

LAPPEENRANNAN–LAHDEN TEKNILLINEN YLIOPISTO LUT

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

*Ville Vihelä*

**LUONNONAINEIDEN UUTON PILOT-PROSESSIN KOETOIMINTA JA  
PROSESSITUTKIMUS LÄHTIEN RAAKA-AINEISTA TUOTTEEKSI**

Työn tarkastajat: Prof. Tuomas Koiranen

TkT Dmitry Gradov

Työn ohjaaja: DI Jussi Tamminen

# TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Ville Vihelä

## **Luonnonaineiden uuton pilot-prosessin koetoiminta ja prosessitutkimus lähtien raaka-aineista tuotteiksi**

Diplomityö

2021

137 sivua, 69 kuvaa, 36 taulukkoa, 5 liitettä

Työn tarkastajat: Prof. Tuomas Koironen ja TkT Dmitry Gradov

Ohjaaja: DI Jussi Tamminen

Hakusanat: luonnonaine, ultraääniutto, kiintoaine-nesteuuttoproessi, biomateriaali

Väestönkasvun myötä tarvitaan jatkuvasti enemmän ympäristöystävällisempiä ratkaisuja erityisesti teollisuudessa. Kestävään kehitykseen pyritään maailmanlaajuisesti, jotta kaikki tuotetut elintarvikkeet ja hyödykkeet olisivat mahdollisimman hiilineutraaleja koko elinkaarensa aikana. Luonnon raaka-aineissa on edelleen laajasti potentiaalia eri käyttökohteiden suhteen. Erityisesti paikallisesti esiintyvien luonnonaineiden hyötykäytöllä voidaan vähentää merkittävästi tuotannosta koituvaa hiilijalanjälkeä.

Luonnonaineiden uutossa käytetään yleisesti muun muassa liuotinuuttoa, jossa liukoinen ainesosa uutetaan pois raaka-aineesta käyttäen sille soveltuvaa liuotinta. Useita erityyppisiä liuotinuuttomenetelmiä on olemassa, joista etenkin ultraääniutto on yleistynyt viime vuosina merkittävästi. Ultraääniuuton etuja perinteisiin liuotinuuttomenetelmiin verrattuna on muun muassa uuton korkeampi saanto sekä kohentunut taloudellisuus, ympäristöystävällisyys ja turvallisuus. Ultraääniuuttoon liittyvä teknologia on vielä kehitysvaiheessa, jonka takia kaikkia sen potentiaalisia etuja ei vielä täysin tunneta.

Tässä diplomityössä tutkittiin erityyppisten luonnonaineiden soveltuvuutta käytettäväksi raaka-aineena ultraääniuuttoon perustuvassa prosessissa sekä testattiin prosessin eri parametreja, joiden pohjalta uuttoprosessin käyttöä optimoitiin. Eri raaka-aineiden kiintoaine-liuotineseosten näennäisen viskositeetin ja partikkelikoon välistä yhteyttä tutkittiin ensin. Tämän pohjalta yksi raaka-aineista valittiin jatkotestauksiin ultraääniuuttokokeisiin. Jatkotestaukset suoritettiin sekä laboratoriomittakaavan, että pilot-mittakaavan laitteistoja käyttäen.

Porkkana valittiin reologisten ominaisuuksiensa perusteella testattavaksi ultraääniuuttokokeissa, joissa porkkanasta uutettiin karotenoideja. Laboratoriomittakaavan kokeissa kiintoaine-liuotineseosta kierrätettiin syöttösäiliön ja ultraäänireaktorin välillä. Laboratoriomittakaavan kokeissa uuttoastetta oli ultraäänien avulla mahdollista kasvattaa jopa 2,62 kertaa korkeammaksi, kuin maseroinnissa. Pilot-mittakaavan kokeissa kiintoaine-liuotineseosta pumpattiin syöttösäiliöstä ultraäänireaktorin läpi. Pilot-mittakaavan kokeissa uuttoaste oli 1,04–2,02-kertainen ultraäänireaktorin ulostulossa kuin syöttösäiliössä ultraäänien ollessa käytössä.

## **ABSTRACT**

Lappeenranta–Lahti University of Technology LUT

School of Engineering Science

Degree programme in Chemical and Process Engineering

Ville Vihelä

### **Experimentation of extraction pilot process of natural ingredients and process research from raw materials to products**

Master's Thesis

2021

137 pages, 69 figures, 36 tables, 5 appendices

Examiners: Professor Tuomas Koiranen and D.Sc. (Tech.) Dmitry Gradov

Supervisor: M.Sc. (Tech.) Jussi Tamminen

Keywords: natural ingredient, ultrasound-assisted extraction, leaching process, biomaterial

More ecological solutions are needed constantly especially in industry due to population growth. Sustainable development is aimed worldwide so that all produced foodstuffs and utilities would be as carbon neutral as possible throughout their life cycle. There are still multiple potential solutions for the utilization of natural ingredients. Especially utilization of endemic natural ingredient species would significantly decrease the carbon footprint of production.

Solvent extraction is widely used for the leaching of natural ingredients. In solvent extraction soluble ingredient is leached from the raw material by using applicable solvent. There are multiple different solvent extraction methods. Especially ultrasound-assisted extraction (UAE) has been increasingly used in recent years. The benefits of using UAE are higher extraction yield, increased economic and ecologic efficiency and high level of safety compared to the traditional solvent extraction methods. UAE technology is still in development phase and therefore all of its potential benefits are not completely known yet.

In this master's thesis the applicability of different natural ingredients used as raw materials was studied in a process that was based on the ultrasound-assisted extraction. Different parameters were also tested in order to optimize the extraction process. Dependency between the apparent viscosity and the particle size of different raw material-solvent pulp mixtures was studied first. Based on the results, one of the raw materials was chosen for further testing with UAE experiments in laboratory scale equipment and pilot scale equipment.

Based on its rheological properties, carrot was chosen as raw material to be tested in the UAE experiments where carotenoids were extracted from carrots. In the laboratory scale experiments raw material-solvent mixture was circulated between feed tank and ultrasound reactor. Based on the results of the laboratory scale experiments, it was possible to increase fraction extracted up to 2,62 times higher than in maceration. In pilot scale experiments raw material-solvent mixture was pumped from feed tank through the ultrasound reactor. In pilot scale experiments fraction extracted in ultrasound reactor outlet was 1,04–2,02 times higher than in feed tank when ultrasound was used.

# SISÄLLYSLUETTELO

<b>1 JOHDANTO</b> .....	5
<b>1.1 Työn tavoite</b> .....	6
<b>KIRJALLISUUSOSA</b> .....	8
<b>2 LUONNON RAAKA-AINEET</b> .....	8
<b>2.1 Tuotannon potentiaaliset sivuvirrat</b> .....	11
<b>3 LUONNONAINEIDEN UUTTOMENETELMÄT</b> .....	16
<b>4 YKSIKKÖOPERAATIOT LUONNONAINEIDEN KÄSITTELYSSÄ</b> .....	22
<b>4.1 Esikäsittely</b> .....	22
<b>4.2 Kiintoaine-nesteuutto</b> .....	23
<b>4.3 Kiintoaine-neste –erotus</b> .....	24
<b>5 ULTRAÄÄNEEN PERUSTUVA LAITTEISTO</b> .....	26
<b>5.1 Toimintaperiaate</b> .....	27
<b>5.1.1 Reaktiot ja ilmiöt</b> .....	28
<b>5.1.2 Tärkeät muuttujat</b> .....	31
<b>5.2 Patentit</b> .....	33
<b>5.3 Kaupalliset laitteet</b> .....	35
<b>5.4 Olemassa olevat teolliset prosessit</b> .....	36
<b>5.5 Yhteenvedo ultraääniuuttoteknologiasta</b> .....	37
<b>KOKEELLINEN OSA</b> .....	38
<b>6 MATERIAALIT JA MENETELMÄT</b> .....	38
<b>6.1 Raaka-aineet ja käytetyt liuottimet</b> .....	38
<b>6.2 Kokeissa käytetyt laitteet ja niiden käyttö</b> .....	39
<b>6.2.1 Laboratoriomittakaavan laitteisto</b> .....	39
<b>6.2.2 Pilot-mittakaavan laitteisto</b> .....	42
<b>7 KOKEELLINEN TYÖ</b> .....	57
<b>7.1 Hajotuskokeet kaikilla kolmella raaka-aineella</b> .....	57
<b>7.1.1 Koejärjestelyt</b> .....	57
<b>7.1.2 Tulokset ja tulosten tarkastelu</b> .....	61
<b>7.2 Laboratoriomittakaavan kokeet porkkanalla</b> .....	72
<b>7.2.1 Koejärjestelyt</b> .....	72
<b>7.2.2 Tulokset ja tulosten tarkastelu</b> .....	78
<b>7.3 Pilot-mittakaavan kokeet</b> .....	89
<b>7.3.1 Ensimmäinen pilot-mittakaavan koe</b> .....	94

<b>7.3.2 Toinen pilot-mittakaavan koe .....</b>	<b>97</b>
<b>7.3.3 Kolmas pilot-mittakaavan koe .....</b>	<b>100</b>
<b>7.3.4 Neljäs pilot-mittakaavan koe.....</b>	<b>105</b>
<b>7.3.5 Viides pilot-mittakaavan koe.....</b>	<b>109</b>
<b>7.3.6 Kuudes pilot-mittakaavan koe .....</b>	<b>115</b>
<b>7.3.7 Seitsemäs pilot-mittakaavan koe .....</b>	<b>120</b>
<b>7.3.8 Kahdeksas pilot-mittakaavan koe .....</b>	<b>125</b>
<b>7.3.9 Yhdeksäs pilot-mittakaavan koe.....</b>	<b>130</b>
<b>8 JOHTOPÄÄTÖKSET .....</b>	<b>136</b>
<b>LÄHDELUETTELO .....</b>	<b>138</b>
<b>LIITTEET .....</b>	<b>144</b>

## 1 JOHDANTO

Kestävä kehitys ja materiaalien kierrätys on merkittävä osa nykyaikaista ajatusmaailmaa teollisuudessa. Tavoitteena on muuttaa kaikki raaka-aine lopputuotteiksi siten, että hävikin määrä saadaan minimoitua. Päätuotteiden ohella syntyy huomattava määrä sivuvirtoja, jotka pyritään hyödyntämään muissa käyttötarkoituksissa. Ajatuksena on, että syntyvät sivutuotteet toimivat raaka-aineena seuraavalle prosessille. Etenkin elintarviketeollisuudesta syntyy suuri määrä syömäkelvottomia sivutuotteita, kuten hedelmistä ja vihanneksista ylijäävät kuoret, siemenet ja lehdet. Näitä voidaan hyödyntää raaka-aineena muun muassa energian, lääkeaineiden, terveysvaikutteisten elintarvikkeiden sekä kosmetiikan tuotannossa (Dell'Acqua, 2017.)

Suomi on yksi maailman metsäisimmistä valtioista, jonka seurauksena suuri määrä biopohjaisia ainesosia on käytettävissä. Eloperäisiä raaka-aineita on aina myös osattu hyödyntää tehokkaasti Suomessa. Suuri tekijä tässä on ollut pitkään Suomessa toiminut metsäteollisuus, joka on mahdollistanut monia biotaloudellisia innovaatioita. Myös uusia innovaatioita kehitetään jatkuvasti, kuten puu- ja kasvipäriset uutteen ja hartsit sekä puupohjaiset polymeeriöljyt. Luonnonaineiden hyötykäyttöön liittyvää tietotaitoa ylläpitää jatkuva tutkimustyö, jota akateeminen tutkimus yhdessä muiden eri instituutioiden kanssa toteuttaa (Qvintus & Huittinen, 2017.)

Uutto on yleisesti käytetty prosessi bioaktiivisen komponenttien erottamiseen luonnon raaka-aineista. Perinteisesti käytettyjä uutomenetelmiä on muun muassa keittäminen, maserointi ja perkolaatio, joiden käytöstä on raportoitu jo 1000-luvulta alkaen. Perinteisten uutomenetelmien pohjalta kehitettiin 1700-luvulla Soxhlet-uutto, joka oli aiemmin käytettyjä uutomenetelmiä edistysellisempi. Näiden kaikkien heikkoutena on kuitenkin suuri liuottimen kulutus, pitkä uuttoaika ja uuton alhainen saanto. Tämän takia useita uusia menetelmiä on kehitetty ajan saatossa. Uudempia uutomenetelmiä kuuluu muun muassa mikroalutouutto (MAE), ultraääniuutto (UAE), ylikriittinen nesteuutto (SFE), entsyymi-uutto (EAE) sekä monia muita menetelmiä. Uudempien uutomenetelmien etuja ovat muun muassa lyhyt uuttoaika, vähäinen tarve orgaanisille ja vaarallisille liuottimille, helppo käytettävyys, korkea uuton saanto sekä pieni energian kulutus. Näistä syistä uudempia uutomenetelmiä kutsutaankin ”vihreiksi uutomenetelmiksi” (Belwal et al., 2018.)

Etenkin viimeisen kahdenkymmenen vuoden aikana edistyksellisten ja tehokkaiden uuttomenetelmien käyttö on kasvanut. Näistä ultraääniuutto on edellä mainittujen ominaisuuksien lisäksi helposti automatisoitavissa sekä sovellettavissa monien erityyppisten laiteratkaisujen kanssa. Ultraääniuutolla tiedetään olevan selkeä vaikutus uuton saantoon monissa eri kemianteollisuuden ja elintarviketeollisuuden prosesseissa. Sen avulla täydellinen uutto voidaan suorittaa muutamissa minuuteissa korkealla toistettavuudella, jolloin raaka-aineen käsittelyyn tarvittava työmäärä on pienempi ja lopputuotteen puhtaus on korkea. Tällöin energian tarve vähenee eikä prosessissa synny jätevettä, joka vaatisi jälkikäsittelyä (Chemat et al., 2017.)

### **1.1 Työn tavoite**

Tämän tutkimustyön tavoitteena on testata ja optimoida luonnonaineiden ultraääniuuttoon käytettävän pilot-mittakaavan prosessin toimintaa sekä suorittaa prosessitutkimus erityyppisten luonnon raaka-aineiden mahdollisista käyttökohteista lopputuotteina. Prosessin raaka-aineina on lähtökohtaisesti tarkoituksena käyttää elintarviketeollisuudessa syntyviä sivutuotteita sekä Suomessa paikallisesti tuotettuja luonnonaineita. Tällöin uuttoprosessilla voidaan vähentää tuotannosta syntyvän hävikin määrää sekä pienentää tuotannosta koituvaa hiilijalanjälkeä.

Työn kirjallisuusosassa esitellään yleisesti luonnonaineita sekä tuotannon potentiaalisia sivuvirtoja, joita voidaan käyttää ultraääniuuttoprosessin raaka-aineina. Lisäksi perehdytään yleisesti käytettyihin uuttomenetelmiin ja yksikköprosesseihin luonnon raaka-aineiden käsittelyssä. Lopuksi esitellään ultraääneen perustuvia laitteistoja sekä niiden toimintaperiaatteita, olemassa olevia patenteja, kaupallisia laitteita ja teollisia prosesseja.

Työn kokeellisessa osassa esitellään ensin kokeissa käytetyt materiaalit ja menetelmät. Kokeellisessa työssä suoritetaan ensin hajotuskokeet käyttäen luonnon raaka-aineita, jotka edustavat ominaisuuksiltaan pehmeää, puolikovaa ja kovaa materiaalia. Käytettäviksi raaka-aineiksi valittiin pinaatti, porkkana ja auringonkukan siemenet. Hajotuskokeiden tarkoituksena on testata eri raaka-aineiden virtausominaisuuksien ja partikkelikoon välistä vastaavuutta sekä raaka-aineiden yleistä käsiteltävyyttä. Näiden pohjalta yksi raaka-aineista valitaan jatkotestauksiin käytettäväksi ultraääniuuttokokeissa, jotka suoritetaan sekä laboratorio- että pilot-mittakaavan laitteistoja käyttäen. Laboratoriomittakaavan kokeissa tarkoituksena on optimoida uuttoprosessin yleisiä muuttujia, jotka ovat lämpötila, nimellinen ultraääniteho sekä

liuottimena käytetyn etanolin pitoisuus. Pilot-mittakaavan kokeissa tarkoituksena on testata ja optimoida prosessin yleistä käyttöä sekä laitteistoon liittyviä parametreja.



