korjataan, kun edellytetään suurinta tarkkuutta. Standardissa kuvataan laitteet, näytekäsittely sekä laskentamenetelmät.

SFS-EN 14774-2:2009 Kiinteät biopolttoaineet – Kosteuspitoisuuden määrittäminen. Uunikuivausmenetelmä – Osa 2: Kosteus – Yksinkertaistettu menetelmä (rutiinimenetelmä kokonaiskosteuden määrittämiseksi).

Standardin periaate on sama kuin osassa 1, ja standardia (osa 2) voidaan käyttää, kun kaikkein suurinta tarkkuutta ei vaadita ts. tavanomaisessa tuotannon ohjauksessa paikan päällä, jota eniten tehdään. Suurin ero osaan 1 on, että nosteen vaikutusta ei tarvitse huomioida. Näytteen minimimassa on 300 g, ja se kuivataan 105 ± 2 °C:n lämpötilassa ilmatilassa tasapainokosteuteen. Kosteuden osuus lasketaan näytteen massahäviön perusteella. Standardi kuvaa laitteet, näytekäsittelyn ja laskentamenetelmän. Kuvassa 17 on tyypillinen kosteuspitoisuuden määrittämisessä käytetty uuni (lämpökaappi).



Kuva 17. Tyypillinen kuivausuuni ja näyteastioita.

SFS-EN 14774-3:2009 Kiinteät biopolttoaineet – Kosteuspitoisuuden määrittäminen. Uunikuivausmenetelmä – Osa 3: Yleisen analyysinäytteen kosteus.

Standardi soveltuu, kuten aikaisemmat standardit, kaikille kiinteille biopolttoaineille, ja se kuvaa menetelmän analyysinäytteen kosteuden määrittämiseksi uunissa (lämpökaapissa). Sitä käytetään analyysinäytteille, joiden valmistus kuvataan standardissa Kiinteät biopolttoaineet. Näytteen esikäsittely (SFS-EN 14780). Yleinen analyysinäyte määritellään laboratorionäytteen osanäytteenä, jossa suurin nimellinen raekoko on 1 mm tai pienempi. Standardia käytetään useissa kemiallisissa ja fysikaalisissa analyyseissä. Analyysinäyte kuivataan myös 105 ± 2 °C:n lämpötilassa ilmatilassa tai typpi-atmosfäärissä tasapainokosteuteen. Kosteuden osuus lasketaan näytteen massahäviön perusteella. Standardi kuvaa laitteet, näytekäsittelyn ja laskentamenetelmän. Näytteestä edellytetään tehtäväksi vähintään kaksi määrittystä. Osissa 1 ja 2 ei vaadita rinnakkaismäärittystä.

9. Standardimäärityksen ja MR-mittauksen vertailu

Vaisalan MR-mittarin prototyypilaitte oli VTT:n käytössä noin vuoden ajan vuonna 2011 erityyppisten biopolttoaineiden kosteuden määrittämisessä. Ensimmäisessä vaiheessa VTT:ssä selvitettiin MR-laitteen tarkkuus verrattuna standardimenetelmään (SFS-EN 14774). MR-laitteen tarkkuus tutkittiin siten, että näytteestä mitattiin ensiksi kosteuspitoisuus MR-laitteella, ja välittömästi sen jälkeen kosteus määritettiin samasta näytteestä standardin mukaisella uunikuivausmenetelmällä. Tällainen menettely on mahdollinen, koska näytteen ominaisuudet eivät muutu MR-mittauksen aikana, joka kestää muutaman sekunnin. MR-mittauksessa näytteeseen kohdistunutta energianlähtöä ei pysty mittaamaan tavanomaisilla lämpötilamittauksilla.

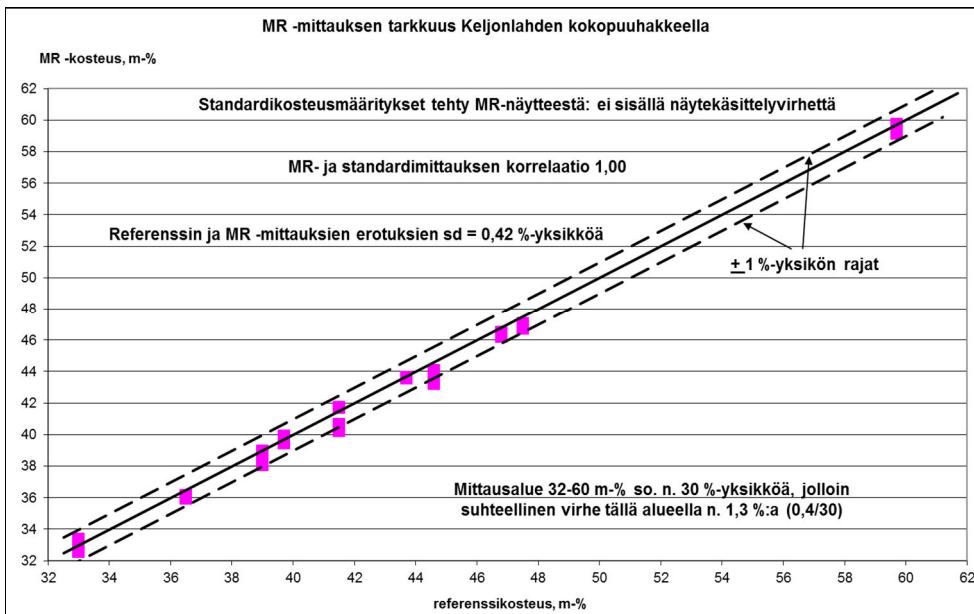
Standardin (SFS-EN 14774) mukaan uunikuivausnäytteen massa on oltava vähintään 300 g. Vaisalan MR-prototyypin näyteastian koko oli 630 ml (kuva 18). Tämä merkitsee sitä, että näytekoostuessa 30–60 m-% yhteen mittaukseen tulee näytemassaa n. 150–200 g biopolttoainetta. Siksi MR-mittaukset tehtiin aina kahdesta näytteestä, jolloin näytteiden yhteismassa oli ≥ 300 g. Näin saatiin parempi vastaavuus standardimäärityksen kanssa. Vertailussa ja laskelmissa käytettiin aina kahden rinnakkaisen MR-määrittäyksen keskiarvoa.



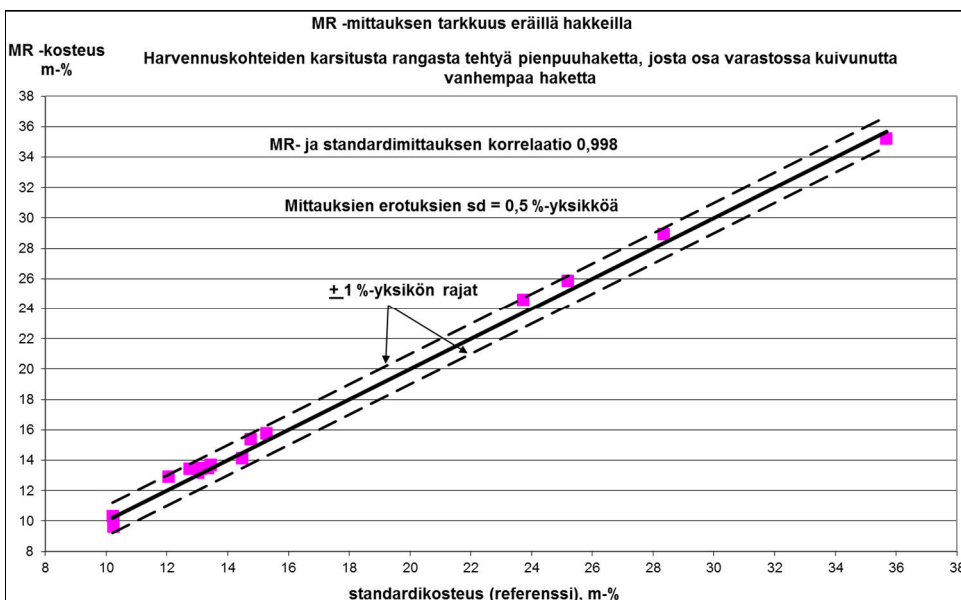
Kuva 18. Standardin mukainen näytemassa (~300 g) ja kaksi MR-näyteastiaa (~ 2 x 150 g).

9. Standardimäärittelyn ja MR-mittauksen vertailu

MR-prototyypimittarin tarkkuus tutkittiin erityyppisillä hakkeilla (kuvat 19 ja 20), pilkepalloilla (kuva 21) ja ruokohelpin kairausnäytteillä (kuva 22).