## KIRJALLISUUSOSA

### 2 LUONNON RAAKA-AINEET

Luonnon raaka-aineiksi luokitellaan aineosat, jotka ovat peräisin kasveista, eläimistä, sienistä tai mikrobeista. Näitä luonnonaineita hyödynnetään erilaisten luonnontuotteiden, pääasiassa elintarvikkeiden, kosmetiikkatuotteiden sekä lääkeaineiden, valmistuksessa. Luonnontuotteen määritelmä on, että valmistuksessa ei ole käytetty kemiallisia synteesejä. Tämän sijaan valmistus pohjautuu ainoastaan erilaisiin fysikaalisiin käsittelyihin tai korkeintaan joihinkin yksinkertaisiin kemiallisiin reaktioihin, jotka eivät kuitenkaan vaikuta luonnonaineen kemialliseen rakenteeseen. Yhdysvaltain elintarvike- ja lääkeviraston hyväksymistä lääkeaineista noin 25 % on luokiteltu luonnontuotteiksi. Luonnonaineet voidaan jakaa vielä aktiivisiin ja inertteihin ainesosiin. Aktiivisilla ainesosilla tarkoitetaan energiaa tuottavia elintarvikkeita ja ravintoaineita sekä fysiologisia vaikutuksia aikaansaavia lääkkeitä ja kosmetiikkatuotteita. Inertit ainesosat vastaavasti eivät aiheuta minkäänlaisia fysiologisia vaikutuksia kehossa. Niiden tehtävä on toimia täyteaineina sekä tehostaa aktiivisten ainesosien toimintaa (Khan & Abourashed, 2010.)

Elintarvikkeiden valmistus on yksi merkittävistä luonnon raaka-aineiden sovelluskohteista. Elintarviketeollisuuden käyttämiä lisäaineita on kaikkineen noin 2500, joista arviolta 12–15 % on luonnonaineita (Khan & Abourashed, 2010.) Luonnonaineiksi luokiteltavien ainesosien vaatimuksia ei ole kuitenkaan määritelty täysin yksiselitteisesti elintarviketeollisuudessa. Määritelmät ja vaatimukset vaihtelevat suuresti eri valtioiden ja maanosien välillä. Euroopassa voimassa olevia vaatimuksia on esitetty esimerkiksi elintarvikkeina käytettäville aromeille EU:n asetuksessa numero 1334/2008. Siinä on määritelty tarkemmin elintarvikkeissa käytettävien aromien ja aromaattisia ominaisuuksia omaavien ainesosien ominaispiirteitä (Baines & Seal, 2012.) Tämä asetus on voimassa kaikissa EU:n jäsenvaltioissa, mukaan lukien Suomessa. Asetuksen 1334/2008 artiklassa 3.2(c) on määritelty luontainen aromiaine seuraavasti:

*”Luontaisella aromiaineella’ tarkoitetaan aromiainetta, jota saadaan soveltuvilla fysikaalisilla, entsyymaattisilla tai mikrobiologisilla menetelmillä kasvi-, eläin- tai mikrobiologista alkuperää olevasta raaka-aineesta, joka on käsittelemätöntä tai valmistettu elintarvikkeeksi yhdellä tai useammalla liitteessä II mainitulla perinteisellä ruoanvalmistusmenetelmällä. Luontaiset aromiaineet vastaavat luonnossa esiintyviä aineita,*

*joita on tunnistettu luonnossa”* (EUR-Lex, 2020.) Asetuksen 1334/2008 liitteen II perinteiset ruoanvalmistusmenetelmät on esitetty taulukossa I.

Taulukko I. Perinteiset ruoanvalmistusmenetelmät EU:n asetuksen 1334/2008 Liitteessä II (EUR-Lex, 2020).

Menetelmä
Pilkkominen
Kuumentaminen, keittäminen, paistaminen, käristäminen (enintään 240 °C:n lämpötilassa) ja painekeittäminen (enintään 120 °C:n lämpötilassa)
Leikkaaminen
Kuivaus
Haihduttaminen
Käyttäminen
Hienontaminen
Hauduttaminen
Mikrobiologiset prosessit
Kuoriminen
Puristaminen
Paahtaminen/grillaaminen
Kuorruttaminen
Viilentäminen
Tislaus/väkevöinti
Emulgointi
Uuttaminen, myös liuotinaineutto direktiivin 88/344/ETY mukaisesti
Suodattaminen
Maserointi
Sekoittaminen
Siivilöinti
Jäähdytys/jäädytys
Pusertaminen
Liottaminen

Suomen luonnossa kasvavista marjoista, kasveista ja puista saadaan monia biopohjaisia ainesosia, joita hyödynnetään raaka-aineina muun muassa kosmetiikassa, lääkkeissä ja terveydenhoitotuotteissa. Luonnonaineiden ominaisuuksiin vaikuttaa keskeisesti Suomen pohjoinen ilmasto, joka on ankara kasvustolle. Kesällä kasvukausi on lyhyt, mutta auringonvalo on paljon, jonka seurauksena kasvit tuottavat runsaasti flavonoideja sekä muita ravintorikkaita ainesosia. Pakkastalvet yhdistettynä lämpimiin kesiin hidastavat puiden kasvua, jolloin niiden biomassaa on korkealaatuista (Qvintus & Huittinen, 2017.)

## **2.1 Tuotannon potentiaaliset sivuvirrat**

Jatkuvan väestökasvun myötä myös yhteiskunnallinen tarve ruualle ja energialle kasvaa huomattavasti koko ajan. Nopeasti tapahtuvan kaupungistumisen sekä riittämättömän jätteenkäsittelyn takia etenkin elintarviketeollisuudesta syntyvän jätteen määrä on kasvanut runsaasti. Elintarvikejäte sisältää runsaasti ravintoaineita, jotka maatuessaan luovat suotuisan elinympäristön erilaisille tauteja aiheuttaville organismeille sekä aiheuttavat muita ympäristöongelmia. Tämän takia onkin tärkeää, että syntyvät sivutuotteet hyödynnetään muissa käyttökohteissa hävittämisen sijasta. Elintarvikejätteen ja sivuvirtojen hyötykäyttö on jatkuvan tutkimustyön alla ja se sisältää valtavan määrän potentiaalia sekä erilaisia mahdollisuuksia (Ravindran & Jaiswal, 2016.) Tavoitteena on ollut käytäntöjen muuttaminen tuotannossa siten, että sivuvirroista ja jätteistä saadaan muutettua lisäarvoa omaavia tuotteita. Käytännön esimerkkinä omenamehun valmistuksesta ylijäävien omenan kuorten ja siemenien hyötykäyttö. Kuoret ja siemenet sisältävät runsaasti polyfenoleja, jotka ovat terveydelle hyödyllisiä. Näistä voidaan valmistaa antioksidanttipitoista uutetta käytettäväksi kosmetiikkatuotteissa, elintarvikkeissa ja lääkevalmisteissa (Dell'Acqua, 2017.)

Elintarviketeollisuuden jäte- ja sivuvirtoja syntyy väistämättä kaikilla eri toimialoilla. Pääasiassa elintarviketeollisuuden sivuvirtojen syntyminen tapahtuu neljässä eri tilanteessa. Ensimmäinen on tilanne, jossa sivutuotteen syntymistä ei voida välttää ollenkaan päätuotteen valmistuksen yhteydessä. Toisessa tilanteessa yli jää elintarvikekelpoista raaka-ainetta, jota kuluttajat ovat kuitenkin haluttomia käyttämään sellaisenaan. Kolmas tilanne syntyy, kun tuote-erä hylätään johtuen laatuvaatimuksista, mutta tuotteiden sisältämät raaka-aineet ovat edelleen käyttökelpoisia. Neljäs tilanne on tuotantolinjalla tapahtuvat tuotesekoitukset, kun eri tuote

vaihdetaan ajoin. Tämä sisältää myös prosessin alas- ja ylösajon yhteydessä syntyvän hylkyaineen (Berg, 2016.)

Elintarviketeollisuusliiton tekemässä selvityksessä tarkasteltiin valtion viranomaisten myöntämän ympäristöluvan vaativien elintarviketeollisuuden yritysten sivu- ja jätevirtojen määriä vuonna 2014. Tulokset on esitetty taulukossa II. Data kerättiin VAHTI-järjestelmän avulla, joka on käytössä Suomessa kaikilla valtion ympäristöluvan saaneilla yrityksillä. Selvitys kuvaa suuntaa antavasti Suomessa syntyvän elintarvikejätteen määriä, vaikka se ei täysin kata kaikkea elintarviketeollisuuden toimintaa. Tarkastelun ulkopuolelle jäivät tuotantolaitokset, joilla on kunnan myöntämä ympäristölupa sekä toimipaikat, joilla ei ole toiminnan kannalta ympäristölupavelvoitteita. Kaikkineen jäte- ja sivuvirtoja syntyi VAHTI-järjestelmää käyttävien yritysten toimesta noin 391 miljoonaa kiloa vuonna 2014 (Berg, 2016.)

Taulukko II. VAHTI-järjestelmän kautta raportoidut Suomen elintarviketeollisuuden sivuvirrat vuonna 2014 (Berg, 2016).

<u>Sivuvirta</u>	<u>Kokonaispaino [tonnia/vuosi]</u>	<u>Osuus yhteispainosta [%]</u>
Soluneste	74880,4	19,2
Multa	74628,2	19,1
Eläinperäiset sivutuotteet	62697,2	16,0
Liete	45044,3	11,5
Mäski	32572,8	8,3
Hedelmien ja vihannesten kuoret	18162,7	4,6
Juuresrehu	17471,8	4,5
Biojäte	16281,2	4,2
Epäorgaaninen jäte	11308,5	2,9
Lanta	10499,1	2,7
Viljaperäinen jäte	9136,7	2,3
Maitohuuhe	8522,8	2,2
Jätehiiva	5759,1	1,5
Antibioottimaito	1152,1	0,3
Hera	884,0	0,2
Energiajäte	811,7	0,2
Jätevesi	641,1	0,2
Tärkkelys-vesiseos	411,6	0,1
Puristejäte	74,4	0,0
Yhteensä	390939,4	100,0

Elintarviketeollisuuden sivuvirrat ovat etupäässä kasvi- ja eläinperäisiä materiaalivirtoja, jotka sisältävät muun muassa proteiineja, rasvoja, hiilihydraatteja mineraaleja, ja hivenaineita. Niiden hyödyntämiselle on useita vaihtoehtoja joko saman elintarviketeollisuusyrityksen tai jonkin toisen yrityksen toimesta. Samassa yrityksessä voidaan sisäisesti hyödyntää esimerkiksi juuston valmistuksesta jäävä hylkyaines sulatejuuston valmistuksessa. Elintarvikekäyttöön kelpaamaton sivuvirta voidaan ottaa uusiokäyttöön muualla, esimerkiksi käyttämällä sitä maatiloilla lannoitteena tai tuotantoeläinten rehuna (Berg, 2016.)

Elintarviketeollisuuden hyödyntäminen on yleistynyt etenkin kosmetiikkateollisuuden raaka-aineena. Esimerkiksi kahvin tuotannosta ylijäävät pavut, kahvinporot ja kuoret sisältävät terveysvaikuttavia molekyylejä, kuten fenoleja ja polyfenoleja. Näiden lisäksi noin 15 % kahvijätteestä koostuu öljyistä, joissa on korkeat pitoisuudet linolihappoa ja fytosteroleja. Kahvijätteestä on tämän pohjalta valmistettu antioksidanttista ihonhoitotuotetta, jonka todettiin vähentävän ikääntymisen merkkejä, suojaavan UVB-säteilyltä sekä edistävän ihon parantumista ja lisäävän ihon kosteutta. Lupaavia tuloksia on saatu myös tomaattien, oliivien ja sitrushedelmien prosessoinnissa syntyvien jätteiden pohjalta valmistetuista ihonhoitotuotteista (Dell'Acqua, 2017.) Taulukossa III on esitetty lisää mahdollisia käyttökohteita elintarviketeollisuuden sivutuotteille.

Taulukko III. Elintarviketeollisuuden sivutuotteita sekä sivutuotteista mahdollisesti saatavia lopputuotteita (Ravindran &amp; Jaiswal, 2016).

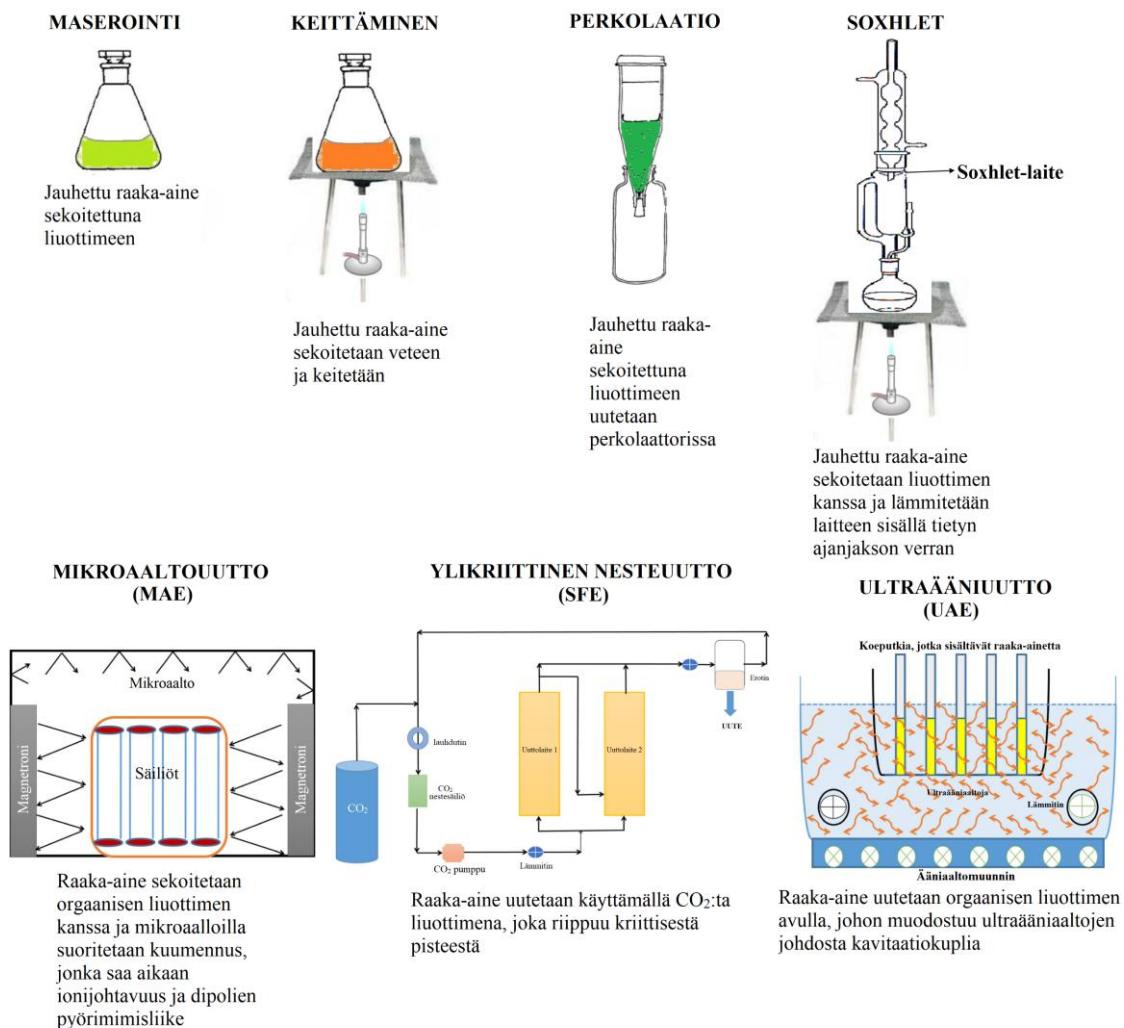
Teollisuuden ala	Sivutuote	Mahdolliset lopputuotteet
Viljan tuotanto	Riisileseet	Liukenemattomat ravintokuidut
	Seesamin kuoret	Liukenemattomat ravintokuidut
	Vehnäleseet	Fruktaani
	Kauran jauhamisjäte	Antioksidantit
	Panimomäski	Ferulahappo
Öljykasvien tuotanto	Oliiviöljyn tuotantojäte	Pektiini ja fenolit
	Rapsin tähteet	Kasvisterolit
	Sitruunamelonin siemenet	Kasvisterolit
	Soijaheran jätevesi	Isoflavoni-aglykonit
Hedelmien ja vihannesten tuotanto	Appelsiinin kuoret	Apokarotenoidi ja limoneeni
	Aprikoosinsydän	Proteiinivalmisteet
	Omenan puristusjäte	Polyfenolit
	Tomaatin puristusjäte	Lykopeeni
	Tomaatin kuori	Karotenoidit
Lihan tuotanto	Kanan tähteet	Proteiinit
	Teurasjäte	Kollageeni
Merenelävien tuotanto	Kalan tähteet	Kalan proteiinihydrolysaatti
	Ravun kuoret	Kitiini ja karotenoidipigmentit
Meijeriteollisuus	Juustohera	Laktalbumiini

Johtopäätöksenä voidaan siis todeta, että elintarviketeollisuuden sivutuotteiden ja sivuvirtojen hyödyntämisessä on lukemattomia eri mahdollisuuksia. Merkittävä osuus alkuperäisistä raaka-aineista päätyy sivuvirtoihin päätuotteiden ohella, jolloin syntyy myös huomattava määrä käyttökelpoista raaka-ainetta muihin käyttökohteisiin. Näiden hyödyntäminen on ensisijaisen tärkeää niin ympäristö- kuin myös kustannussyistä.



### 3 LUONNONAINEIDEN UUTTOMENETELMÄT

Uutto on ensimmäinen erotusmenetelmä erotettaessa luonnonaineita alkuperäisistä raaka-aineista. Luonnonaineiden uuttoon ja erottamiseen käytettäville tehokkaille ja selektiivisille menetelmille onkin jatkuva tarve. Käytettävät uuttomenetelmät voidaan jakaa toimintaperiaatteeltaan liuotinuuttoon, tislaukseen, puristukseen ja sublimointiin. Näistä liuotinuutto on yleisimmin käytetty menetelmä, kun taas puristus ja sublimointi ovat melko harvinaisia luonnonaineiden uutossa (Zhang et al., 2018.) Yleisimmin käytetyt luonnonaineiden uuttomenetelmät on esitetty Taulukossa IV. Myös muita ominaisuuksia, kuten liuotintyyppi, toimintaan vaadittava lämpötila, paine ja aika, orgaanisten liuottimien tarve sekä uutettujen luonnontuotteiden poolisuus eri menetelmillä on listattu taulukkoon IV. Lisäksi kuvassa 1 on esitetty karkeasti eri uuttomenetelmien laitteistoja ja niiden toimintaperiaatteita.



Kuva 1. Yleisesti käytettyjä luonnonaineiden uuttomenetelmiä sekä niiden toimintaperiaatteita (Muokattu: Belwal et al., 2018).

Taulukko IV. Yleisimmin käytetyt luonnonaineiden uutomenetelmät (Zhang et al., 2018).

Menetelmä	Liuottimet	Lämpötila	Paine	Prosessointiaika	Orgaanisten liuottimien tarve	Uutettujen luonnontuotteiden poolisuus
Maserointi	Vesi, vesipitoiset ja ei-vesipitoiset liuottimet	Huoneen lämpötila	Normaali ilmanpaine	Pitkä	Suuri	Riippuu käytetystä liuottimesta
Perkolaatio	Vesi, vesipitoiset ja ei-vesipitoiset liuottimet	Huoneen lämpötila, joskus myös korkeissa lämpötiloissa	Normaali ilmanpaine	Pitkä	Suuri	Riippuu käytetystä liuottimesta
Keittäminen	Vesi	Korkea	Normaali ilmanpaine	Kohtuullinen	Ei yhtään	Polaariset komponentit
Refluksiuutto	Vesipitoiset ja ei-vesipitoiset liuottimet	Korkea	Normaali ilmanpaine	Kohtuullinen	Kohtuullinen	Riippuu käytetystä liuottimesta
Soxhlet-uutto	Orgaaniset liuottimet	Korkea	Normaali ilmanpaine	Pitkä	Kohtuullinen	Riippuu käytetystä liuottimesta
Paineistettu nesteuutto (PLE)	Vesi, vesipitoiset ja ei-vesipitoiset liuottimet	Korkea	Korkea	Lyhyt	Pieni	Riippuu käytetystä liuottimesta
Ylikriittinen nesteuutto (SFE)	Ylikriittinen neste (yleensä sCO <sub>2</sub> ), joskus modifiointiaineen kanssa	Lähellä huoneen lämpötilaa	Korkea	Lyhyt	Pieni tai ei yhtään	Poolittomat ja lievästi polaariset komponentit
Ultraääniuutto (UAE)	Vesi, vesipitoiset ja ei-vesipitoiset liuottimet	Huoneen lämpötila tai korkeissa lämpötiloissa	Normaali ilmanpaine	Lyhyt	Kohtuullinen	Riippuu käytetystä liuottimesta
Mikroaaltouutto (MAE)	Vesi, vesipitoiset ja ei-vesipitoiset liuottimet	Huoneen lämpötila	Normaali ilmanpaine	Lyhyt	Ei yhtään tai kohtuullinen	Riippuu käytetystä liuottimesta
Pulssitettu sähkökenttäuutto (PFE)	Vesi, vesipitoiset ja ei-vesipitoiset liuottimet	Huoneen lämpötila tai korkeissa lämpötiloissa	Normaali ilmanpaine	Lyhyt	Kohtuullinen	Riippuu käytetystä liuottimesta
Entsyymiutto (EAE)	Vesi, vesipitoiset ja ei-vesipitoiset liuottimet	Huoneen lämpötila tai korkeissa lämpötiloissa entsyymikäsittelyn jälkeen	Normaali ilmanpaine	Kohtuullinen	Kohtuullinen	Riippuu käytetystä liuottimesta
Vesitislus (HD) ja höyrytislus (SD)	Vesi	Korkea	Normaali ilmanpaine	Pitkä	Ei yhtään	Eteeriset öljyt (yleensä poolittomia)

Perinteiset luonnonaineiden uuttomenetelmät, kuten maserointi, perkolaatio ja refluksiuutto, tarvitsevat yleensä suuren määrän orgaanista liuotinta ja paljon aikaa toimiakseen. Uudemmat menetelmät, kuten paineistettu nesteuutto, ylikriittinen nesteuutto ja mikroaaltouutto, ovat nykyään laajalti myös käytössä luonnonaineiden uutamisessa. Näiden etuina verrattuna perinteisiin menetelmiin on vähäinen orgaanisten liuottimien tarve, lyhyempi uuttoaika sekä korkeampi selektiivisyys (Zhang et al., 2018.)

Maseroinnissa luonnon raaka-ainetta sekoitetaan liuottimen kanssa (kuva 1), jonka jälkeen seosta säilötään suljetussa astiassa huoneen lämmössä tasaisesti sekoittaen, kunnes liukeneva aines on liennut. Tämän jälkeen seos siivilöidään ja uuttojätteestä puristetaan vielä loput nesteet pois. Nesteet yhdistetään keskenään ja suodatetaan lopuksi erilleen kiintoaineesta (Handa, 2008.) Maseroinnin etuna on sen yksinkertaisuus, mutta heikkouksina pitkä uuttoaika sekä heikko uuttotehokkuus. Uuttomenetelmänä maserointi soveltuu etenkin lämpöherkille materiaaleille (Zhang et al., 2018.)

Perkolaatiossa käytetään yleensä perkolaatiosuppiloa eli perkolaattoria, joka on molemmista päistä avonainen kartiomainen putkilo (kuva 1). Kiinteää ainesta kostutetaan ennen perkolaatiota säilyttämällä sitä liuotinta sisältävässä suljetussa perkolaattoriastiassa. Seoksen annetaan maseroitua tarvittava aika ennen perkolaattorin pohjaventtiilin avaamista, jonka jälkeen uutteen annetaan valua ulos vähitellen. Liuotinta lisätään perkolaattoriin, jotta uutetta saadaan haluttu määrä. Ylijäävä uuttojäte puristetaan ja siitä irtoava neste sekoitetaan muun uutteen kanssa. Lopuksi kiintoaineet erotetaan uutostenesteestä suodattamalla tai laskeuttamalla seos (Handa, 2008.) Perkolaatio on maserointia tehokkaampi menetelmä, sillä se on jatkuvatoiminen prosessi, kun kyllästettyä liuotinta korvataan jatkuvasti puhtaalla liuottimella. (Zhang et al., 2018.)

Keittäminen soveltuu vesiliukoisille ja lämmönkestäville ainesosille. Uutetta valmistetaan keittämällä raaka-ainetta tietty aika tietyssä määrässä vettä (kuva 1). Sen jälkeen seos jäähdytetään ja kiintoaine poistetaan joko siivilöimällä tai suodattamalla (Handa, 2008.) Keittämisen huonoja puolia on, että valmistettu uutosto sisältää yleensä runsaasti vesiliukoisia epäpuhtauksia. Keittäminen ei myöskään onnistu lämpöherkille ja höyrystyville komponenteille. (Zhang et al., 2018.)

Refluksiuutossa uutto ja konsentroidintapahtuu samanaikaisesti liuottimen kierrätyksen avulla. Uuttosäiliössä olevaa uutetta pumpataan uuton aikana erilliseen konsentroidintisäiliöön, jossa

uutetta konsentroidaan haihuttamalla liuotinta. Konsentroidisäiliöstä haihtunut liuotin lauhdutetaan ja syötetään takaisin uuttosäiliöön (Gong et al., 2014.) Refluksiuutto on maserointia ja perkolaatiota tehokkaampi menetelmä. Myös uuttoon tarvittava aika ja liuottimen määrä on refluksiuutossa näihin verrattuna selkeästi pienempi (Zhang et al., 2018.)

Soxhlet-uutossa hienonnettu kiintoaine asetetaan uuttolaitteen keskiosassa olevan nestekammion sisällä olevaan huokoiseen putkitaskuun, joka on valmistettu lujasta suodatinpaperista. Laitteiston pohjalla olevaan kolviin annostellaan liuotinta, jota aloitetaan lämmittämällä (kuva 1). Liuotin alkaa höyrystyä ja höyrystynyt liuotin ohjataan laitteiston yläosassa sijaitsevaan lauhdutinputkeen, jossa jäädytys saa aikaan liuottimen tiivistymisen takaisin nesteeksi. Liuotin valuu lauhduttimesta kiintoainetta sisältävään putkitaskuun, jonka ympärillä oleva nestekammio alkaa täyttyä vähitellen. Nestekammion yläosassa on imuputki, joka ohjaa liuottimen takaisin laitteen alaosaan sijaitsevaan kolviin nestepinnan noustessa imuputken yläpuolelle. Liuottimen kierrätystä laitteiston sisällä jatketaan, kunnes imuputkesta tuleva liuotin on puhdasta (Handa, 2008.) Soxhlet-uuton vahvuuksia on, että se on automaattinen ja jatkuvatoiminen menetelmä, jossa uuttoon tarvittava aika sekä liuottimen määrä on maserointia ja perkolaatiota pienempi. Uuttoaika on kuitenkin varsin pitkä ja myös lämpötilan tulee olla korkea, jolloin lämpöhajoamisen riski kasvaa (Zhang et al., 2018.)

Paineistettu nesteuutto (Pressurized liquid extraction, PLE) hyödyntää korkeaa painetta, noin 100–150 bar (Gil-Chávez et al., 2013), jotta liuotin pysyy nesteenä myös kiehumispistettä korkeammassa lämpötiloissa. Tämän seurauksena uutettavan ainesosan liukoisuus nousee ja diffuusio liuottimen kanssa tehostuu. PLE-menetelmän suurimmat edut ovat todella pieni uuttoaika sekä pieni liuottimen kulutus. Myös toistettavuuden on todettu olevan monia muita menetelmiä parempi (Zhang et al., 2018.) Lämpötila on kuitenkin varsin korkea, noin 50–200 °C välillä, jonka takia PLE ei sovellu lämpöherkille komponenteille (Gil-Chávez et al., 2013).

Ylikriittisessä nesteuutossa (Supercritical fluid extraction, SFE) liuottimena toimii ylikriittinen neste, jolla on nestettä vastaava liukoisuus ja kaasua vastaava diffuusiokyky (kuva 1). Ylikriittisten nesteiden liuotinominaisuudet muuttuvat herkästi lähellä kriittistä pistettä pienistäkin lämpötilan ja paineiden muutoksista. Yleisimmin käytetty liuotin on ylikriittinen hiilidioksidi ( $s\text{CO}_2$ ), jonka etuina on alhainen kriittinen lämpötila (31 °C), selektiivisyys, inerttiys, edullinen hinta, myrkyttömyys sekä kyky uuttaa termisesti epävakaita komponentteja. Ylikriittinen hiilidioksidi on myös poolitonta, jonka myötä se sopii erityisesti poolittomien luonnonaineiden, kuten lipidien ja eteeristen öljyjen, uuttoon. Toisinaan liuotinominaisuuksia

parannetaan sekoittamalla modifiointiainetta ylikriittisen hiilidioksidin kanssa (Zhang et al., 2018.)

Ultraääniuutto (Ultrasound-assisted extraction, UAE) perustuu ultraäänen aaltoenergian hyödyntämiseen uutossa. Liuottimessa ilmenee kavitaatiota, kun siihen tuotetaan ultraääniaaltoja (kuva 1). Kavitaatio puolestaan kiihdyttää liukenevan aineen liukenemistä ja diffuusiota. Myös lämmönsiirto tehostuu ultraäänen vaikutuksesta, jolloin uuton tehokkuus paranee. Ultraääniuuton muita etuja on pieni liuottimen ja energian kulutus sekä alhainen lämpötila ja uuttoaika. UAE soveltuu lämpöherkille ja epävakaille yhdisteille. Sitä käytetään useiden erityyppisten luonnontuotteiden uuttoon (Zhang et al., 2018.)

Mikroaaltouutossa (Microwave-assisted extraction, MAE) mikroaallot luovat lämpöä vaikuttaessaan poolisten komponenttien, kuten veden tai kasvisolujen orgaanisten komponenttien, kanssa. Lämpöä syntyy ionien lämmönjohtavuuden ja dipolien liikkeen seurauksena (kuva 1). Aineensiirto ja lämmönsiirto molemmat tapahtuvat samassa suunnassa, jolloin niiden yhteisvaikutus kiihdyttää uuttoa ja parantaa uuttoaantoa. Mikroaaltouuton vahvuuksia on uuton korkea saanto, vähäinen lämpöhajoaminen, selektiivinen lämmitys kasvimateriaaleille sekä vähäinen tarve orgaanisille liuottimille. Mikroaaltouutosta on olemassa kaksi eri menetelmää, jotka ovat liuottimeton uutto ja liotinuutto. Ilman liuottimia suoritettava MAE soveltuu helposti haihtuville komponenteille, kun taas liotinuutto soveltuu paremmin haihtumattomille komponenteille (Zhang et al., 2018.)