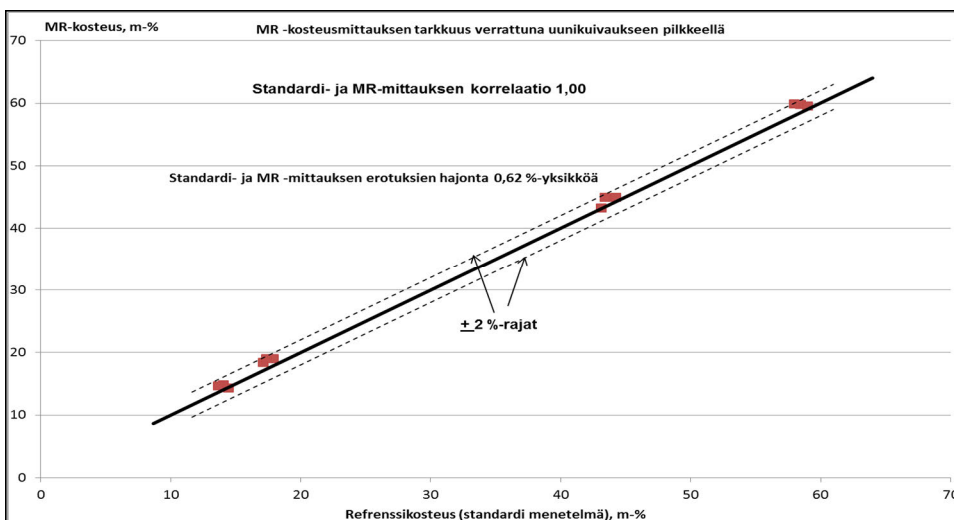
Kuva 19. MR-mittauksen tarkkuus standardin mukaiseen uunikuivausmenetelmään verrattuna kokopuuhaakeella.



Kuva 20. MR-mittauksen tarkkuus standardin mukaiseen uunikuivausmenetelmään verrattuna rankahakeella.

Kuten kuvista 19 ja 20 voi nähdä, MR-mittauksen tarkkuus hakeilla on erittäin hyvä verrattuna standardin mukaiseen kosteusmittaukseen. Tarkkuus on hyvä myös laajalla kosteusalueella. MR-prototyypillä mitattiin myös pilkenäytteitä siten, että pilkkeistä leikattiin noin näyteastian kokoinen näyte mittaukseen. Näytteiden kosteuspitoisuuden vaihtelu oli suuri. Kuvassa 21 on esitetty MR-mittauksen tarkkuus pilkemittauksessa.

9. Standardimäärityksen ja MR-mittauksen vertailu

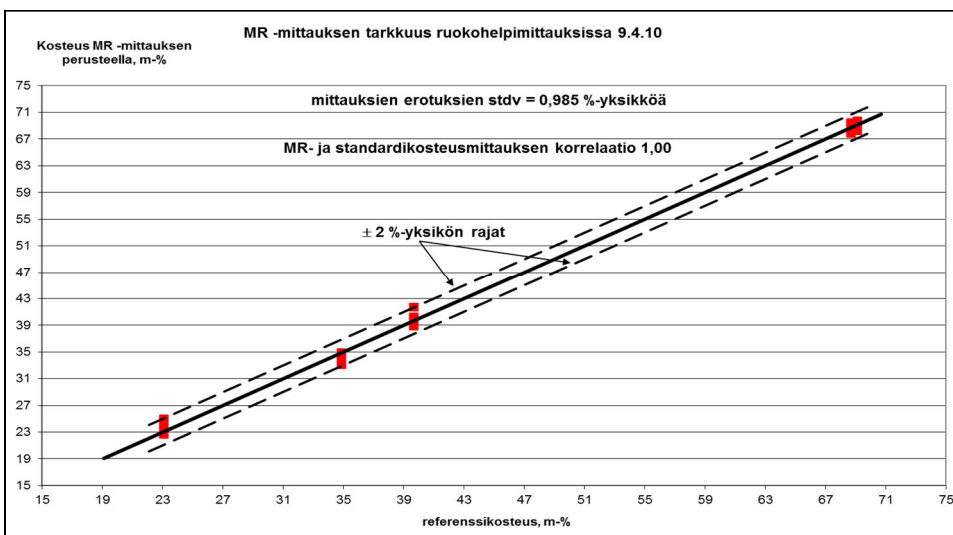


Kuva 21. MR-mittauksen tarkkuus standardin mukaiseen uunikuivausmenetelmään verrattuna pilkepalloilla.

Kuvassa 21 tarkkuus on hieman pienempi kuin hakkeilla, mutta silti vielä hyvin tyydyttävä. Todennäköisesti tämä johtuu siitä, että mittausalue on laaja (n. 10–60 m-%), joka voi helposti nostaa suhteellista virhettä. Toinen mahdollinen selitys on, että pilkepalloissa sinänsä on kosteusjakautuma, joka on suurempi kuin pienemmissä hakepalloissa. Magneettikenttä ei myöskään ole aivan tasainen, mikä johtaa pieneen epätarkkuuteen näytteillä, joilla on myös sisäinen kosteusjakautuma.

MR-prototyypin tarkkuutta tutkittiin myös korsibiomassalla, jolla tehdyt mittaukset on esitetty kuvassa 22.

9. Standardimäärittelyn ja MR-mittauksen vertailu



Kuva 22. MR-mittauksen tarkkuus standardin mukaiseen uunikuivausmenetelmään verrattuna ruokohelpinäytteillä.

Ruokohelpinäytteet otettiin kairalla helpipaalista MR-mittauksen tarkkuusvertailuun (kuva 23).



Kuva 23. Näytteenottokohta helpipaalissa ja näyte MR-prototyyppimittarin näyteastiassa.

Kairausnäytteitä ei murskattu, vaan MR-mittarin näyteastia pakattiin mahdollisimman täyteen helpikortta. Tämä kuitenkin merkitsi, että näyteastiaan ei ollut mahdollista saada kovin suurta massamäärää, kun korsi oli kuivaa. Siksi näissä tapauksissa absoluuttinen vesimäärä näyteastiassa jäi pieneksi, mikä vaikuttaa suhteelliseen tarkkuuteen. Tästä huolimatta MR-mittaus oli hyvä myös korsibiomassalla.

10. Näytekäsittelyn (näytteen jakamisen) vaikutus MR-mittauksen tarkkuuteen

Yksittäisnäytteen tilavuus riippuu biopolttoaineen partikkelikoosta standardin (Kiinteät biopolttoaineet. Näytteenotto SFS-EN 14778) mukaan toimittaessa. Tilavuuden laskemiseen standardissa on esitetty kaava (3).

$$Vol_{incr} = 0,5, \text{ kun } d_{95} < 10 \text{ mm}$$

$$Vol_{incr} = 0,05 \cdot d_{95}, \text{ kun } d_{95} \geq 10 \text{ mm}$$

Kaava 3. Yksittäisnäytteen koon laskeminen.

Vol_{incr} = yksittäisnäytteen pienin tilavuus, litraa

d_{95} = nimellisesti suurin pala/raekoko, mm

Kaavan 3 mukaan yksittäisnäytteen koko on 5 litraa, kun palakoko on 100 mm ja 3 litraa, kun palakoko on 60 mm. Kun MR-laitetta testattiin, niin yksittäisnäytteen kooksi valittiin 5 litraa, joka vastaa 100 mm:n nimellisesti suurinta palakokoa polttoaine-erässä, johon näytteenotto kohdistuu (kuva 24).

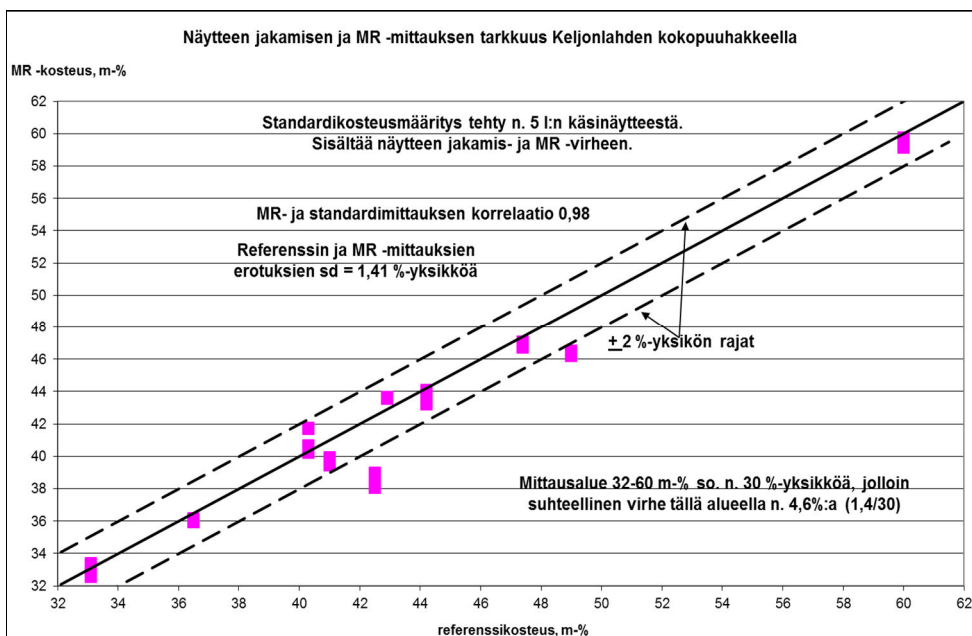


Kuva 24. Näytteenottoa hakkeen kenttävarastoista voimalaitoksella.

MR-kosteusmittaria sovellettiin myös siten, että 5 litran yksittäisnäyte jaettiin huolellisesti kahdeksi mittaussäilytyksiksi: toisesta 300 g:n mittaussäilytyksestä tehtiin standardin mukainen kosteusmääritys uunissa ja toisesta 2 x 150 g:n säilytyksestä

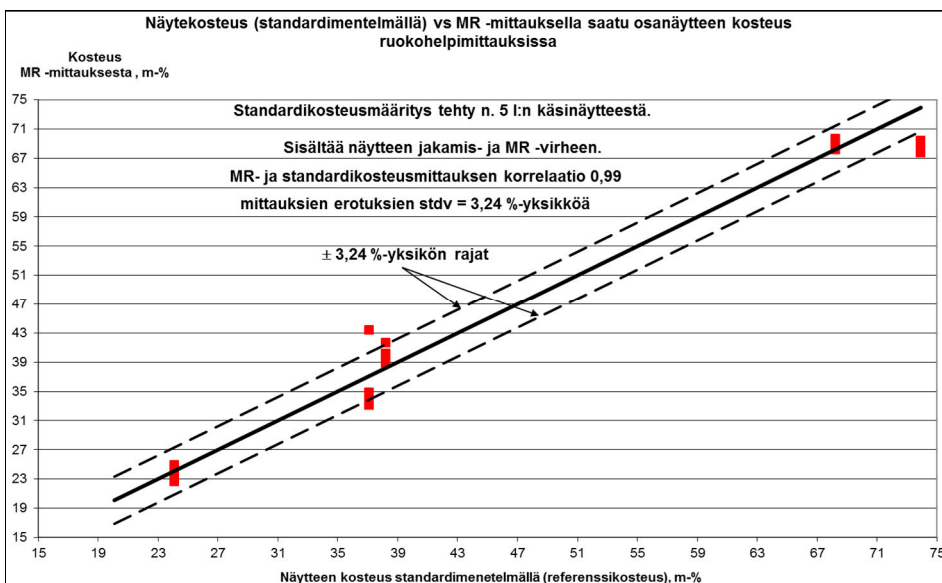
10. Näytekäsittelyn (näytteen jakamisen) vaikutus MR-mittauksen tarkkuuteen

määritettiin kosteus MR-laitteella. Näin saatiin tietoa 5 litran näytteen sisäisestä kosteusjakautumasta ja näytekäsittelyn vaikutuksesta MR-mittauksen tarkkuuteen ja myös standardimääritykseen. Kuvissa 25 ja 26 on esitetty MR-mittauksen tarkkuus, kun mittaus sisältää myös näytekäsittelyn (jakamisen) aiheuttaman virheen. Nämä mittaukset tehtiin kokopuuhaikkeella ja ruokohelpinäytteillä.



Kuva 25. MR-mittauksen tarkkuus verrattuna standardin mukaiseen uunikuivaukseen, kun virheessä on mukana myös näytekäsittelyn (jakamisen) aiheuttama epätarkkuus kokopuuhaikkeella.

10. Näytekäsittelyn (näytteen jakamisen) vaikutus MR-mittauksen tarkkuuteen



Kuva 26. MR-mittauksen tarkkuus verrattuna standardin mukaiseen uunikuivaukseen, kun virheessä on mukana myös näytekäsittelyn (jakamisen) aiheuttama epätarkkuus ruokohelpinäytteillä.

Kuvat 25 ja 26 näyttävät selvästi, kuinka paljon näytekäsittely, joka tässä tapauksessa oli 5 litran yksittäisnäytteen jakamista, vaikuttaa materiaaleilla, joille on ominaista, että kosteuspitoisuuden hajonta on suuri. Kuvien perusteella voidaan havaita eroja myös eri polttoaineiden välillä: itse asiassa ruokohelpinäytteiden kosteuspitoisuuden hajonta on suurempi kuin tässä tapauksessa kokopuuhaikkeella. Tätä tukevat mm. kosteusalueessa näkyvät erot.

Näytekäsittely vaikuttaa kosteuspitoisuuden eräkohtaisen määrityksen tarkkuuteen. Kuitenkin merkittävin tarkkuuteen vaikuttava tekijä metsästä saatavilla biopolttoaineilla on itse näytteenotto. Yleensä näin on melkein kaikilla biopolttoaineilla. Tämä johtuu hyvin suuresta kosteuspitoisuuden hajonnasta, joka johtuu vuodenaikojen vaihtelusta, varastointijärjestelyistä sekä toimituskäytännöistä ja maantieteellisestä sijainnista erityisesti pohjoisissa oloissa. Siksi myös biopolttoaineiden laadun hallinnan tason nostamiseksi EU-tasolla on esim. toteutettu laaja biopolttoaineiden standardointihanke, joka käsittää mm. näytteenotto- ja näytekäsittelystandardit (SFS-EN14778 ja 14780). Näiden standardien käyttöönotto ja soveltaminen Suomen oloihin on jatkunut kansallisella tasolla.

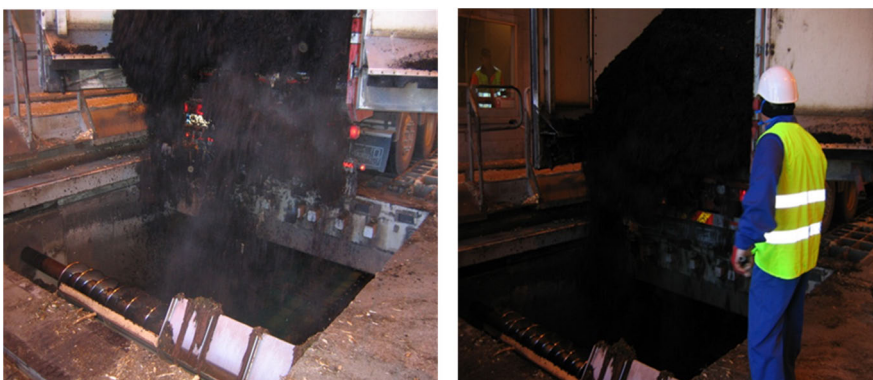
11. MR-mittauksen käyttö VTT:ssä biopolttoaineiden kosteuden määrittämisessä

Kun uudet biopolttoaineen näytteenotto- ja näytekäsittelystandardit (SFS-EN14778 ja 14780) otettiin Suomessa käyttöön, osoittautui hyvin pian, että näytteenotto-standardissa suositeltujen varianssi- ja tarkkuusarvojen käyttö johtaisi hyvin suuriin yksittäisnäytelukumääriin (vrt. kohta 2.1.1). Erityisesti tämä olisi koskenut metsästä saatavia puupolttoaineita, joiden osuus primäärienergian kulutuksesta on kasvanut nopeasti ja jonka odotetaan kasvavan vielä tulevaisuudessa. Kansallinen tavoite vuoteen 2020 mennessä on metsähakkeen osalta 13,5 Mm³ (97 PJ) lämmön ja voiman tuotannossa. Esimerkiksi vuonna 2007 metsähaketta käytettiin 22 PJ, jolloin lisäystä vuoteen 2020 tulisi 341 % (Heinimö et. al. 2011). Edellä mainitut luvut eivät pidä sisällään mahdollista toisen sukupolven nestemäisten biopolttoaineiden valmistusta. Siksi energia- ja metsäteollisuuden sekä muutamien energiayhtiöiden ja laitevalmistajien toimesta käynnistettiin projekti, jonka nimi oli CEN-sovellus, Hankkeen päätavoitteena oli määrittää edustavasti kosteus- ja tuhkapitoisuuden hajonnat ja varianssiarvot metsästä saataville puupolttoaineille oloissa, jotka Suomessa vallitsevat.

Hanke toteutettiin siten, että kuudella voimalaitoksella eri puolilla maata järjestettiin metsäpolttoaineisiin kohdistuva näytteenotto. Metsäpolttoainelajikkeet olivat metsätähdehake, kokopuuhake, runkopuuhake ja kantomurska. Voimalaitokset sijaitsivat pohjois-etelä-suunnassa Rovaniemeltä Kotkaan ja itä-länsi-suunnassa Mikkelistä Seinäjoelle ja ajallisesti näytteenottoa tehtiin kolmena vuodenaikana: talvella, kesällä ja syksyllä. Neljällä laitoksella näytteenotto perustui käsinäytteenottoon (kuva 27) ja kahdella mekaaniseen automatisoituun näytteenottoon (kuva 28). VTT vastasi projektin toteutuksesta ja käsinäytteenotto tehtiin noudattaen uutta näytteenottostandardia (SFS-EN 14778).



Kuva 27. Käsinäytteenottoa hakkuutähdehakseesta: vasemmalla alkamassa kontin purkaus ja oikealla kuljettaja sekä tutkijat ottamassa näytteitä. Kuormakuvassa näkyy hakkeen lajittuminen lastauksen (hakepuhallin) ja kuljetuksen vuoksi.



Kuva 28. Mekaanista näytteenottoa (vasemmalla) ja käsinäytteenotto samasta kuormasta (oikealla).