Pulssitetussa sähkökenttäuutossa (Pulsed electric field extraction, PEF) aineensiirtoa saadaan tehostettua, kun kasvisolujen kalvorakenteet tuhoutuvat sähkökentän vaikutuksesta. Menetelmän vahvuuksia on uuton korkea saanto ja pieni uuttoaika. PEF-menetelmän tehokkuuteen vaikuttavia muuttuvia tekijöitä ovat muun muassa sähkökentän voimakkuus, ominaissyöttöenergia, pulssiluku sekä lämpötila. Pulssitettu sähkökenttäuutto on epäterminen menetelmä, jolloin myös lämpöherkkien komponenttien uuttaminen on mahdollista (Zhang et al., 2018.)

Entsyymiutossa (Enzyme-assisted extraction, EAE) hyödynnetään entsyymien hydrolyyttisiä vaikutuksia vapautettaessa luonnonaineita kasvisoluista. Uutettavia yhdisteitä esiintyy erityisesti kasvisolujen soluseinässä, solukalvossa sekä makromolekyylien, kuten polysakkaridien ja proteiinien, muodostamissa miselleissä. EAE parantaa luonnonaineiden uutotehokkuutta minimoimalla monia uuttoa rajoittavia tekijöitä. Näitä ovat esimerkiksi

solukalvon ja soluseinän rakenne, misellien muodostuminen sekä proteiinien koagulaatio ja denaturoituminen (Zhang et al., 2018.) Kasvikudosten sisältämät polysakkaridit, kuten selluloosa, hemiselluloosa ja pektiinit, estävät kasvisolujen sisäisiä yhdisteitä vapautumasta, sillä monet bioaktiiviset komponentit, esimerkiksi flavonoidit, ovat vuorovaikutuksissa soluseinän polysakkaridien kanssa. Entsyymejä käytetään näiden vuorovaikutusten rikkomiseen, sillä ne hydrolysoivat soluseinän rakennetta ja depolymeroivat kasvisolun soluseinän polysakkarideja, jolloin yhdisteiden väliset sidokset katkeavat ja sidosaineiden vapautuminen on helpompaa. Yleisesti entsyymiuutossa käytettyjä entsyymejä ovat muun muassa sellulaasi,  $\beta$ -glukosidaasi, xylanaasi,  $\beta$ -glukonaasi ja pektinaasi. Entsyymiuutossa käytettyjä raaka-aineita ovat esimerkiksi kasvit, levät, jätteet ja maatalouden sivutuotteet (Gil-Chávez et al., 2013.)

Vesitislauus (Hydro distillation, HD) ja höyrytislauus (Steam distillation, SD) ovat yleisesti käytettyjä menetelmiä eteeristen öljyjen uutossa (Zhang et al., 2018). Vesitislauus perustuu kiintoaineen ja kiehuvan veden suoraan kontaktiin. Materiaali upotetaan veteen, jota kiehutetaan paljaan tulen, höyryvaipan tai höyrykierukan avulla. Vesitislauusta käytetään höyrytislauksen sijasta yleensä jauhemaisten materiaalien ja kasvinosien kanssa, jotka paakkuuntuvat helposti ja estävät täten höyryn tunkeutumisen läpi. Höyrytislauksessa höyry tuotetaan erillisessä höyrykattilassa, josta se johdetaan sihtiverkon läpi kontaktiin kiinteän materiaalin kanssa. Kiintoaineen lämpötila ei nouse yli 100 °C:seen, kun höyry tuotetaan erillisessä säiliössä. Tämän seurauksena siinä ei myöskään ilmene lämpöhajoamista. Höyrytislauus on erittäin laajasti käytetty prosessi suuren mittakaavan öljyntuotannossa. Vesi- ja höyrytislauus on näiden kahden menetelmän välimuoto, jossa kiinteä aines on samassa tislauusastiassa veden kanssa, mutta kiintoaine ja vesi eivät ole suoraan kontaktissa toisiinsa. Kiinteä materiaali on asetettu astiassa veden yläpuolelle ja niiden välillä on sihtiverkko, jonka höyrystetty vesi pääsee läpäisemään (Handa, 2008.)

## 4 YKSIKKÖOPERAATIOT LUONNONAINEIDEN KÄSITTELYSSÄ

Luonnonaineiden uutossa erotetaan ja otetaan talteen tiettyjä ainesosia luonnon raaka-aineista, kuten kasveista, sienistä ja levistä. Uuton ympärillä tarvitaan myös muita yksikköoperaatioita, jotka tapahtuvat vaiheittain. Ennen kiintoaine-nesteuuttoa on raaka-aineen esikäsitteily, jonka jälkeen raaka-aine altistetaan liuottimelle. Liuottimen avulla saadaan uutettua halutut ainesosat erilleen raaka-aineesta. Yleensä uute vielä sentrifugoidaan tai suodatetaan lopuksi, jotta kiinteät jäännökset saadaan poistettua uutteen seasta. Tämän jälkeen uutetta voidaan käyttää esimerkiksi lisäaineiden, ravintolisien tai terveysvaikutteisten elintarvikkeiden valmistuksessa (Gil-Chávez et al., 2013.) Tässä kappaleessa käydään läpi eri yksikköoperaatioita liittyen luonnonaineiden uuttoon.

### 4.1 Esikäsitteily

Luonnonaineiden, kuten hedelmien, vihannesten ja kasvipohjaisten sivutuotteiden, esikäsitteily on ensisijaisen tärkeää paremman uuttoaannon saavuttamiseksi (Kumar et al., 2021), sillä raaka-aineen rakenne on merkittävä uuttoa tehokkuuteen vaikuttava tekijä. Esikäsitteilyllä voidaan vaikuttaa raaka-aineen mikrorakenteeseen ja ravinteiden vapautumiseen sekä näiden myötä myös uuttoa tehokkuuteen. Esikäsitteilyn vaikutuksista luonnonaineiden uuttoon on kuitenkin olemassa varsin rajallisesti tietoa (Hiranvarachat et al., 2013.)

Yleisiä luonnonaineiden kanssa sovellettavia esikäsitteilymenetelmiä ovat esimerkiksi kalttaus, kuivaus ja jauhatus. Kalttauksessa raaka-aine upotetaan noin 80–100 °C:iseen nesteeseen, yleensä veteen, jossa sitä pidetään upotettuna noin 3–5 minuuttia. Tämän jälkeen raaka-aine laitetaan jäähauteeseen jäähtymään, jonka seurauksena entsyymivaikutukset muuttuvat toimimattomiksi. Kuivauksessa raaka-aine laitetaan noin 45–60 °C:iseen uuniin 1–3 vuorokaudeksi siten, että raaka-aine saavuttaa vakiopainon. Jauhatuksessa raaka-aine jauhetaan hienompaan partikkelikokoon käyttäen esimerkiksi sähkökäyttöistä jauhinlaitetta. Joillekin luonnon raaka-aineille voidaan suorittaa lisäksi rasvanpoisto ennen kuivausta ja jauhatusta (Kumar et al., 2021.)

Hiranvarachat et al. (2013) suorittamassa tutkimuksessa selvitettiin eri esikäsitteilymenetelmien vaikutuksia raaka-aineen rakenteeseen ja uuttoa tehokkuuteen. Tutkimuksessa erotettiin  $\beta$ -karoteenia porkkanoista käyttäen mikroaaltouuttoa. Käsittelemättömällä porkkanalla saatuja tuloksia verrattiin eri menetelmillä esikäsitteilyihin porkkanoihin. Esikäsitteilymenetelminä

toimivat liotus sitruunahappoliuokseen, kaltaus kiehuvaan sitruunahappoliuokseen sekä kaltaus kiehuvaan veteen. Lopputuloksena tutkimuksessa todettiin solun rakenteen muuttuvan selkeästi enemmän kaltauksessa kuin pelkässä liotuksessa tai ilman esikäsitelyä. Tämän myötä myös uutto oli paljon tehokkaampaa kaltauksen ansiosta (Hiranvarachat et al., 2013.)

## 4.2 Kiintoaine-nesteuutto

Kiintoaine-nesteuutossa (engl. leaching, solid-liquid extraction) tietty liukoinen ainesosa poistetaan kiinteästä kappaleesta soveltuvan liuottimen avulla. Tarkoituksena on yleensä joko tuottaa seos, joka sisältää kiintoaineesta poistettuja ainesosia tai erottaa liukenematonta kiintoainetta liukoisesta materiaalista (Richardson et al., 2002.) Uutto on erotusprosessi, joka sisältää kaksi eri faasia. Liuotinta käytetään erottamaan uutettava ainesosa faasista toiseen. Erotus on saavutettu, kun uutettava ainesosa liukenee liuottimeen ja muu aines pysyy muuttumattomana (Toledo et al., 2018.)

Uutto suoritetaan valitulla uuttomenetelmällä, joista liuottinuutto on yleisimmin käytetty menetelmä. Luonnonaineiden uuttaminen koostuu neljästä eri vaiheesta, jotka ovat: 1) liuottimen tunkeutuminen kiintoainematriisiin, 2) liukenevan ainesosan liukeneminen liuottimeen, 3) liukenevan aineen diffuusio pois kiintoainematriisista ja 4) uutetun liuoksen talteenotto. Diffuusion ja liukoisuuden lisääminen missä tahansa näistä vaiheista parantaa uuttoa saantoa (Zhang et al., 2018.) Diffuusiota voidaan tehostaa myös sekoittamalla seosta, jolloin materiaalin siirtymä partikkelien pinnalta bulkkiliuokseen lisääntyy pyörreliikkeen vaikutuksesta (Richardson et al., 2002).

Tärkeitä uuttoa tehokkuuteen vaikuttavia muuttujia on raaka-aineen partikkelikoko, liuottimen ja kiintoaineen massasuhde, lämpötila sekä uuttoaika (Zhang et al., 2018). Partikkelikoon pienentyessä rajapinta kiinteän ja nesteen välillä kasvaa. Tällöin materiaalin siirtyminen tehostuu, kun liukenevan aineen diffuusioon vaadittava etäisyys kiinteässä aineessa pienenee (Richardson et al., 2002.) Kuitenkin liian hieno kiintoaine saa aikaan liukenevan aineen liiallista absorptiota kiintoaineeseen ja vaikeuttaa kiintoaineen ja nesteen erotusta uuttoa jälkeen. Käytettävän liuottimen valinnassa tulisi huomioida liukoisuus, kustannukset sekä turvallisuus (Zhang et al., 2018.) Liuottimen tulisi myös olla selektiivinen sekä matalaviskositeettinen, jolloin se virtaa helpommin. Lähtökohtaisesti liuottimen tulee olla mahdollisimman puhdasta, sillä liukenevan aineen pitoisuuden noustessa uuttoa aikana liuottimen konsentraatiogradientti



laskee ja viskositeetti nousee, jolloin uuttoaaste laskee (Richardson et al., 2002.) Uuton tehokkuus kasvaa liuottimen ja kiintoaineen välistä suhdetta nostamalla. Toisaalta liian suuri määrä liuotinta hidastaa uutteen konsentroitumista ja täten kasvattaa uuttoaikaa (Zhang et al., 2018.) Suurella osalla materiaaleista liukoisuus ja diffuusio kasvaa lämpötilan noustessa, jolloin myös uuttoaaste nousee. Joissain tapauksissa käytettävää lämpötilaa saattaa rajata myös muut tekijät, kuten esimerkiksi entsyymivaikutukset sokerien uutossa (Richardson et al., 2002.) Korkean lämpötilan mahdollisia haittavaikutuksia on myös lämpöherkkien komponenttien hajoaminen sekä liuottimen haihtuminen, jonka seurauksena uutteeeseen saattaa muodostua haitallisia epäpuhtauksia (Zhang et al., 2018.) Uuton tehokkuus kasvaa tiettyyn pisteeseen asti, kun uuttoaikaa lisätään. Uuttoaajan kasvattaminen ei vaikuta enää uuton saantoon sen jälkeen, kun liuottimen ja kiintoaineen sisältämät uuteainepitoisuudet saavuttavat tasapainon (Zhang et al., 2018.)

Aiemmin uuttoprosessit ovat olleet pääasiassa panosprosesseja, mutta myös jatkuvatoimisia uuttolaitteistoja on kehitetty. Uutossa käytetyn kiinteän materiaalin ominaisuudet vaikuttavat ensisijaisesti käytettävän laitteiston valintaan. Joissakin tapauksissa kiinteä aines pysyy paikallaan ja liuotinneste virtaa kiintoainekerroksen läpi, mutta vaihtoehtoisesti joissain jatkuvatoimimisissa laitteissa kiinteä ja neste liikkuvat vastavirtaisesti toisiaan kohden (Richardson et al., 2002.)

Esimerkiksi öljyn uutossa voidaan soveltaa tapauskohtaisesti mekaanista puristusta tai liuotinuuttoa riippuen käytetystä materiaalista. Soijapavuista, maissista ja riisinjyvistä saadaan erotettua öljyä ainoastaan liuotinuutolla. Oliivien tapauksessa oliiviöljyä saadaan sekä puristamalla että liuotinuutolla. Ensimmäisellä puristuksella saatu tuote on ekstraneitsytoliiviöljyä, josta syntyneestä puristuskakusta puristetaan vielä toista tuotetta, neitsytoliiviöljyä. Tästä ylijääneitä jäännöksiä voidaan hyödyntää edelleen liuotinuutossa. Myös pähkinöistä saadaan öljyä ensiksi puristamalla ja sen jälkeen käyttämällä liuotinuuttoa puristuskakkuun (Toledo et al., 2018.)

### **4.3 Kiintoaine-neste –erotus**

Luonnonaineiden uutossa syntyvä uute sisältää yleensä useita moniaineisia yhdisteitä, jonka takia puhtaan luonnontuotteen saamiseksi tarvitsee suorittaa vielä erotus ja puhdistus. Käytettävä erotusmenetelmä riippuu luonnontuotteen fysikaalisista tai kemiallisista

ominaisuuksista (Zhang et al., 2018.) Etenkin elintarviketeollisuudessa erotusmenetelmien tehokkuus on tärkeää taloudellisen kannattavuuden parantamiseksi, jotta käyttökelpoisia komponentteja voidaan hyödyntää hylkyaineesta. Fysikaaliset erotusmenetelmät voidaan jakaa toimintaperiaatteiltaan kolmeen eri luokkaan, jotka ovat suodattaminen, seulonta ja painovoimaerotus (Toledo et al., 2018.)

Suodatuksessa kiinteitä partikkeleita sisältävä neste johdetaan huokoisen väliaineen läpi. Kiintoaine jää väliaineeseen, kun taas neste kulkee sen läpi muodostaen kirkastettua suodosta. Suodatusta käytetään, kun seoksen haluttu ainesosa on suodoksena syntyvä neste. Erityyppisiä suodatusprosesseja on olemassa lukuisia. Tyypillisiä näistä ovat esimerkiksi kakkusuodatus ja ultrasuodatus. Suodatusta käytetään muun muassa mehujen ja kasviöljyjen selkeyttämiseen (Toledo et al., 2018.)

Seulonta on mekaaninen erotusmenetelmä, joka perustuu partikkelien kokoeroihin. Yleensä sitä käytetään erottamaan hienompia ja suurempia kiintoainepartikkeleita toisistaan tai erottamaan suuria kiintoainepartikkeleita nestevirroista. Painovoima on seulonnan ajava tekijä, jota voidaan tehostaa seulan täristimien avulla. Seulonta ja partikkelikokoerotus voidaan toteuttaa jatkuvatoimisesti, mikäli seulat ovat kaltevassa tasossa ja seulan päälle jäävät partikkelit ohjataan alapuolella olevalle kuljetushihnalle (Toledo et al., 2018.)