Projektin alusta alkaen oli selvää, että näytemäärä ja määrityksien lukumäärä tulevat olemaan hyvin suuria. Tavoitteena oli ottaa 10 yksittäisnäytettä kuormasta tai vastaavasta määrästä jokaisesta polttoainelajikkeesta. Laitoksella otettiin näytteet aina useista tietyistä polttoainelajikkeista käsittävistä kuormista, jotka muodostivat yhden päivän toimituserän. Jotta päästään myös kuormakohtaiseen hajontaan, niin myös jokaisesta 5 litran yksittäisnäytteestä määritettiin kosteuspuiteisuus. Tuhkamääritykset tehtiin vain kantomurskeesta tai -hakseesta, koska kantomateriaalia koskevaa tuhkatutkimusta oli julkisesti vähän saatavilla. Kaikki arvot on taulukoitu keskiarvoina, jotta niitä voidaan soveltaa myöhempiin tarkasteluihin ja laskelmiin. Niiden perusteella on laskettu mm. pohjosiin oloihin soveltuva tarkkuusvaatimus. Projektissa syntyi myös paljon muuta tietoa polttoaineen laadusta ja sen vaihtelusta vuodenaikojen ja toimitustapojen mukaan sekä käsitys laitoksilla sovelletun

näytteenoton tarkkuudesta, joka pohjasi Puupolttoaineiden laatuohjeisiin 1998. Projektin avulla pyrittiin myös kehittämään metsäpolttoaineiden näytteenoton ohjeistusta. Lisäksi testattiin kaksi mekaanisen automatisoidun näytteenoton ”päätyyppiä” vertaamalla niitä standardin mukaiseen käsinäytteenottoon.

Koska laaja näytteenotto edellytti hyvin suurta kosteuspitoisuusmäärittämis- lukumäärää, niin kosteusmittauksissa päätettiin käyttää nopeaa instrumentaalimit- tausta hitaan standardin mukaisen uunikuivauksen sijaan. Tavoitteena oli näin vähentää työtä ja hallita kustannuksia. Lähes samanaikaisesti Vaisala Oyj oli kehittämässä magneettiseen resonanssiin perustuvaa instrumentaalikosteusmit- tausta. VTT oli myös kehittämisessä mukana erityisesti ensimmäisen prototyypin testauksessa. Tässä yhteydessä VTT:llä tutkittiin MR-prototyypin tarkkuutta hak- keilla ja korsibiomassalla. Nämä testit osoittivat, että MR-periaatteella toimiva laite on tarkka ja luotettava mittari verrattuna muihin mahdollisiin vaihtoehtoihin. Lisäksi laitteen kalibrointi oli helppoa hieman rautasuolaa sisältävää vettä käyttäen. Erillisiä materiaalispesifisiä kalibrointikäyriä ei tarvittu. Vaisala myös luovutti prototyypin VTT:n käyttöön CEN-sovellus-hankkeen kosteusmittauksia varten.

Ensimmäinen tehtävä instrumentaalimenetelmän käyttöönotossa oli varmistaa laitteen tarkkuus biopolttoaineiden kosteusmittauksissa, jotka on kuvattu kohdassa 9. Jotta saadaan parempi yhtenevyys kosteusmäärittämisstandardin (SFS-EN 14774) kans- sa, niin yhdestä yksittäisnäytteestä tehtiin aina kaksi määrittystä MR-prototyypillä. Las- kelmissa käytettiin keskiarvoa. Kaikissa tapauksissa 5 litran yksittäisnäyte jaettiin huolellisesti kahdeksi MR-näytteeksi laitteen näyteastiaan, jolloin kummassakin oli 150–200 g näytemateriaalia (kuva 29). Yhden kuorman analysointi merkitsi 20:tä erillistä kosteusmittausta MR-laitteella. Ennen 5 litran näytteen jakamista näyte pantiin n. 10 litran ämpäriin, jota ravisteltiin ja jonka sisältö sekoitettiin hyvin. Me- netelmä oli samanlainen kuin MR-laitteen tarkkuuden määrittämisessä.



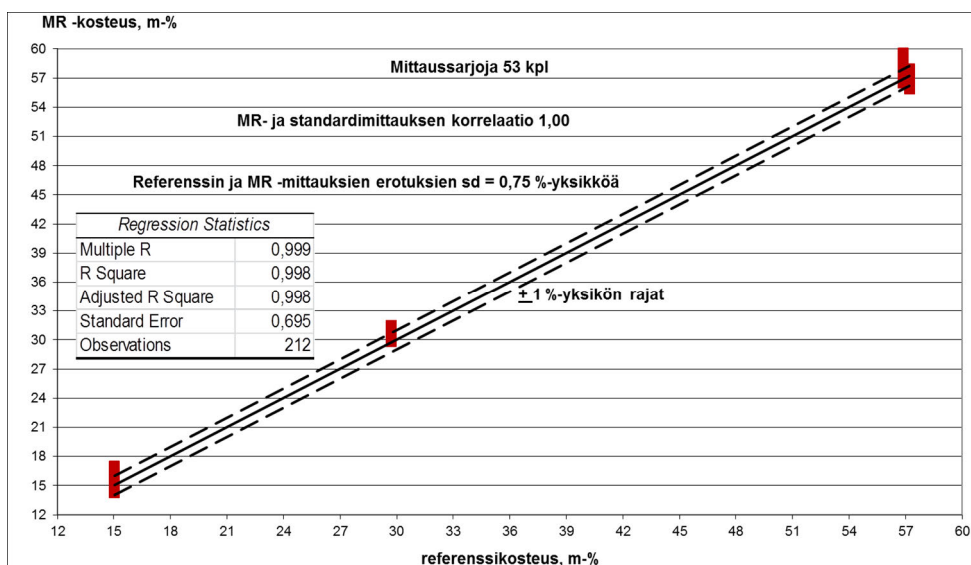
Kuva 29. Yksittäisnäytteen jakamisen välineet (vasemmalla) ja oikealla kuva yhden kuorman yksittäisnäytteistä MR-laitteen mittaustasioissa.

Seuraava vaihe oli varmistaa, että MR-laite oli myös luotettava pidempään työ- kenneltäessä. Siksi prototyyppi kalibroitiin joka päivä ennen mittauksia sekä usein

11. MR-mittauksen käyttö VTT:ssä biopolttoaineiden kosteuden määrittämisessä

myös mittausperiodin aikana, jos jotakin odottamatonta ulkoisissa oloissa ilmeni, kuten voimakas lämpötilan lasku, kun hallin ovet avattiin talviaikana. Jokaisen kalibroinnin jälkeen mitattiin myös näytteitä, joilla on tunnettu kosteuspitoisuus laajalla kosteusalueella (kuva 30). Vastaavasti tehtiin jokaisen 10 yksittäisnäytteen mittauksen jälkeen. Kuva 30 esittää tunnettujen näytteiden mittaustulokset kahden kuukauden periodilta vuonna 2011. Mittaukset näyttävät, että MR-mittauksen tarkkuus on pysynyt hyvänä pitemmälläkin aikavälillä.

Kolmas tehtävä oli määrittää näytekäsittelyn ja mittauksen varianssi (V_{PT}), kun MR-prototyyppiä käytettiin näytteenottostandardin (SFS-EN 14778) mukaisesti (vrt. kaava 1). Myös V_{PT} -arvon vuoksi kustakin 5 litran yksittäisnäytteestä päätettiin tehdä kaksi erillistä MR-mittausta.



Kuva 30. MR-mittauksen tarkkuuden varmistaminen mittaamalla säännöllisesti kosteudeltaan tunnettuja biopolttoainenäytteitä.