Painovoimaerotuksessa joko kiinteiden aineiden väliset tiheyserot tai kiintoaineen ja nesteen välinen tiheysero saa aikaan partikkelien erotuksen seoksessa. Ainoa ajava tekijä on painovoima, jota voidaan tehostaa keskipakovoiman avulla. Yleisesti käytettyjä painovoimaerotusmenetelmiä ovat muun muassa sedimentointi, flotaatio, sentrifugointi ja fluidaatio (Toledo et al., 2018.)

## 5 ULTRAÄÄNEEN PERUSTUVA LAITTEISTO

Ultraääniuuton käyttö on yleistynyt, sillä se mahdollistaa korkeamman saannon ja uuttoasteen samalla vähentäen tarvetta orgaanisille liuottimille. Vaihtoehtoisia liuottimia on vesi tai GRAS (Generally recognized as safe) -liuottimet. Ultraäänen käytöllä on mahdollista saavuttaa lukuisia etuja liittyen uuttoprosessin taloudellisuuteen, ympäristö- ja terveysvaikutuksiin sekä turvallisuuteen. Myös lämpöherkkien materiaalien käsittely helpottuu ultraääniuuton alhaisen lämpötilan ansiosta (Baysal & Demirdoven, 2012.)

Ultraääniuuttoon liittyen on tehty useita tutkimuksia, joista yksi ensimmäisiä on vuodelta 1952. Tutkimuksessa vertailtiin keittämistä ja ultraääniuuttoa humalan uuttoon vesiliuoksessa. Lopputuloksena todettiin, että ultraääniuutolla saatiin säästettyä noin 30–40 % humalasta oluen tuotannossa. Lukuisten muiden tutkimusten perusteella on todettu, että korkean taajuuden (0,1–100 MHz) matalaintensiteettinen ultraääni ei vaikuta merkittävästi uuton saantoon. Sen sijaan alhaisilla taajuuksilla (alle 0,1 MHz) ultraääni on korkeaintensiteettistä, jolloin kiintoaineen hajoaminen on merkittävämpää (Baysal & Demirdoven, 2012.)

Samat peruskomponentit ovat käytössä laitteistoissa kaikilla eri teollisuuden aloilla sekä eri sovelluskohteissa liittyen ultraäänen luomiseen ja lähettämiseen. Laitteisto koostuu sähköisestä tehogeneraattorista, vähintään yhdestä muuntimesta sekä lähettimestä, joka lähettää ultraääniaallot väliaineeseen. Sähkögeneraattori toimii energian lähteenä ultraäänisysteemissä ja ohjaa muuntimen toimintaa. Generaattori tuottaa sähkövirtaa, jolla on tietty nimellisteho. Tehoa voidaan epäsuorasti säätää muuttamalla jännitettä tai sähkövirtaa yhtälön 1 mukaisesti (Bermúdez-Aguirre et al., 2011):

$$P = I \cdot U \quad (1)$$

,jossa

P	teho
I	sähkövirta
U	jännite

Teho P ilmoitetaan watteina (W), sähkövirta I ampeereina (A) ja jännite V voltteina (V).

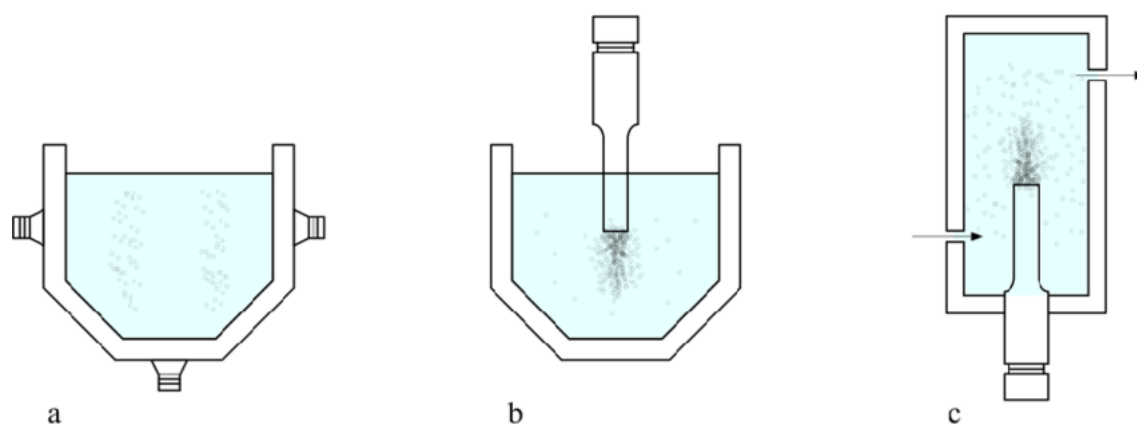
Muunnin muuntaa sähköenergian tai mekaanisen energian äänienergiaksi värähtelemällä mekaanisesti ultraäänitaajuuksilla. Esimerkiksi generaattorista 20 kHz:n taajuudella tuleva sähköenergia muunnetaan mekaaniseksi ultraäänienenergiaksi samalla taajuudella värähtelemällä 20 000 mekaanista sykliä sekunnissa. Muuntimia on kolme eri tyyppiä, jotka ovat

nestekäyttöinen, magnetrostriktiivinen ja pietsosähköinen muunnin. Näistä nestekäyttöiset muuntimet käyttävät ainoastaan mekaanista energiaa. Magnetrostriktiiviset ja pietsosähköiset muuntimet muuntavat elektronista ja magneettista energiaa ultraäänenergiaksi. Pietsosähköiset muuntimet ovat yleisimmin käytettyjä muuntajia ultraääniprosessoreissa ja reaktoreissa. Niistä on myös eniten viittauksia kirjallisuudessa verrattuna muihin muunnintyyppeihin. Pietsosähköiset muuntimet perustuvat kiteisen keraamisen materiaalin käyttöön, joka reagoi helposti sähköenergiaan. Pietsosähköinen muunnin on myös tehokkain muunnintyyppi saavuttaen yli 95 % hyötysuhteen (Bermúdez-Aguirre et al., 2011.)

Lähetin säteilee muuntimesta tulevat ultraääniaallot väliaineeseen. Säteillessään lähetin voi myös vahvistaa ultraäänivärähtelyä. Lähettimiä on olemassa kahta eri tyyppiä, jotka ovat haude ja sauva. Haude koostuu tankista, johon on liitetty yksi tai useampi muunnin. Raaka-aine laitetaan liuottimella täytettyyn hauteeseen, jossa muunnin säteilee ultraääntä suoraan raaka-aineeseen. Sauvasysteemeissä sauva on kiinnitetty muuntimeen vahvistamaan signaalia ja lähettämään ultraääntä raaka-aineeseen. Ultraäänen säteilylähteenä käytetään monesti sauvan päässä olevaa irrallista äänipäätä. Sauvan muoto määrittelee signaalin vahvistamisen suuruuden. Säteilyn intensiteettiä voidaan kontrolloida käyttämällä eritavoin muotoiltuja sauvoja. Suurin ero laboratoriolaitteiden ja teollisen mittakaavan laitteiden välillä on niissä käytettyjen lähettimien ominaisuuksissa. Esimerkiksi elintarviketuotannossa käytetään erityisen kestäviä lähettimiä, joiden kuluuus on vähäistä pitkässäkin käytössä (Bermúdez-Aguirre et al., 2011.)

## 5.1 Toimintaperiaate

Ultraäänituottolaitteista on olemassa kaksi eri menetelmää, jotka eroavat toisistaan käytettävän ultraäänilähtimen perusteella. Nämä menetelmät ovat ultraäänihaude ja ultraäänisauva. Molemmissa menetelmissä pietsosähköinen muunnin toimii ultraäänitehon lähteenä (Kumar et al., 2021.) Molempia näitä voidaan myös käyttää joko panostoimisesti tai jatkuvatoimisesti (Esclapez et al., 2011). Kuvassa on 2 esitetty esimerkkilaitteistoja erityyppisille ultraäänituottomenetelmille.

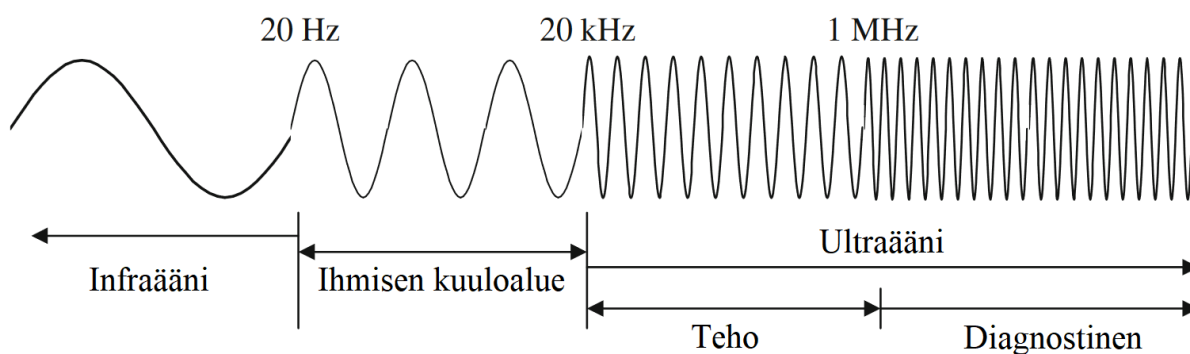


Kuva 2. Erityyppisiä ultraääniuuttolaitteistoja: a) Panostoiminen haude, b) Panostoiminen sauva ja c) Jatkuvatoiminen sauva (González-García et al., 2010).

Ultraäänihauteessa kiintoainematriisi hajotetaan liuottimen seassa yleensä ruostumattomasta teräksestä valmistetussa tankissa, joka on kytketty ultraäänimuuntimeen. Haude on sauvaa taloudellisempi ja helppokäyttöisempi menetelmä, mutta heikko toistettavuus rajoittaa sen käyttöä uuttoprosesseissa. Ultraäänisauvamenetelmässä muuntimeen yhteydessä oleva ultraäänisauva upotetaan uuttoastiaan ja ultraääntä vapautuu suoraan väliaineeseen, jolloin minimoidaan energiahäviöt ja kavitaation vaikutus tehostuu. Ultraäänisauvan on todettu olevan tehokas uuttomenetelmä erityisesti bioaktiivisille komponenteille. Ultraäänisauvat ovat haudesysteemejä yleisempiä, sillä sauva mahdollistaa haudetta korkeamman ultraäänen intensiteetin. Epäyhtenäinen energiajakauma sekä ajan myötä aleneva teho ovat myös haudesysteemien huonoja puolia (Kumar et al., 2021.)

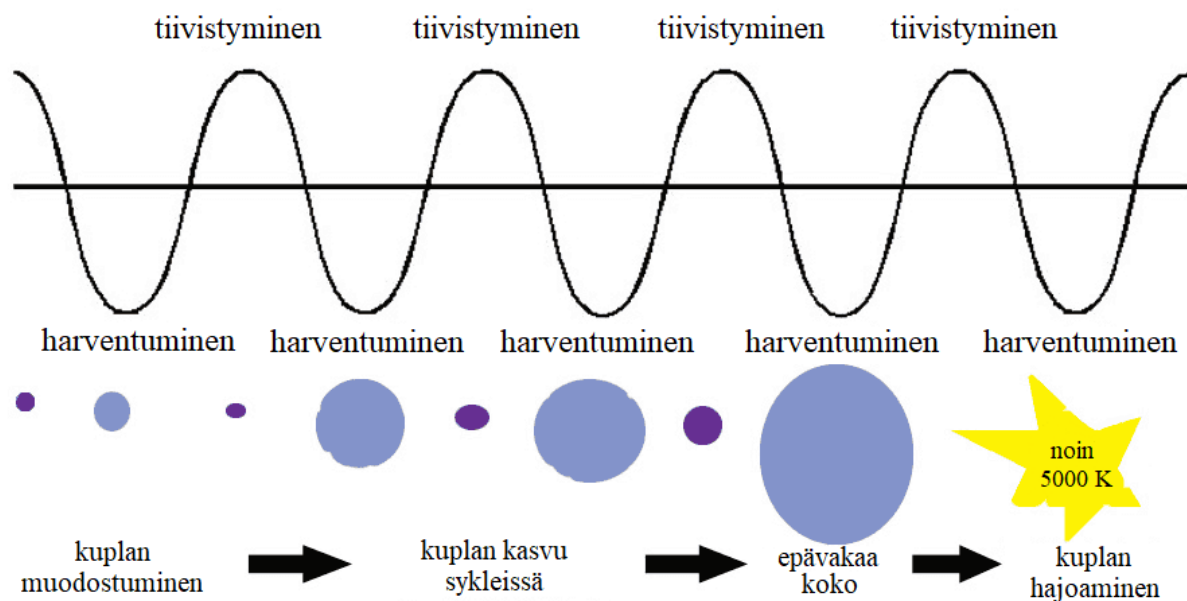
### 5.1.1 Reaktiot ja ilmiöt

Ultraääniuutossa kohdeaineita uutetaan raaka-aineista ultraäänienergian ja liuottimien avulla. Uutossa käytettävä ultraääni on mekaanista aaltoliikettä, jonka taajuus on yli 20 kHz. Taajuus on korkeampi kuin ihmiskorvan kuuloalue, joka on 20 Hz – 20 kHz välillä (Kumar et al., 2021.) Ultraäänispektri voidaan jakaa vielä kahteen osaan. Tehoultraääni on taajuudeltaan 20 kHz – 1 MHz välillä ja diagnostinen ultraääni on taajuudeltaan yli 1 MHz. Kuvassa 3 on esitetty äänispektri ja sen eri osa-alueet. Diagnostista ultraääntä käytetään lähinnä lääkinnällisessä ja teollisessa kuvantamisessa (Kentish & Ashokkumar, 2011.) Tehoultraäänellä on monia potentiaalisia käyttökohteita esimerkiksi elintarvikkeiden prosessoinnissa (Bermúdez-Aguirre et al., 2011).



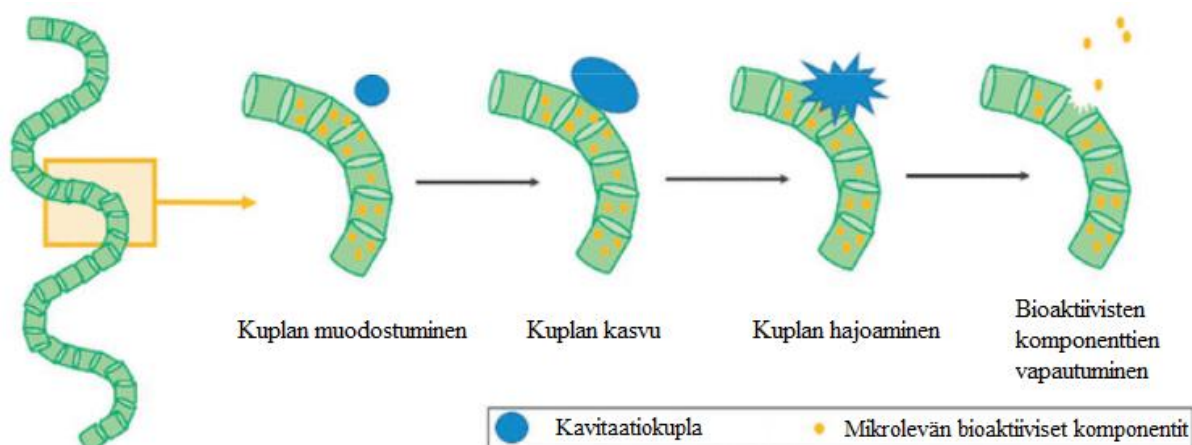
Kuva 3. Äänispektri ja sen eri osa-alueet taajuuden mukaan (Muokattu: Kentish & Ashokkumar, 2011).