12. MR-mittauksen käytettävyys, edut ja rajoitteet VTT:n kokemuksen perusteella

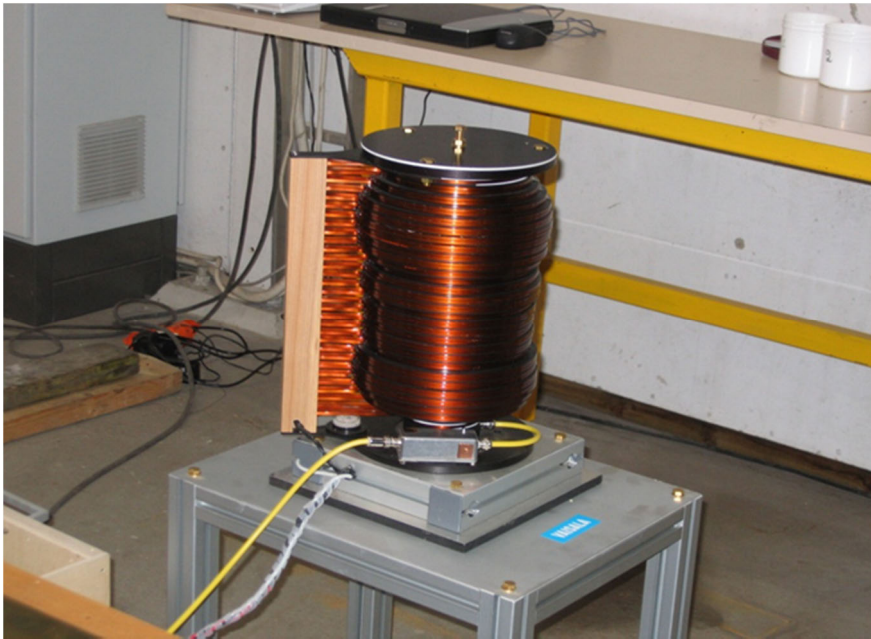
MR-mittauksen periaatteet on tunnettu ja mittausta on käytetty jo 1950-luvulta lähtien. Menetelmästä on tullut kemiallisen instrumentaalianalyysin perustyökalu analysoitaessa useimpia yhdisteitä, erityisesti vetyä sisältäviä aineita. Nykyisin MR-mittausta käytetään eräänä spektroskooppisena peruslaitteena yhdisteiden ja makromolekyyliden rakennetutkimuksessa. MR-menetelmä on myös laajentunut lääketieteelliseen diagnostiikkaan ns. magneettikuvauksena (MRI). Koska menetelmä on tarkka, sitä on kauan yritetty soveltaa uusille alueille tekemällä laitteesta käyttäjäystävällisempi, pienempi ja mahdollisesti liikuteltava halvempi laite. Useimmiten haasteena on ollut hallita magneetin kokoa ja saada pienemmällä laitteella tasainen magneettikenttä mitattavassa näytteessä. Nykyinen instrumentiteknikka mahdollistaa magneetin koon hallinnan ja kehittyneemmän radiotaajuustekniikan sekä ennen kaikkea paremmat työkalut signaalin käsittelyyn ja spektrin hyödyntämiseen. Siksi viime aikoina on tehty uusia potentiaalisempia yrityksiä toteuttaa yksinkertaisempi ja liikuteltava MR-laite myös pelkkään eri materiaalien kosteusmittaukseen, kuten biopoltoaineiden kosteuden mittaukseen.

VTT:llä käytössä olleesta Vaisalan MR-prototyyppilaitteesta saatujen kokemusten mukaan menetelmä on tarkka biopoltoaineiden kosteusmittauksessa. Käytännössä se on ollut tarkin laite verrattuna muihin samalla tavoin käytettäviin "at-line"-periaatteella toimiviin laitteisiin biomassojen kosteuspitoisuuden mittauksessa. Siksi MR-menetelmään perustuva prototyyppilaitte valittiin laitteeksi, jota käytettiin hankkeessa, jossa uutta näytekäsittelystandardia (SFS-EN 14778) sovellettiin Suomen oloihin. Prototyyppilaitteen "absoluuttinen" tarkkuus voitiin varmistaa, koska MR-mittaus ei muuta mitattavan materiaalin ominaisuuksia mahdollistaen samasta näytteestä tapahtuvan standardin mukaisen (SFS-EN 14774) uunikuivauksen. Samoin on toimittu kaikkien muidenkin menetelmien osalta, joilla on ollut mahdollista näin menetellä. Päätös menetelmän valinnasta tehtiin em. tietojen perusteella.

Toinen hyvin merkittävä asia, joka vaikutti laitteen käyttöön CENsovellushankkeessa oli, että MR-laitteen kalibrointi on yksinkertaista. Kalibrointi voitiin tehdä vedellä, johon oli lisätty hieman rautasuolaa. Laitteella on tällä kalibroinnilla mahdollisuus mitata hyvin erityyppisiä materiaaleja, eikä erillisiä materiaalispesifisiä kalibrointikäyriä tarvita. Tämä on myös olennainen etu verrattuna muihin sa-

mantyyppisiin laitteisiin. Prototyypimittari osoittautui myös luotettavaksi pitemmällä käyttöväillä, ja tulokset olivat toistettavia.

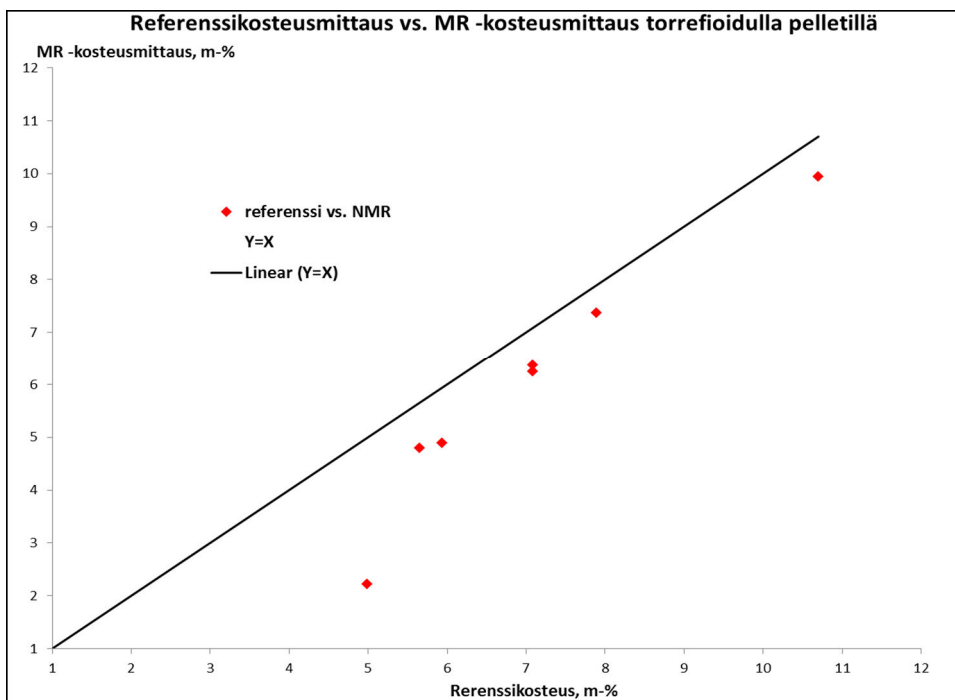
Suurimmat rajoitteet MR-prototyypin käytössä liittyivät lämpötilaherkkyteen, kun mitattiin näytteitä, joiden absoluuttinen vesimäärä oli pieni. Mainitut asiat ovat melko yleisiä instrumentaalimenetelmien rajoitteita. MR-mittarin kalibroinnissa on tärkeää, että kalibrointi ja kalibroitveden lämpötila vastaavat mittauslämpötilaa. Myös mittauksen aikana tulee välttää suuria lämpötilavaihteluita. Vaisalan prototyyppi oli herkkä kylmälle tai kuumalle ilmavirtaukselle magneetin avoimen rakenteen vuoksi (kuva 31).



Kuva 31. Vaisalan MR-prototyypin sähkömagneetti.

Kuvassa 31 on esitetty prototyypin tarkkuuden testausta tapauksessa, jossa näyte sisältää absoluuttisesti vähän vettä. Materiaali tässä tapauksessa on ollut torrefioidusta puusta tehtyjä pellettinäytteitä. Kuvasta 32 voi myös havaita, että mittauksessa on todennäköisesti ollut systemaattista virhettäkin, jota voidaan signaalikäsittelyllä korjata, mutta tuskin tässä tapauksessa kokonaan poistaa.

12. MR-mittauksen käytettävyys, edut ja rajoitteet VTT:n kokemuksen perusteella



Kuva 32. MR-mittauksen tarkkuus standardin mukaiseen uunikuivausmenetelmään verrattuna torrefioidusta puusta tehdyillä pelleteillä.

Vaisala otti pienestä vesimäärästä MR-mittaukseen aiheutuvan virheen huomioon alustavissa ohjeissaan siten, että pyydettiin välttämään mittaus sellaisissa näytteissä, joissa absoluuttinen vesimäärä näyteastiassa olisi vähemmän kuin 20 g H₂O. Tämä kosteus(vesi)pitoisuus merkitsee n. 10 m-%:n kosteuspitoisuutta mitausnäytteessä, jos näyteastian saadaan 150–200 g näytettä. Natiivien biopoltoaineiden kosteuspitoisuus on harvoin alle 20 m-%. Normaalisti kosteuspitoisuus voi alkaa n. 20 m-%:sta ja päättyä n. 65 m-%:iin.

MR-menetelmä on herkkä ulkoisille sähkö- ja magneettikentille, ja lisäksi lähellä olevat suuret ferromagneettiset rakenteet voivat häiritä mittauksia. VTT:llä prototyyppilaitte oli sijoitettu tutkimushalliin, jossa oli suuria koelaitteita. Mittarin lähellä oli teräsrakenteita ja kaapeleita sekä sähkökäyttöisiä laitteita. Vaisala oli määritellyt mittarille minimietäisyydeksi 60 cm laitteista tai kaapeleista, jotka voivat aiheuttaa häiriöitä MR-mittaukseen. Ohjeita pyrittiin noudattamaan, mutta täysin se ei ollut mahdollista. Tästä huolimatta sähkökenttien (esim. moottorien käynnistyminen/pysähtyminen) ja teräsrakenteiden vaikutusta mittauksiin ei havaittu. Sen sijaan tärinää johtuvaa vaikutusta venymäliuska-anturilla toteutettuun punnitukseen voitiin havaita esimerkiksi, kun truckki liikkui mittauspaikan ohi.