Äänilähde synnyttää paineaaltoja ympärillä olevaan väliaineeseen, joka voi olla olomuodoltaan kaasua, nestettä tai kiinteää ainetta. Paineen muutosta kutsutaan paineen amplitudiksi tai akustiseksi paineeksi, jonka suuruus on suoraan verrannollinen systeemiin tuodun energian kanssa. Energia muuttuu tasaiseksi virraksi, kun aalto etenee viskoottisessa väliaineessa. Ääniaallot etenevät väliaineessa siniaaltoina, jonka seurauksena väliaine alkaa värähdellä elastisesti. Värähtely koostuu kahdesta vaiheesta, jotka ovat tiivistyminen ja harventuminen. Tiivistymisen aikana väliaineen partikkelit puristuvat kasaan, jolloin väliaineen paine ja tiheys kasvaa. Harventumisen aikana väliaineen partikkelit erkanevat toisistaan, jolloin väliaineen paine ja tiheys vastaavasti laskee. Paineaaltojen aiheuttama vetorasitus synnyttää kaasun tai höyryn muodossa olevia mikrokuplia. Kuplan muodostusta kutsutaan kavitaatioksi. Kavitaation seurauksena muodostuneet kuplat laajenevat äänikentän vaikutuksesta (Bermúdez-Aguirre et al., 2011; Kentish & Ashokkumar, 2011.) Muodostuvat kuplat yhdistyvät keskenään ja kasvavat tiivistymisvaiheen aikana. Lopulta kuplat hajoavat aiheuttaen paikallista ylikuumenemista ja ääriolosuhteita, jossa lämpötila voi nousta jopa 5000 K:iin ja paine yli 1000 atm:ään (Kumar et al., 2021.) Ultraäänikavitaation eteneminen ääniaaltojen eri vaiheissa on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4. Ultraäänikavitaation eteneminen ääniaaltojen värähtelyn vaikutuksesta (Muokattu: Hielscher Ultrasound Technology (a), 2021).

Kavitaation aikaansaama leikkausrasitus lisää uutettavan materiaalin aineensiirtoa. Kavitaatiokuplien hajoaminen saa aikaan makroturbulenssia sekä nopeasti tapahtuvaa partikkelien törmäystä, joiden vaikutuksesta pyörreliikkeinen sekä sisäinen diffuusio kiihtyy. Kavitaatiokuplan hajoaminen lähellä kiintoaine-nesterajapintaa aiheuttaa nopean virtauksen kiintoaineen rajapinnalle. Näiden pienoissuihkujen aiheuttamat lukuisat iskut partikkelin pinnalla aiheuttaa pinnan irtoamista, kulumista ja partikkelien hajoamista. Tämän seurauksena syntyy uutta rajapintaa, mikä puolestaan edistää aineensiirron kasvua (Vilkhu et al., 2011.) Kuvassa 5 esitetty bioaktiivisten komponenttien vapautuminen mikroleväsolusta akustisen kavitaation avulla (Poole, 2020).



Kuva 5. Mikroleväsolujen bioaktiivisten komponenttien vapautuminen akustisen kavitaation vaikutuksesta (Muokattu: Poole, 2020).

### 5.1.2 Tärkeät muuttujat

Uuttoprosessin ensisijainen tavoite on saavuttaa korkea uuttosaanto, mutta oleellista on myös minimoida kustannukset ja energian kulutus. Etenkin ultraääniuuttoprosessien tapauksessa kaikkien näiden tekijöiden optimointi on merkittävässä roolissa (Esclapez et al., 2011.) Ultraääniuuton keskeisiä muuttujia on ultraääniteho, taajuus, ultraäänen käyttösuhde, käytettävät liuottimet, liuottimen ja raaka-aineen massasuhde, lämpötila, liuottimen pH, uuttoaika (Kumar et al., 2021), reaktorin rakenne sekä partikkelien koko ja rakenne. On tärkeää ottaa huomioon nämä kaikki muuttujat mittakaavatekijöiden tunnistamisessa, jotta kokeelliset olosuhteet saadaan siirrettyä laboratoriomittakaavasta myös teolliseen toteutukseen (Esclapez et al., 2011.)

Ultraäänitehoa voidaan kuvata joko amplitudiosuuden tai tehotiheyden avulla. Amplitudiosuus ilmoitetaan prosenttilukuna välillä 0–100 %, jossa 100 % amplitudi vastaa laitteen ilmoitettua maksimitehoa. Tehotiheys kertoo tehon jakautumisesta tilavuutta kohden väliaineessa ja sen yksikkö on W/L. Ultraääniuuton saanto kasvaa tehoa tai tehotiheyttä kasvattamalla tehon huippuarvoon asti, jonka jälkeen saanto alkaa heikentyä tehon nostamisesta. Saannon parantuminen perustuu voimakkaan kavitaation lisääntymiseen, sillä resonoiva kuplakoko on suoraan verrannollinen ultraäänialtojen tehoon ja kuplakoon kasvu tehostaa kuplien hajoamisen vaikutuksia (Kumar et al., 2021.)

Taajuuden vaikutuksia on tutkittu melko vähän liittyen ultraääniuuton saantoon ja laatuun. Luonnonaineiden uutossa taajuus on yleensä 20–120 kHz:n välillä. Matalataajuinen ja



korkeaintensiteettinen ultraääni saa aikaan suurta räsitusta ja mekaanista voimaa, jotka ovat suotuisia tekijöitä uutolle. Korkeataajuinen ja matalaintensiteettinen ultraääni tuottaa paljon reaktiivisia radikaaleja (Kumar et al., 2021.)

Ultraäänen käyttösuhte on prosentteina ilmoitettava suhdeluku, joka kertoo ääniaaltopulssin kestoajan osuuden ääniaallon jaksonajasta. Pulssin kesto aika on aika, jonka muunnin on toiminnassa. Pulssiväli taas on aika, jolloin muunnin ei ole toiminnassa. Jaksonaika on pulssin kestoajan ja pulssivälin summa. Ultraäänen käyttösuhdetta voidaan hyödyntää pulssitetussa uuttoprosessissa. Tutkimukset osoittavat, että uuton saanto ja uuttoaika eivät eroa juurikaan pulssitetun uuttoprosessin ja jatkuvatoimisen ultraääniuuton välillä, mutta pulssitetussa prosessissa on mahdollista säästää sähköenergiaa jopa 50 % verrattuna jatkuvatoimiseen prosessiin (Kumar et al., 2021.)

Yleisimmin käytettyjä liuottimia ultraääniuutossa ovat vesi, alkoholit ja asetonit. Käytettävän liuottimen valinta perustuu sen soveltuvuuteen erotettavan komponentin uutossa. Vettä käytetään monesti esimerkiksi pektiinin uuttoon hedelmien kuorista. Uuttoa voidaan tehostaa happamoimalla vesi käyttäen epäorgaanista happoa tai sitruunahappoa. Alkoholeja ja asetonit käytetään usein fenolihdisteiden uuttoon kasveista. Etanolin on todettu olevan soveltuvimmin liuotin fenolihdisteiden erotukseen hedelmä- ja vihannesjätteestä (Kumar et al., 2021.)

Liuottimen ja raaka-aineen suhdeluku ilmoitetaan joko nesteen ja kiintoaineen suhteena (Liquid to solid ratio, LSR) tai kiintoaineen ja nesteen suhteena (Solid to liquid ratio, SLR). LSR kuvastaa liuottimen tilavuutta suhteessa raaka-aineen massaan ja sen yksikkö on mL/g. SLR on käänteinen LSR ja sen yksikkö on g/mL. Ultraääniuuttoprosessin saanto kasvaa tiettyyn pisteeseen asti, kun LSR kasvaa. Saanto alkaa laskea sen jälkeen, kun LSR saavuttaa huippuarvon. Alhaisella LSR-luvulla seoksen viskositeetti on korkea, jonka seurauksena kavitaatio vaikeutuu. LSR-lukua kasvattamalla seoksen viskositeetti sekä konsentraatio uutettavan ainesosan suhteen laskee, jolloin kavitaation vaikutus kasvaa. Lisäksi seoksen sisäinen konsentraatioero kasvaa, jolloin myös liukenevan aineen diffuusiokyky ja liukoisuus kasvaa (Kumar et al., 2021.)

Lämpötilan nostaminen lisää uuttoaantoa tiettyyn huippuarvoon asti, jonka jälkeen saanto alkaa laskea samalla lailla kuin ultraäänitehon kasvun vaikutuksesta. Lämpötilan nousu lisää uutettavan ainesosan liukoisuutta ja desorptio-ominaisuuksia. Vastaavasti liuottimen viskositeetti laskee, jolloin liuottimen diffuusiokyky kudosaineen kanssa kasvaa. Liiallinen

lämpötilan nousu vähentää kavitaation vaikutusta samalla heikentäen saantoa (Kumar et al., 2021.)

Liuottimen pH vaikuttaa merkittävästi uuttsaantoon ja bioaktiivisten komponenttien ominaisuuksiin ultraääniuutossa. Optimaalinen pH vaihtelee eri materiaalien välillä. Esimerkiksi pektiinin uutto hedelmä- ja vihannesjätteestä tehostuu, kun pH pidetään alhaisena. Tuolloin soluseinän hajoaminen tehostuu, liukenematon pektiini hydrolysoituu liukenevaan muotoon ja pektiinin molekyylimassa pienenee, jonka seurauksena liukeneminen ympäröivään liuottimeen tehostuu ja saanto kasvaa. Korkealla pH:lla pektiini muodostaa kasaumia, jolloin sen vapautuminen väliaineeseen vaikeutuu (Kumar et al., 2021.)

Uuttoajan lisääminen kasvattaa uuttsaantoa aluksi, mutta tietyn pisteen jälkeen saanto alkaa heikentyä samalla lailla kuin tehon ja lämpötilan kanssa. Uuttoajan kasvattaminen lisää kavitaation vaikutuksia, kuten turpoamista, hydrataatiota, pilkkoutumista ja huokosten muodostumista kasvisolumatriisissa. Nämä tekijät yhdessä lisäävät uutettavan ainesosan ja väliaineen välistä kontaktia, jolloin uutettava ainesosa myös liukenee tehokkaammin liuottimeen. Liian pitkä uuttoaika aiheuttaa kuitenkin rakenteellisia vaurioita uutettavassa aineksessa, jonka myötä uuttsaanto heikkenee (Kumar et al., 2021.)

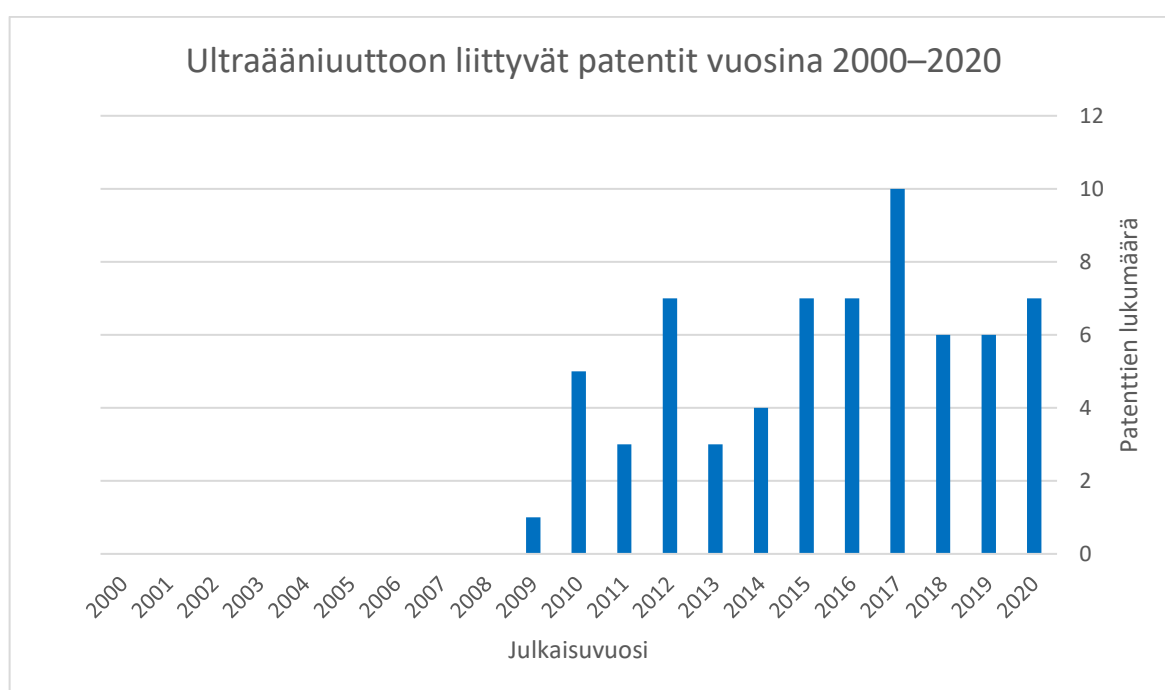
Reaktorin rakenne on tärkeä ominaisuus, joka tulee ottaa huomioon. Optimaalinen reaktorin mitoitus ja osien optimaalinen sijoittelu reaktorin sisällä suhteessa muuntimeen mahdollistaa maksimaalisen energiansiirron seoksessa. Eri reaktorin mittoja ja muuntimen sijoittelua on tarpeen testata, jotta voidaan selvittää asetelma maksimaaliselle kavitaatiolle (Esclapez et al., 2011.)

Partikkelikoon pienentyessä uuttsaanto kasvaa tiettyyn pisteeseen asti. Syynä tähän on uutettavien ainesosien ja bulkkiliuoksen välisen etäisyyden väheneminen, jolloin partikkelin aikaansaama vastustus on pienempi. Joidenkin tutkimusten mukaan pienentämällä tarpeeksi paljon partikkelikokoa ultraääni alkaa tuhota soluseinää, jolloin diffuusion merkitys uuttsaantossa vähenee. (Esclapez et al., 2011.)

## **5.2 Patentit**

Patenttitutkimus suoritettiin etsimällä patenteja Espacenet-patenttitietokannasta. Ultraääniuuttoon ja sen sovellutuksiin liittyviä patenteja on olemassa tuhansittain

maailmanlaajuisesti. Hakua rajattiin koskemaan pelkästään UAE-menetelmää (Ultrasound-assisted extraction), jolloin patenteja löytyi kaikkineen 66 kappaletta. Löytyneet patentit liittyvät muun muassa lääkaineiden, öljyjen, pigmenttien sekä fenoliyhdisteiden erotukseen monista erityyppisistä raaka-aineista. Suurin osa patenteista on kiinalaisten yliopistojen ja yritysten hakemia. Patenttien julkaisupäivämääriä tarkastellessa selvisi, että löytyneistä patenteista ensimmäinen on julkaistu vuonna 2009 ja kaikki loput sen jälkeen (Espacenet, 2021.) Tämä kertoo menetelmän yleistyneen vasta 2010-luvulta alkaen. Kuvassa 6 on esitetty ultraääniuutosta julkaistujen patenttien vuotuiset lukumäärät vuosina 2000–2020.



Kuva 6. Ultraääniuuttoon liittyvien patenttien lukumäärä julkaisuvuosittain (Espacenet, 2021).

Esimerkiksi kanadalainen kaivosteollisuusyhtiö Central American Nickel on julkaissut kaksi patenttia, US2020224292 (Di Cesare & Gauthier, 2017) ja WO2020118446 (Di Cesare & Gauthier, 2020) liittyen ultraääniuuttoon. Näistä ensimmäinen liittyy skandiumin ja vanadiumin erotukseen, ja jälkimmäinen kullan ja hopean erotukseen. Central American Nickel hyödyntää ultraääniuuttoa metallien erotuksessa malmista. Ultraääniuuton avulla saadaan parannettua huomattavasti malmin uuton tehokkuutta ja lisäksi saadaan vähennettyä prosessin kuluja ja prosessointiaikaa. Ultraääniuutto on myös selkeästi ympäristöystävällisempi menetelmä verrattuna perinteisiin uuttomenetelmiin (Central American Nickel, 2021.)