Suurin Vaisalan prototyyppilaitteen heikkous biopoltoaineiden kosteuspitoisuuden mittauksessa oli mittausastian pieni tilavuus (630 ml) suhteessa siihen massamäärän,

12. MR-mittauksen käytettävyys, edut ja rajoitteet VTT:n kokemuksen perusteella

jonka kosteus tulisi saada kerralla määritetyksi. Siksi VTT:n mittauksissa käytettiin aina samasta (yksittäis)näytteestä rinnakkaisnäytettä, jonka keskiarvoa käytettiin edelleen prosessoinnissa. Näin saatiin parempi vastaavuus standardimäärityksen (SFS-EN 14774) kanssa, joka edellyttää 300 g:n massamäärää kosteuden määrittämisessä. Varsinaisen mittauksen näkökulmasta tämä ei ole kovin ratkaisevaa, koska MR-mittauksen tulos saadaan muutamassa sekunnissa. Kuitenkin näytekäsittelyn kannalta asialla on merkitystä, koska jakamisessa menee aikaa ja käsitteilyoperaatiot lisäävät virhemahdollisuutta.

13. MR-mittauksen jatkokehittäminen

Kaikissa nykyaikaisissa teollisissa prosesseissa tarvitaan jatkuvaa ja luotettavaa tietoa prosessista. Tämä on käytännössä merkinnyt on-line-mittauksien yhä laajempaa soveltamista tärkeimpien parametrien osalta. Jatkuvatoimisten mittauksien kehittäminen on huomattavasti haastavampaa kuin näytteenottoon perustuvien ”at-line”-periaatteella toimivien laitteiden. Hyvä esimerkki tästä on ollut biomassapolttoaineiden kosteuden on-line-mittauksen kehittäminen. Tällä hetkellä markkinoilla ei olekaan luotettavaa jatkuvatoimista biopolttoaineiden kosteusmittausmenetelmää eikä laitetta. Heijastusabsorptioon ja kokospektrimittaukseen perustuvasta lähi-infrapunamittauksesta löytyy sovelluksia homogeenisille materiaaleille (esim. paperiraina), joilla kosteus on tasaisesti jakautunut. Haasteena on kuitenkin vielä ollut saada aikaan riittävän yleinen kalibrointimalli epähomogeenisille materiaaleille. Mikroaaltoihin perustuvissa on-line-menetelmissä on myös vielä kehittämistä, koska niissä tarvitaan materiaalispesifinen kalibrointi ja haasteena on myös tiheysvaihtelut. Periaatteessa MR-menetelmä ei ole kovin herkkä em. mainituille tekijöille, mutta ongelman muodostavat mahdollisen on-line-sovelluksen vaatimat suuret rakenteet, jotka johtavat kestämättömään investointiin. Eniten tämä johtuu siilo- tai kuljetinmittauksiin vaadittavan magneetin koosta. Ongelma voidaan ”kiertää” MR-menetelmässä samoin kuin useilla muilla menetelmillä kehittämällä mekaanista ja automaattista näytteenottoa yhdessä ”at-line”-mittauksen kanssa. Tätä mahdollisuutta tutkittiin jonkin verran myös Vaisalan toimesta (kuva 33).



Kuva 33. MR-prototyypin testausta.

Nopeasti huomattiin, että edustava näytteenotto kosteusmittausjärjestelmän osana on vaikeaa, jos näytteenottoastian tilavuus on prototyyppilaitteen mittaustastian kokoinen. Siksi keskusteltiin myös näyteastian koon kasvattamisesta. Keskusteluissa oli esillä tavoitteena sellainen näyteastian koko, että mittaukseen saadaan kerralla massamäärä, jonka kosteusmittausstandardi (SFS-EN 14774) edellyttää (300 g). Tämä massamäärä merkitsee biopoltoaineilla n. litran suuruista astiaa. Em. kokoluokan astia ei sinänsä merkinnyt kovin suurta rakenteellista muutosta käytössä olleeseen prototyyppiin. Prototyypin magneetin koko mm. pysyisi ennallaan, joka vaikuttaa eniten kokoon ja liikuteltavuuteen. Muutoksen vaikutus MR-prototyypin tarkkuuteen pitää luonnollisesti varmistaa, koska esim. magneetikenttä ei reuna-alueilla ole välttämättä tasainen.

Yleisesti voidaan todeta, että näyteastian koon kasvattaminen tekee MR-mittauksen vertailukelpoisemmaksi standardimittauksen kanssa. Se myös vähentää näytekäsittelyyn tarvittavaa työtä ja virhemahdollisuuksia. Myös partikkelikooltaan suurempia näytteitä on sellaisenaan mahdollista mitata. Näyteastian koko suunniteltiin kaksinkertaistettavaksi prototyypin astiasta (kuva 34).



Kuva 34. Kaksi MR-prototyypin näyteastiaa, joissa on murskattua kantomateriaalia.

MR-mittausperiaatetta voidaan käyttää on-line-mittausratkaisuna yksinkertaisimmin putken tai putkikuljettimen yhteydessä. Näissä ratkaisuissa prosessi- ja energiateollisuuden yhteydessä tarvitaan kuitenkin voimakkaita magneettikenttiä. Lisäksi on otettava huomioon, että metallirakenteet ja kuljettimien metallivahvikkeet häiritsevät mittausta. Rakenteet mahdollisesti muistuttaisivat lääketieteellisiä MRI-sovelluksia. Etuna voisi olla, että mittauksesta saadaan myös paljon muuta informaatiota kuin vain kosteuspitoisuus. Tällä hetkellä em. kuvatulainen mittaus on vielä liian raskas esim. biopoltoaineille, paitsi ehkä tutkimuskäytössä. Täyden mitan ratkaisuissa mitattavan materiaalin arvo tulisi olla suurempi, jotta investointiin kannatta panostaa. Siksi ehkä ensimmäiset jatkuvatoimiset MR-mittaukset toteutetaan lääketeollisuudessa, jossa muoviset linjat ovat yleisiä ja kokoluokka pienempi sekä tuotteet usein hyvinkin arvokkaita.

14. Johtopäätökset

MR-kosteusmittarilla on mahdollista nopeasti ja tarkasti määrittää eri biopolttoainesten kosteuspitoisuus mittarin prototyypistä saadun kokemuksen perusteella. Mittarion ollut VTT:llä käytössä noin vuoden ajan vuonna 2011. Mittaustarkkuus oli verrattavissa standardikosteusmäärityksen (SFS-EN 14774) antamiin tuloksiin. Prototyypimittari oli luotettava ja helposti kalibroitu.

Prototyyppi toimi "at-line"-periaatteella, joka merkitsee, että edustava näytteenotto on tärkeää määritettäessä biopolttoaine-erän keskimääräistä kosteuspitoisuutta. MR-mittaus on herkkä lämpötilavaihteluille, ja kalibrointi pitää tehdä samassa lämpötilassa kuin itse mittaus. Jäisiä näytteitä ei voida mitata. Herkkyys ulkopuolisille sähkö- ja magneettikentille sekä teräsrakenteille oli odotettua pienempi. Prototyyppiin vaikutti tärinä, johon laitteen venymäliuskaan perustuva vaakajärjestelmä reagoi.

Suurin haaste MR-prototyypin käytössä oli suhteellisen pieni mittaustastia, jonka tilavuus oli hieman yli puoli litraa (630 ml). Suurin massamäärä, joka biopolttoaineilla voitiin saada mittaustastiaan, oli n. 200 g ja keskimääräinen massa n. 150 g. Tämä määrä on n. puolet siitä, mitä uunikuivausstandardi (SFS-EN 14774) edellyttää. Siksi VTT:llä mitattiin samasta (yksittäis)näytteestä aina kaksi näytettä ja niiden keskiarvoa käytettiin laskelmissa ja vertailuissa. Pieni näytemäärä nostaa myös näytekäsittelyvirhettä. Jo hyvin alkuvaiheessa laitetoimittaja (Vaisala Oyj) suunnitteli näytteen mittaustilavuuden kasvattamista. Siksi myös testattiin näyteastiaa, jonka koko oli noin kaksi kertaa prototyypin näyteastiaa suurempi, tekemättä laitteeseen mitään suurempia muutoksia. Tärkeää oli pitää magneetin koko hallittuna, joka vaikuttaa käytettävyyteen ja liikuteltavuuteen. VTT ei ollut mukana em. testeissä.

VTT osallistui Vaisalan MR-laitteen jatkokehittämistöimiin, joissa lopullisena tavoitteena oli jatkuvatoiminen laite. Tällöin oli selvää, että yksinkertaisin vaihtoehto oli pyrkiä toteuttamaan edustava mekaaninen näytteenotto, joka yhdistetään MR-mittaukseen. Kyseessä ei tuossa vaiheessa ollut suoraan kuljetinlinjaan rakennettu MR-laitteisto, joka olisi vaatinut raskaita rakenteita ja johtanut suureen investointiin. Tällaisen laitteen analogia on lähinnä MRI-laitteissa, joita käytetään diagnostisessa magneettikuvauksessa.

VTT:llä tehdyissä kuljetinlinjalla tapahtuneissa testeissä osoittautui, että myös on-line-periaatteella toimivalle laitteelle prototyypin näyteastian koko oli liian pieni edustavan näytteen saamiseksi hihnalta putoavasta polttoainevirrasta. Tämä

vahvisti jo aikaisemmin muodostunutta käsitystä, että mittausastian koon suurentaminen olisi tärkeää seuraavana kehittämisvaiheena pyrittäessä tarkkaan ja luotettavaan instrumentaalikosteusmittaukseen.

15. Yhteenveto

Biomassaa käytetään paljon polttoaineena, ja sen käyttö kasvaa energialähteenä sekä raaka-aineena nestemäisten biopolttoaineiden valmistuksessa. Kaikki nämä prosessit hyötyvät, jos biomassan kosteus tunnetaan edeltä käsin kaikissa oloissa. Biopolttoaineiden kauppa perustuu enenevässä määrin polttoaineen energiasisältöön, joka lisää nopean ja tarkan kosteuspitoisuuden määrittämisen tarvetta. Viime vuosina on EU-tasolla toteutettu myös laaja biopolttoaineiden standardointi, joka korostaa laadunhallinnan ja laatutietojen tärkeyttä hankinta- ja toimitusketjun jokaisessa vaiheessa.

Periaatteessa kosteuspitoisuutta voidaan mitata monella instrumentaalimittaukseen perustuvalla menetelmällä. Tyypillisiä tekniikoita ovat mm. infrapuna (IR, NIR), radiotaajuus (RF), mikroaalto, radiometriset, sähkönjohtavuuteen ja kapasitanssiin perustuvat laitteet. Myös magneettista resonanssia (NMR) ja termisten neutronien absorptiota on käytetty.

MR-menetelmän periaatteet on tunnettu ja menetelmää on käytetty jo 1950-luvulta lähtien. Siitä on tullut hyvin käytetty instrumentaalianalyysimenetelmä kemiassa. Se on myös tunnettu tarkkana menetelmänä, jota on käytetty analysoitaessa erilaisia yhdisteitä ja erityisesti vetyä sisältäviä aineita. Nykyisin MR-tekniikkaa käytetään spektroskopiassa ja rakenneanalyyseissä. MR-tekniikan hyödyntäminen on laajentunut lääketieteelliseen diagnostiikkaan, magneettikuvaukseen (MRI). Koska MR-periaatteella toimiva mittaus on tiedetty tarkaksi, niin jo kauan on pyritty kehittämään laitteesta käyttäjäystävällisempi, pienempi ja liikuteltavampi mittari. Useimmiten haasteena on ollut magneetin koon hallinta, jotta saadaan samalla riittävän tasainen magneettikenttä. Nykyinen instrumentiteknikka on mahdollistanut magneettien ja RF-lähettimeiden sekä -vastaanottimien kehittämisen ja ennen kaikkea tehokkaamman signaalien käsittelyn ja spektrien analysoinnin. Siksi 2000-luvulla on tehty uusia yrityksiä toteuttaa yksinkertaisempia ja liikuteltavia MR-laitteita myös pelkään materiaalin kosteuden määrittämiseen esimerkiksi biomassoilla.

VTT on käyttänyt Vaisala Oyj:n kehittämää MR-prototyyppilaitetta noin vuoden ajan vuonna 2011 eri biopolttoaineiden kosteuden mittauksessa. Ensimmäinen vaihe VTT:ssä oli määrittää laitteen tarkkuus kosteusmittauksessa verrattuna standardissa (SFS-EN 14774) kuvattuun uunikuivausmenetelmään. Tarkkuuden testaus tehtiin siten, että ensiksi MR-laitteella mitattiin näytteen kosteus ja välittömästi tämän jälkeen samasta näytteestä tehtiin standardin mukainen uunikuivaus.

Menettely on mahdollinen siksi, että MR-mittaus ei muuta näytteen ominaisuuksia. Erityisesti näin on kosteuden osalta, koska varsinainen MR-mittaus kestää vain muutaman sekunnin. Nämä testit osoittivat, että prototyypin "absoluuttinen" tarkkuus oli verrattavissa standardin mukaiseen kosteuspitoisuuden määrittämiseen. Prototyyppi oli myös luotettava ja helposti kalibroitu. Kalibroiintiin tarvittiin vain vettä, johon lisättiin muutama gramma rautasuolaa. Materiaalispesifisiä kalibrointikäyriä ei tarvittu. Osoittautui myös, että MR-mittaus oli tarkempi kuin muut vastaavatyypiset samalla tavalla käytettävät instrumentaalilaitteet, joita VTT:llä on ollut käytössä.

Suurin haaste MR-prototyypin käytössä oli mittausastian koko, joka oli 630 ml. Siksi astiaan pystyttiin panemaan tyyppillistä biopolttoainetta keskimäärin n. 150 g. Tämä on noin puolet siitä, mitä uunikuivaukseen perustuvassa näytteenottostandardissa (SFS-EN 14774) edellytetään näytemassaksi. Sen vuoksi VTT:n mittauksissa kosteus mitattiin MR-laitteella aina kahdesta samasta (yksittäis)näytteestä otetusta osanäytteestä. Laskelmissa ja vertailuissa käytettiin kahden mittauksen keskiarvoa. Pieni näytemäärä lisää myös näytekäsittelyn aiheuttamaa virhettä. Hyvin varhaisessa vaiheessa suunniteltiin mittausnäytekoon suurentamista. Vaisala myös testasi suurempaa näyteastiaa tekemättä prototyyppiin merkittäviä muutoksia.

VTT osallistui myös MR-mittauksen jatkokehittämisen alkuvaiheisiin. Lopullisen tavoitteena tällöin oli MR-mittauksen soveltaminen jatkuvatoimiseen suuntaan. Ensivaiheessa tarkasteltiin, kuinka prototyyppimittarin tapainen laite voitaisiin yhdistää edustavaan mekaaniseen näytteenottojärjestelmään. Suoraan kuljetinlinjaan asennettava MR-laitteisto nähtiin liian massiivisena ja investoinniltaan kalliina ratkaisuna. Käytännössä sellainen ratkaisu muistuttaisi lääketieteessä käytettäviä MRI-laitteita.

VTT:llä kuljetinlinjalla tehdyissä testeissä prototyypin mittausastia osoittautui myös liian pieneksi, jotta hihnalta putoavasta polttoainevirrasta olisi saatu edustava näyte. Kokeet näyttivät selvästi, että seuraavassa vaiheessa tärkeää on näytteen mittausastian koon suurentaminen tarkan ja luotettavan instrumentaalimenetelmän toteuttamiseksi.

Lähteet

- Barale, P.J., Fong, C.G., Green, M.A., Luft, P.A., Mcinturff, A.D., Reimer, J.A. and Yahnke, M. 2002. The use of a permanent magnet for water content measurements of wood chips, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, Vol. 12, No. 1, s. 975–978.
- Casieri, C., Senni, L., Romagnoli, M., Santamaria, U., De Luca, F. 2004. Determination of moisture fraction in wood by mobile NMR device, *Journal of Magnetic Resonance* 171, s. 364–372.
- EN 14774 Solid biofuels – Methods for the determination of moisture content – Oven dry method – all Parts 1–3.
- EN 14778 Solid biofuels. Sampling.
- EN 14780 Solid biofuels. Sample preparation.
- Fukushima, E., Roeder, S. 1981. *Experimental Pulse NMR*; Westview press.
- Heinimö, J., Malinen, H., Ranta, T., Faaij, A. 2011. Renewable energy targets, forest resources, and second-generation biofuels In Finland, *Wiley Online Library*; DOI: 10.1002/bbb.291; *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 5: 238–249.
- Järvinen, T., Malinen, J., Hietala, E., Teppola, P., Siikanen, S., Tiitta, M. 2008. Wood chip moisture on-line measurement system based on the combination of the different methods, *Final Report of The ClimBus Technology Programme, The Finnish Funding Agency for Technology and Innovation*, s. 1–9.
- Järvinen, T., Malinen, J., Tiitta, M. and Teppola P. 2007. State of art – survey wood moisture measurement, *Metsäteho Oy Wood moisture measuring project, VTT Research Report*. 90 p.
- Magnuson, E. 2005. Remote automatic material on-line sensor, *Final report*. U.S. DOE, Golden Field Office, prepared Quantum Magnetics Inc, San Diego, CA 92128-3401, s. 34.
- Prado, J. P. 2001. NMR hand-held moisture sensor, *Magnetic Resonance Imaging* 19, s. 505–508.
- Ruan, R., Chen, P. 1998. *Water in foods and biological materials, a nuclear magnetic resonance approach*, CRC press.

Sharp, A., R., Riggan, M., T., Kaiser, R., and Schneider, M., H. 1978. Determination of moisture content of wood by pulsed nuclear magnetic resonance, *Wood and Fiber*, 10(2) 1978, s. 74–81.

Siikanen, S. 2008. By Zeiss-NIR – equipment gained measuring results, Wood chip moisture on-line measurement system based on the combination of the different methods, *Creating business – mitigating climate change, The ClimBus Technology Programme*, report for the executive group 16.1.2008.

Tiitta, M. 2008. On-line impedance- and acoustic measurements at VTT PDU-line, *Creating business – mitigating climate change, The ClimBus Technology Programme*, report for the executive group 16.1.2008.