Esimerkkinä myös patentti KR20170106660A (Ha & Kim, 2017), jossa eteläkorealaiset Geon-Soon Ha ja Jin-Hyun Kim ovat patentoineet paklitakselin ultraääninuuttomenetelmän. Paklitakseli on syövän hoitoon käytettävä ainesosa, jota esiintyy marjakuusen kuoressa. Menetelmää varten Ha & Kim (2016) testasivat paklitakselin uuttua eri lämpötiloissa ja eri ultraäänitehoilla ultraäänihauteessa. Ultraääninuuton todettiin hajottavan tehokkaasti soluseiniä, joka mahdollisti paklitakselin tehokkaan uuton. Jopa 99 % paklitakselistä saatiin erotettua ultraäänien avulla biomassasta. Kokeiden perusteella löydettiin selkeä korrelaatio uuton saannon sekä tärkeiden prosessiparametrien, tehotiheyden ja energiatiheyden, välillä. Tämä mahdollisti prosessin skaalaamisen suurempaan kokoluokkaan (Ha & Kim, 2016.)

### **5.3 Kaupalliset laitteet**

Monet laboratoriomittakaavan sekä teollisen mittakaavan yritykset hyödyntävät ultraääniprosessorien toimintaa. Ultraääniprosessoria kutsutaan reaktoriksi, mikäli ultraäänikäsitteily saa aikaan kemiallisia muutoksia väliaineessa. Laittevalmistajien suunnittelemat prosessorit ja reaktorit sisältävät yleensä sähkögeneraattorin ja muuntimen samassa rungossa sekä usean tyyppisiä lähettämiä irrallisina, joista valitaan sopivin käyttökohteen mukaan. Lähettimet ovat yleensä sauvatyypisiä lähettämiä tai pelkkiä äänipäitä. Ultraääniprosessoreita valmistavia yrityksiä on useita maailmassa. (Bermúdez-Aguirre et al., 2011.) Elintarviketeollisuuden käyttöön ultraäänilaitteita valmistavista yhtiöistä suurimpia ovat muun muassa Branson, Cavitus, Dukane, Hielscher ja Sonimat (McHugh, 2016). Taulukossa V on esitetty ultraääniprosessoreita valmistavia yhtiöitä sekä yhtiöiden pääsiallisia sovellutuskohteita, yhtiöiden valmistamien laitteiden käyttökohteita sekä laitteiden teollisia käyttökohteita.

Taulukko V. Ultraääniprosessoreita valmistavia yhtiöitä sekä yhtiöiden pääasiallisia sovellutuksia, yhtiöiden valmistamien laitteiden käyttökohteita ja laitteiden teollisia käyttökohteita.

Laitevalmistaja	Pääasialliset sovellutukset	Laitteiden käyttökohteet	Teolliset käyttökohteet	Lähde
Hielscher Ultrasonics	Moniin eri käyttökohteisiin sopivien korkeatehoisten ultraäänihomogenisaattoreiden suunnittelu ja valmistus	Sekoitus, dispergointi, partikkelikoon pienentäminen, uutto ja kemialliset reaktiot	Nanomateriaalien, väriaineiden, elintarvikkeiden, kosmetiikkatuotteiden, kemikaalien ja polttoaineiden valmistus	(Hielscher Ultrasound Technology (b), 2021)
Branson	Materiaalien hitsaus ja puhdistus	Hitsaaminen, ultraäänipesu, saumaaminen ja leikkaaminen	Muovien ja metallien hitsaus, ultraäänipesut sekä kalvojen, kumien, kankaiden, elintarvikkeiden saumaus ja leikkaus	(Emerson, 2021)
Cavitus	Patentoitu ultraääniteknologiaan perustuva menetelmä, jolla vähennetään hiilidioksidin käyttöä virvoitusjuomien pakkaamisessa	Virvoitusjuomien vaahdon hallinta ja ilman poisto virvoitusjuomista	Virvoitusjuomien pakkausteollisuus	(Cavitus, 2021)
Dukane	Useita eri käyttökohteita	Hitsaaminen, saumaaminen ja leikkaaminen	Muovien ja metallien hitsaus sekä kalvojen, kuitujen ja elintarvikkeiden saumaus ja leikkaus	(Dukane, 2021)
Sonimat	Useita eri käyttökohteita	Hitsaaminen, leikkaaminen ja rajaaminen	Komposiittien, kankaiden, elintarvikkeiden, metallien, pakkausten ja muovien valmistus	(Sonimat, 2021)
Telsonic Ultrasonics	Useita eri käyttökohteita	Hitsaaminen, leikkaaminen, seulonta ja puhdistaminen	Autojen, akkujen, kulutustavaroiden, elintarvikkeiden, lääkeaineiden, tekstiilien ja pakkausten valmistus	(Telsonic Ultrasonics, 2021)
Sonics & Materials	Useita eri käyttökohteita	Nesteiden käsittely, hitsaaminen, leikkaaminen ja saumaaminen	Muovien ja metallien hitsaus: kestopuovien, tekstiilien ja muiden synteettisten materiaalien käsittely sekä vajjeriköysien, paristojen, virtakytkimien ja käämien työstäminen. Leikkaaminen ja saumaaminen: pakkaaminen, elintarvikkeiden leikkaaminen, tekstiilien ja kuitujen sidostaminen, stanssaus ja halkaisu sekä renkaiden leikkaus.	(Sonics & Materials, 2021)
Weber Ultrasonics	Useita eri käyttökohteita	Leikkaaminen, hitsaaminen ja puhdistaminen	Autojen, elektroniikkatuotteiden, asuntoirtaimiston, hygieniatuotteiden, elintarvikkeiden, piirilevyjen, kuitukankaiden, lelujen, kellojen ja korujen valmistus. Käytetään myös suodattamiseen, galvanointiin, metallien käsittelyyn ja telekommunikointiin sekä lääke-, optikka-, tekstiili- ja pakkausteollisuuden sovelluskohteissa.	(Weber Ultrasonics, 2021)

#### 5.4 Olemassa olevat teolliset prosessit

Sekä haude- että sauvasysteemejä käytetään laajalti erilaisissa teollisen mittakaavan käyttökohteissa. Suurin osa uutetuista komponenteista käytetään sellaisenaan seoksena tai

elintarvikkeiden ja kosmetiikan lisäaineina. Saksalainen Hielscher ja ranskalainen REUS ovat suurimmat teollista ultraääniuuttoa kehittävät yhtiöt. Hielscher on kaupallistanut useita eri teholuokan laitteita, joista analyttisten laitteiden teho vaihtelee 50–400 W:n välillä ja teollisten laitteiden teho 500–16 000 W:n välillä. REUS on puolestaan kehittänyt eri kokoluokan reaktoreita 30–50 litran pilot-mittakaavan reaktoreista aina 500–1000 litran teollisen mittakaavan reaktoreihin (Chemat et al., 2017.)

Myös monet muut yhtiöt hyödyntävät ultraääniteknologiaa uuttoprosesseissa. Esimerkiksi italialaiset yhtiöt Euphytos, G. Mariani & C. Spa sekä Giotti käyttävät ultraääniteknologiaa tehostamaan uuttoprosesseja. Euphytos on erikoistunut luonnonaineiden uuttoon yrteistä, hedelmistä ja vihanneksista. G. Mariani & C. Spa (GMC) on erikoistunut aromaattisten yrttien uuttoon. Giotti hyödyntää ultraääntä elintarvikkeiden, lääkeaineiden ja alkoholijuomien tuotannossa (Chemat et al., 2017.) Lisäksi kappaleessa 5.2 mainittu kanadalainen kaivosteollisuusyhtiö Central American Nickel hyödyntää teollisen mittakaavan ultraääniuuttoa tehostamaan metallien erotusta malmeista (Central American Nickel, 2021).

### **5.5 Yhteenveto ultraääniuuttoteknologiasta**

Ultraääniuutto on osoittanut monia etuja verrattuna perinteisiin uuttomenetelmiin. Sen avulla on mahdollista tehostaa uuttoprosessia sekä vähentää perinteisiin uuttomenetelmiin liittyviä heikkouksia. Taloudellisuus, ympäristöystävällisyys sekä turvallisuus yhdistettynä parempaan uuttosaantoon ovat ultraääniuuttoa ajavia tekijöitä. Ultraääniteknologia on vielä varsin uusi ja edelleen kehittyvä ala. Tämä voidaan todeta ultraääniuutosta myönnytyistä patenteista, joiden määrä on alkanut kasvaa vasta 2010-luvulla. Teknologian kehitysvaiheesta kertoo myös se, että kaikkia ultraääniuuttoprosessiin ja -laitteistoon liittyviä tekijöitä ja niiden vaikutuksia ei vielä täysin tunneta. Ultraääntä hyödynnetään myös monissa muissa käyttökohteissa uuttoprosessien lisäksi. Laittevalmistajia sekä ultraääntä hyödyntäviä teollisuusyrityksiä on useita maailmanlaajuisesti. Kaikki nämä tekijät yhdessä mahdollistavat ultraääniuuton ja siihen liittyvän teknologian jatkuvan kehityksen ja yleistymisen tulevaisuudessa.

## KOKEELLINEN OSA

### 6 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

#### 6.1 Raaka-aineet ja käytetyt liuottimet

Testattavaksi valittiin kolme eri raaka-ainetta, jotka edustivat pehmeää, puolikovaa ja kovaa materiaalia, jotka olivat pinaatti, porkkana, sekä auringonkukan siemenet. Nämä raaka-aineet poikkesivat toisistaan fysikaalisten ominaisuuksien sekä kemiallisen koostumuksen puolesta, minkä ansiosta ne kuvastivat hyvin erityyppisten luonnonaineiden soveltuvuutta käytetyille ultraääniuuttolaitteistoille. Liitteessä I on esitetty tarkemmin valittujen raaka-aineiden eri ainesosien pitoisuuksia perustuen FoodData Central -tietokantaan.

Pinaatti luokitellaan terveysvaikuttiseksi elintarvikkeeksi sen sisältämien vitamiinien, mineraalien sekä muiden bioaktiivisten ainesosien johdosta. Pinaatin käytön on tutkitusti todettu muun muassa vähentävän riskiä sairastua erityyppisiin syöpäsairauksiin (Roberts & Moreau, 2016). Pääasiassa pinaatti sisältää proteiineja, hiilihydraatteja ja lipidejä (liite I). Lisäksi se sisältää runsaasti antioksidantteina toimivia fenoliyhdisteitä. Pinaatin sisältämien vitamiinien ja mineraalien kemiallinen koostumus on monipuolisempi kuin monilla muilla vihreälehtisillä kasveilla. Se sisältää muun muassa C-, E- ja K<sub>1</sub>-vitamiinia, foolihappoa sekä  $\beta$ -karoteenia. Pinaatti sisältää myös karotenoidiksi luokiteltavaa luteiinia runsaammin kuin suurin osa muista kasvimateriaaleista. Luteiinin on todettu muun muassa ennaltaehkäisevän silmänpohjan rappeuman ja harmaakaihin syntymistä, vähentävän riskiä sairastua rintasyöpään sekä omaavan tulehduksia parantavia vaikutuksia (Roberts & Moreau, 2016.)

Porkkana sisältää monia tärkeitä antioksidantteja, kuten fenoleita ja karotenoideja, joita voidaan hyödyntää muun muassa syövän hoidossa. Porkkanassa on erityisen paljon  $\beta$ -karoteenia, askorbiinihappoa ja tokoferolia (liite I). Näillä sekä useilla muilla porkkanan sisältämillä yhdisteillä on todettu olevan monia terveyttä edistäviä vaikutuksia. Etenkin karotenoideilla, kuten  $\beta$ -karoteenilla, on havaittu olevan immuunikykyä parantavia vaikutuksia. Karotenoidien on todettu myös vähentävän riskiä sairastua degeneratiivisiin sairauksiin, kuten syöpään tai sydän- ja verisuonitauteihin. Porkkanoiden korkkikuori sisältää fenoleita, joilla tiedetään olevan antioksidanttivaikutuksia. Lisäksi fenolit vähentävät mutaatioiden syntymistä ja kasvainten muodostumista. (Sharma et al., 2012.)

Auringonkukan siemenet koostuvat pääasiassa lipideistä ja proteiineista. Lipideistä suurin osa on triglyseridejä, jonka lisäksi noin 4 % lipideistä on fosfolipidejä ja glykolipidejä (liite I). Proteiineista noin 1–13 % on peptidejä, aminohappoja sekä muita tyyppiyhdisteitä. Auringonkukasta saatavia proteiineja käytetään pääasiassa elintarvikkeiden tuotannossa ravintolisänä esimerkiksi liha- ja maitotuotteissa, äidinmaidonkorvikkeissa, leipomotuotteissa sekä pastatuotteissa. Auringonkukan siementen käyttö on lisääntynyt jatkuvasti, sillä eläinpohjaisia proteiineja yritetään jatkuvasti korvata kasvipohjaisilla proteiineilla. Syinä tähän on muun muassa eläinpohjaisten proteiinien korkea hinta ja ympäristövaikutukset. Auringonkukan siemenet sisältävät myös fenoliyhdisteitä, kuten klorogeenihappoa. Fenoliyhdisteiden huonoja puolia on niiden muodostamat kovalenttiset sidokset sekä vety- ja ionisidokset proteiinien kanssa, minkä vaikutuksesta proteiinien liukoisuus heikkenee (González-Pérez & Vereijken, 2007.)

Liuottimena käytettiin erivahvuisia etanoliliuoksia. Liuosten pohjana toimi Altia Industrialin valmistama ETAX B –liuos, joka sisältää 95 t-% denaturoimatonta etanolia. ETAX B:n tiheys on 0,811 kg/L. (Altia Industrial, 2021). Etanoliliuokset laimennettiin haluttuun pitoisuuteen tislattulla vedellä.

## **6.2 Kokeissa käytetyt laitteet ja niiden käyttö**

Kokeet suoritettiin laboratoriomittakaavan sekä pilot-mittakaavan laitteilla. Tässä osiossa on esitelty tarkemmin käytettyjä laitteistoja sekä niiden käyttöä.

### **6.2.1 Laboratoriomittakaavan laitteisto**

Laboratoriomittakaavan laitteisto on esitetty kuvassa 7. Raaka-ainetta ja liuotinta sisältänyttä kiintoaine-nesteseosta laitettiin syöttösäiliöön, josta sitä kierrätettiin virtausreaktorin ja syöttösäiliön välillä. Uutto tapahtui virtausreaktorin sisällä, jossa syöttöseos oli suorassa kontaktissa reaktorin sisällä olleen ultraäänipään kanssa. Virtausreaktorin ulostulosta seos syötettiin takaisin syöttösäiliöön, josta sitä pumpattiin jälleen virtausreaktoriin.