Tulkki, J. 2009. Ydinmagnetismin perusominaisuuksia. (Basic characteristics of nuclear magnetic fields) Helsinki University of Technology, S-66.3320 NMR-perusteet (Basic principles of NMR).

universe-review.ca/R10-22-tomography.htm.

Nimeke	Nopea ja tarkka biopolttoaineiden kosteuden määrittäminen käyttäen magneettisen resonanssin mittaukseen perustuvaa laitetta
Tekijä(t)	Timo Järvinen
Tiivistelmä	<p>Biomassaa käytetään paljon polttoaineena ja sen käyttö kasvaa energialähteenä sekä raaka-aineena nestemäisten biopolttoaineiden valmistuksessa. Kaikki nämä prosessit hyötyvät, jos biomassan kosteus tunnetaan etukäteen kaikissa oloissa. Biopolttoaineiden kauppa perustuu yhä enemmän polttoaineen energiasisältöön, joka lisää nopean ja tarkan kosteuspitoisuuden määrittämisen tarvetta. Viime vuosina on EU-tasolla toteutettu myös laaja biopolttoaineiden standardointi, joka korostaa laadunhallinnan ja laatuinformaation tärkeyttä hankinta- ja toimitusketjussa. Periaatteessa kosteuspitoisuutta voidaan mitata monella instrumentaalimenetelmällä. Tyypillisiä tekniikoita ovat mm. infrapuna (ir, nir), radiotaajuus (rf), mikroaalto, radiometriset, sähköjohtavuuteen ja kapasitanssiin perustuvat laitteet. Myös magneettista resonanssia (MR) ja termisten neutronien absorptiota on käytetty. MR-menetelmän periaatteet on tunnettu ja sitä on käytetty jo 1950-luvulta lähtien. Siitä on tullut paljon käytetty instrumentaalianalyysimenetelmä kemiassa. Se on myös tunnettu tarkkana menetelmänä, jota soveltuu erilaisten yhdisteiden analyysiin ja erityisesti vetyä sisältävien aineiden tutkimiseen. Nykyisin MR-tekniikkaa käytetään spektroskopiassa ja rakenneanalyyseissä. MR-tekniikan hyödyntäminen on laajentunut lääketieteelliseen diagnostiikkaan magneettikuvauksena (MRI). Jo kauan on pyritty kehittämään pienempiä MR- mittareita. Vaisala Oyj toteutti muutama vuosi sitten tällaisen laitteen. VTT on käyttänyt Vaisala Oyj:n kehittämää MR-prototyyppilaitetta noin vuoden ajan 2011 eri biopolttoaineiden kosteuden mittauksessa. Ensimmäinen vaihe VTT:llä oli määrittää laitteen tarkkuus kosteusmittauksessa verrattuna standardissa (SFS-EN 14774) kuvattuun uunikuivausmenetelmään. Nämä testit osoittivat, että prototyypin tarkkuus oli verrattavissa standardin mukaiseen kosteuspitoisuuden määrittämiseen. MR-mittaus oli myös tarkempi kuin muut vastaavatyypiset samalla tavalla käytettävät instrumentaalilaitteet, joita VTT:llä oli ollut käytössä. Prototyyppi oli lisäksi luotettava ja helposti kalibroitu. Suurin haaste MR-prototyypin käytössä oli mittausastian koko. Siksi astiaan pystyttiin panemaan tyypillistä biopolttoainetta keskimäärin noin puolet siitä, mitä uunikuivaukseen perustuvassa näytteenotostandardissa (SFS-EN 14774) edellytetään näytemassaksi. Sen vuoksi VTT:n mittauksissa kosteus määritettiin MR-laitteella aina kahdesta samasta näytteestä otetusta osanäytteestä. Laskelmissa ja vertailuissa käytettiin kahden mittauksen keskiarvoa. Jo Vaisalassa prototyypillä testattiin kaksi kertaa suurempaa näyteastiaa, jonka Metso automaatio on ottanut käyttöön kaupallisissa laitteissa.</p>
ISBN, ISSN	ISBN 978-951-38-7977-8 (URL: http://www.vtt.fi/publications/index.jsp) ISSN-L 2242-1211 ISSN 2242-122X (verkkojulkaisu)
Julkaisu-aika	Kesäkuu 2013
Kieli	Suomi, englanninkielinen tiivistelmä
Sivumäärä	60 s.
Avainsanat	Moisture gauging, MR moisture device, biofuel moisture instrumental measurement
Julkaisija	VTT PL 1000, 02044 VTT, Puh. 020 722 111

Title	Rapid and accurate biofuel moisture content gauging using magnetic resonance measurement technology
Author(s)	Timo Järvinen
Abstract	<p>Biomass is extensively utilised in energy production and as a raw material, such as for the production of liquid biofuels. All those processes will benefit if the moisture content of bio material is known in advance as accurately as possible under transient circumstances. Biofuel trade is increasingly based on the calorific value of fuels. In the first step, this also increases the need for rapid and accurate moisture content determination. During the last few years, large biofuel standardisation has been implemented, emphasising biofuel quality control at all stages of the utilisation chain. In principle, the moisture instrumental measurement can be utilised by many technologies and procedures. Typical techniques are infrared, radiofrequency, microwave, radiometric, electrical conductivity, capacitance, and impedance. Nuclear magnetic resonance (MR) and thermal neutron absorption are also applied. The MR measurement principle has been known and utilised already since the early 1950s. It has become the basic instrumental analysis tool in chemistry. It is also well-known as a very accurate method for analysing most compounds, especially substances containing hydrogen. The utilisation of MR metering is expanded extensively to medical diagnostics as a form of magnetic resonance imaging (MRI). Because of the precision of the MR principle, there have for a long time been efforts to apply it in new and different areas, and to make more user-friendly, smaller, and even portable devices. Such a device was designed by Vaisala a few years ago. VTT has utilised Vaisala's MR prototype for approximately one year for moisture content measurement of different biofuels. The first step in the use of an MR device for moisture determination was the definition of its measurement accuracy compared to the standard method (EN 14774). Those tests proved that the absolute precision seems to be comparable to the standard moisture content measurement method. It was also found out that the MR gauge was the most precise device utilised in the same way, when compared to other alternatives. The gauge was also reliable and easily calibrated. The biggest challenge in using the MR prototype gauge was caused by the volume of sample pots. The average mass of biofuel samples reached about half of the mass presupposed by standard EN 14774 for oven drying. Therefore, at VTT, two separate parallel samples were applied for MR gauging, and the average result was utilised in comparisons and calculations. Already, Vaisala tested the prototype, applying approximately a sample pot twice as big as that used in the prototype, and Metso Automation has recently realised this improvement.</p>
ISBN, ISSN	<p>ISBN 978-951-38-7977-8 (URL: http://www.vtt.fi/publications/index.jsp) ISSN-L 2242-1211 ISSN 2242-122X (Online)</p>
Date	June 2013
Language	Finnish, English abstract
Pages	60 p.
Keywords	Moisture gauging, MR moisture device, biofuel moisture instrumental measurement
Publisher	<p>VTT Technical Research Centre of Finland P.O. Box 1000, FI-02044 VTT, Finland, Tel. 020 722 111</p>

Nopea ja tarkka biopolttoaineiden kosteuden määrittäminen käyttäen magneettisen resonanssin mittaukseen perustuvaa laitetta

MR-menetelmän periaatteet on tunnettu ja sitä on käytetty jo 1950-luvulta lähtien. Siitä on tullut paljon käytetty instrumentaali-analyysimenetelmä kemiassa. Se on myös tunnettu tarkkana menetelmänä, jota soveltuu erilaisten yhdisteiden analyysiin ja erityisesti vetyä sisältävien aineiden tutkimiseen. Nykyisin MR-tekniikkaa käytetään spektroskopiassa ja rakenneanalyysissä. MR-tekniikan hyödyntäminen on laajentunut lääketieteelliseen diagnostiikkaan magneettikuvauksena (MRI).

Jo kauan on pyritty kehittämään pienempiä MR-mittareita. Vaisala Oyj toteutti muutama vuosi sitten tällaisen laitteen. VTT on käyttänyt Vaisala Oyj:n kehittämää MR-prototyypilaitetta noin vuoden ajan 2011 eri biopolttoaineiden kosteuden mittauksessa. Ensimmäinen vaihe VTT:llä oli määrittää laitteen tarkkuus kosteusmittauksessa verrattuna standardissa (SFS-EN 14774) kuvattuun uunikuivausmenetelmään. Nämä testit osoittivat, että prototyypin tarkkuus oli verrattavissa standardin mukaiseen kosteuspitoisuuden määrittämiseen. MR-mittaus oli myös tarkempi kuin muut vastaavan tyyppiset samalla tavalla käytettävät instrumentaalilaitteet, joita VTT:llä oli ollut käytössä. Prototyyppi oli lisäksi luotettava ja helposti kalibroitu.

ISBN 978-951-38-7977-8 (URL: <http://www.vtt.fi/publications/index.jsp>)
ISSN-L 2242-1211
ISSN 2242-122X (verkkajulkaisu)