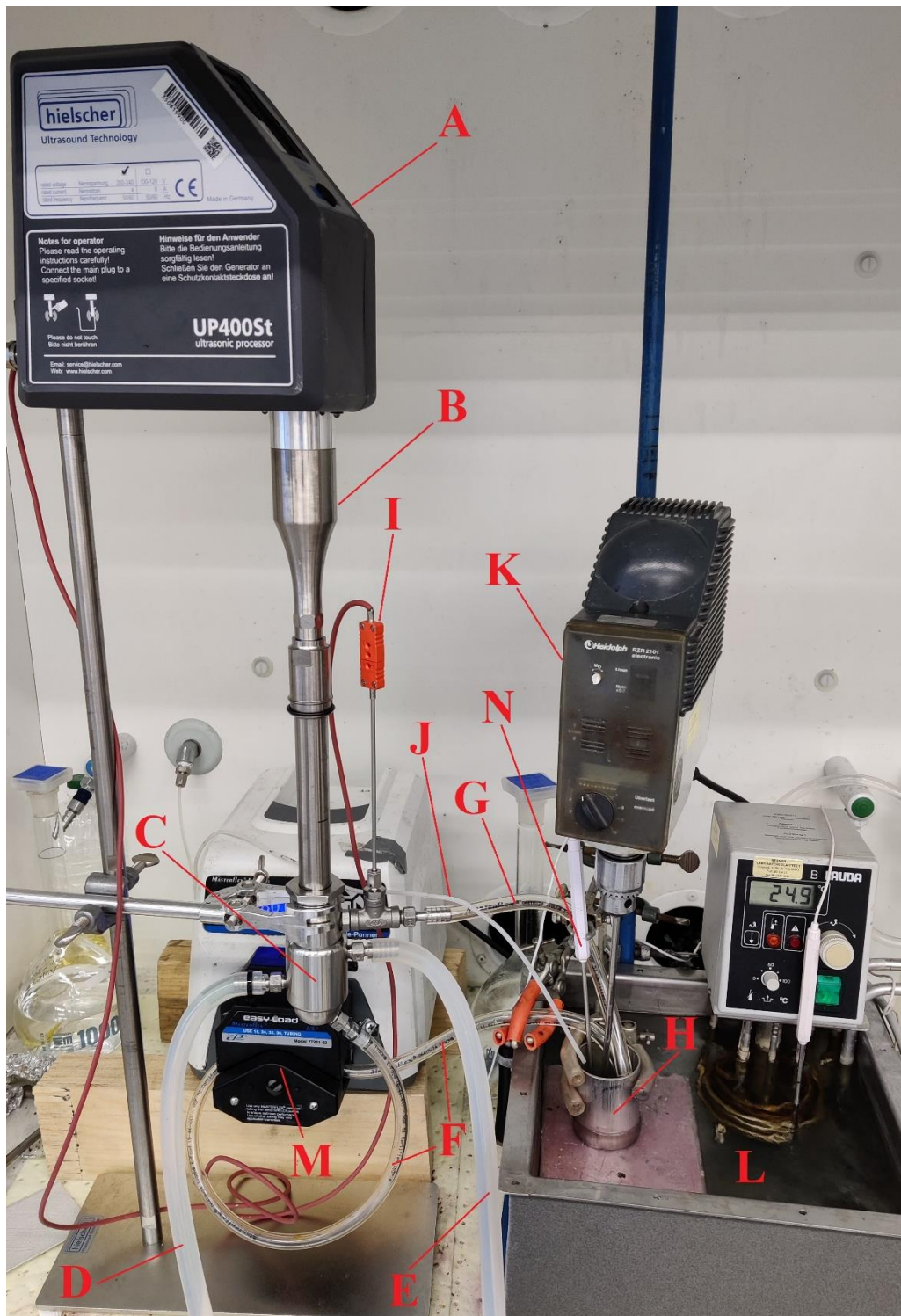
Ultraäänien lähteenä toimi Hielscher Ultrasound Technologyn valmistama UP400st – ultraääniprosessori, jonka ilmoitettu teho on 400 W ja taajuus 24 kHz. Ultraääniprosessoriin oli asennettu Hielscherin valmistama S24d22D –äänipää. Äänipään halkaisija oli 22 mm ja se oli



valmistettu titaanista. Äänipää oli sijoitettu Hielscherin valmistaman FC22K –virtausreaktorin sisälle. Virtausreaktori oli jäähdytysvaipallinen ja valmistettu ruostumattomasta teräksestä. Tilavuudeltaan virtausreaktori oli noin 37 mL (Hielscher Ultrasound Technology (c), 2021.)

Virtausreaktorin jäähdytysvaippaan yhdistettiin jäähdytysveden syöttöletku ja ulostuloletku, jotka olivat yhteydessä erilliseen jäähdytysvesihauteeseen. Reaktorin lämpötila saatiin asetettua haluttuun arvoon säätämällä hauteessa olevan jäähdytysveden lämpötilaa. Virtausreaktoriin oli myös yhdistetty syöttöseoksen syöttöletku ja ulostuloletku, jotka olivat yhteydessä syöttösäiliöön. Syöttöseosta sisältäneet letkut olivat Masterflexin valmistamaa elintarvikelaatuista Tygon® E-Food L/S 24–letkua. Virtausreaktorin syöttöletkuun oli kytketty Masterflex L/S –letkupumppu, joka pumppasi syöttöseosta syöttösäiliöstä virtausreaktoriin. Käytettäessä letkua kooltaan 24 pumpun maksimivirtaama oli 280 mL/min. Virtausreaktorin ulostulovirran lämpötilaa mitattiin erillisen lämpömittarin avulla.

Syöttösäiliö oli materiaaliltaan terästä ja sen tilavuus oli noin 100 mL. Syöttöseosta sekoitettiin sekoittimen avulla syöttösäiliössä kokeiden aikana. Sekoitinelimen pää koostui neljästä pystysuorasta lavasta, joiden halkaisija oli 20 mm. Syöttöseoksen lämpötilaa syöttösäiliössä seurattiin erillisen lämpömittarin avulla. Syöttösäiliön yläosaan laitettiin kokeiden aikana typpikaasuvirta, jonka avulla vähennettiin seoksen hapettumista. Syöttösäiliön alaosa oli upotettuna vesihauteeseen, jonka lämpötilaa säätämällä voitiin muuttaa virtausreaktoriin menevän syöttöseoksen lämpötilaa.



Kuva 7. Laboriomittakaavan ultraääniuuttolaitteisto. Sen eri osat ovat: A) Ultraäänigeneraattori, B) Ultraäänisauva, C) Jäähdytysvaipallinen virtausreaktori, D) Jäähdytysvaipan syöttöletku, E) Jäähdytysvaipan ulostuloletku, F) Virtausreaktorin syöttöletku, G) Virtausreaktorin ulostuloletku, H) Syöttösäiliö, I) Virtausreaktorin ulostulovirran lämpömittari, J) Typpikaasuvirran syöttöletku, K) Sekoitin, L) Lämpöhaude, M) Letkupumppu sekä N) Syöttösäiliön lämpömittari.

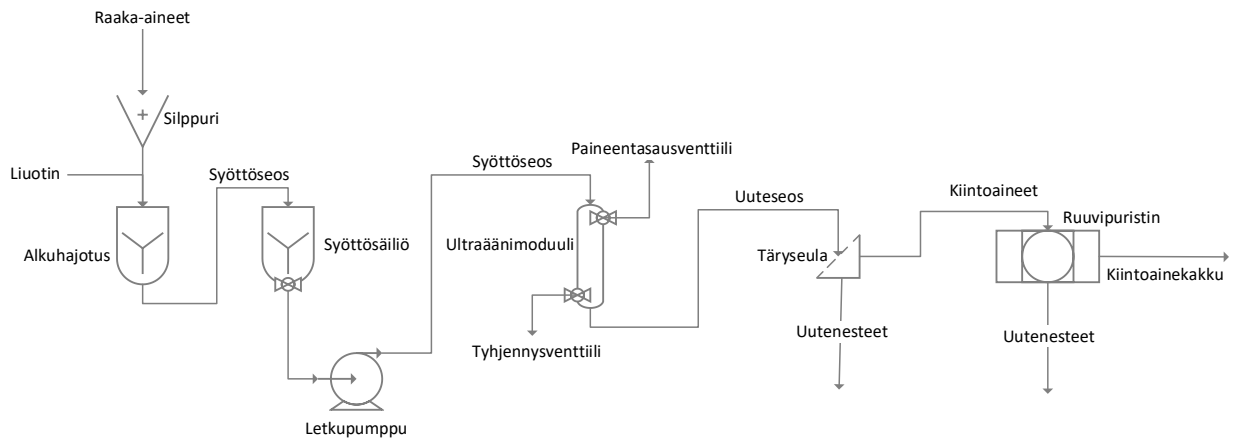
### 6.2.2 Pilot-mittakaavan laitteisto

Pilot-mittakaavan ultraääniuuttolaitteisto koostui ultraäänimoduulista sekä sen ympärille kootuista yksikköprosesseista. Pääpiirteittäin prosessi koostui kolmesta päävaiheesta, jotka olivat raaka-aineen esikäsittely, uutto sekä kiintoaine-neste -erotus. Laitteistosta kootun kokonaisprosessin virtauskaavio on esitetty kuvassa 8. Joissain kokeissa osa yksikköoperaatioista ohitettiin.

Esikäsittelyssä raaka-aine hienonnettiin pienentämällä partikkelikokoa kahdessa eri laitteessa. Ensimmäinen hienonnusvaihe suoritettiin silppuamalla käsittelemätön raaka-aine pienemmiksi partikkeleiksi. Tämän jälkeen kiintoainepartikkelit sekoitettiin liuottimen kanssa hajotusta varten, joka oli jälkimmäinen raaka-aineen hienonnusvaiheista. Raaka-ainetta ja liuotinta sisältänyt kiintoaine-nestesuspensio laitettiin sekoitussäiliöön, jossa kiintoaineet hajotettiin edelleen pienempään partikkelikokoon seokseen upotetun sekoitusterän pyörimisliikkeen vaikutuksesta. Hajotuksen jälkeen valmis syöttöseos siirrettiin syöttösäiliöön, joka toimi välisäiliönä syöttöseokselle, ennen kuin se pumpattiin ultraäänimoduulille. Syöttösäiliössä seosta sekoitettiin jatkuvatoimisesti nelilapaisella lapasekoittimella, jotta kiintoaineet eivät alkaneet laskeutua säiliön pohjalle ja syöttöseos pysyi mahdollisimman tasalaatuisena. Syöttöseos pumpattiin syöttösäilön pohjaventtiilin läpi ultraäänimoduulin sisälle moduulin yläpäässä olleen syöttöyhteen kautta.

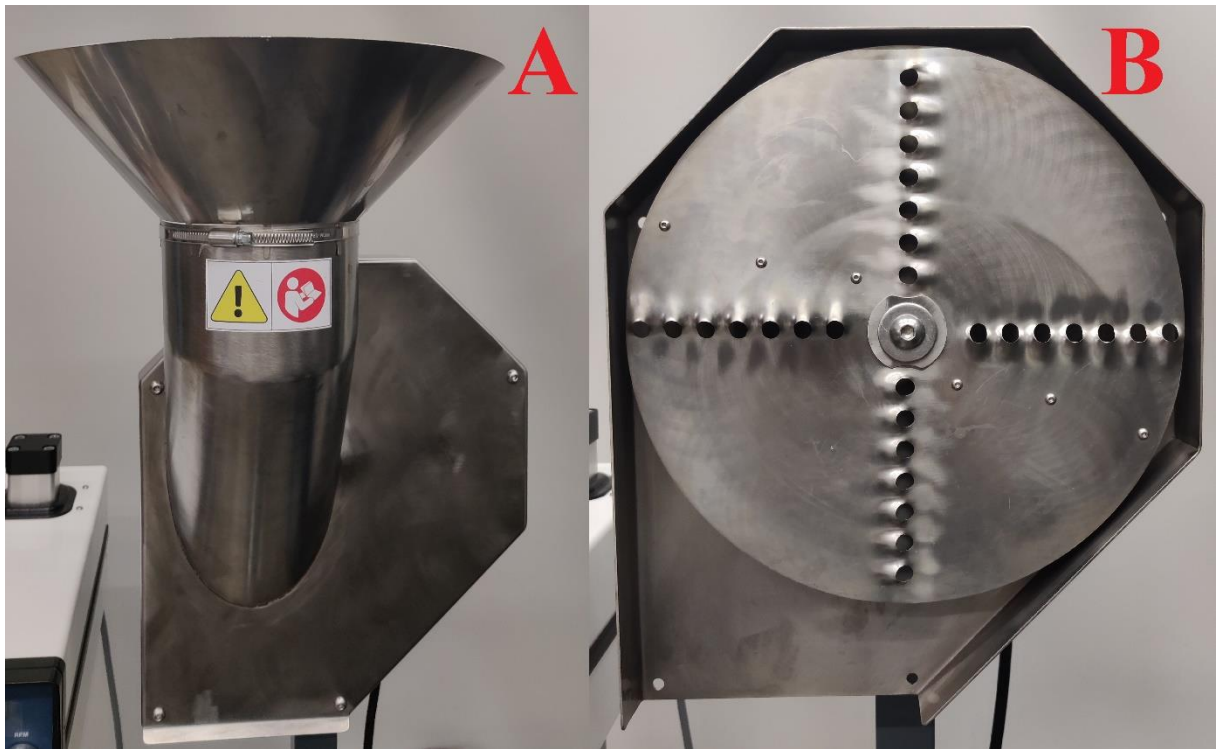
Moduulin sisällä tapahtui prosessin varsinainen uuttovaihe, joskin raaka-aineen maseroitumista tapahtui jo ennen tätä raaka-aineen ja liuottimen ollessa kontaktissa keskenään. Ultraäänimoduulissa oli erilliset venttiilit paineentasaukselle sekä tyhjennykselle. Moduulin sisällä syöttöseos oli kontaktissa ultraäänisauvan kanssa, jolloin uutto kiintoainepartikkeleista liuottimeen tehostui ultraäänikavitaation vaikutuksesta. Seoksen ulostulo sijaitsi moduulin alaosassa, josta uuteseos ohjattiin täryseulalle.

Ensimmäinen prosessin kahdesta kiintoaine-neste -erotusvaiheesta tapahtui täryseulalla, josta otettiin talteen lopputuotetta, eli nestemäistä uutetta. Täryseulalta kerätyt kiintoaineet jatkoivat prosessin toiseen kiintoaine-neste -erotusvaiheeseen ruuvipuristimelle, jossa kiintoaineista puristettiin nesteet pois. Ruuvipuristimelta saatiin kerättyä talteen uutetta, jota ei prosessin aiemmissa vaiheissa oltu saatu erotettua kiintoaineista. Lopputuotetta saatiin täten molemmista kiintoaine-neste -erotusvaiheista ja prosessin ainoa sivuvirta oli ruuvipuristimella muodostunut kiintoainekakku.



Kuva 8. Pilot-mittakaavan kokeissa käytetyn ultraääniuuttoprosessin virtauskaavio.

Raaka-aineen silppuamiseen käytettiin Apple Press ESE-055 -silppuria, joka on esitetty kuvassa 9 A). Käytetty silppuri soveltui monentyyppisten hedelmien ja vihannesten silppuamiseen (Apple Presses, 2021). Apple Press ESE-055 -silppurin tekniset tiedot on esitetty taulukossa VI. Raaka-aine syötettiin silppuriin yläkautta suppilon kautta. Silppurin sisällä pyörinyt levymainen terä (kuva 9 B)) silppusi raaka-aineet halkaisijaltaan n. 0,5–1 cm kokoisiksi paloiksi. Terälevyssä oli yhteensä 28 teräaukkoa neljässä seitsemän aukon muodostamassa rivissä, joiden läpi silputtu raaka-aine kulkeutui levyn pyöriessä. Aukkojen halkaisija oli 8,5 mm. Levy oli aukkojen reunojen kohdalta hieman koholla, jolloin aukkojen ylä- ja alapuolen välillä oli noin 5,4 mm korkeusero. Silputtu raaka-aine liikkui terän alapuolella olleelle ulostuloaukolle, josta raaka-aine kerättiin talteen seuraavaa hajotusvaihetta varten.



Kuva 9. A) Raaka-aineen silppuamiseen käytetty Apple Press ESE-055 -silppuri. B) Apple Press ESE-055 -silppurin sisällä ollut terä, joka hajotti raaka-aineet pienempään partikkelikokoon.

Taulukko VI. Apple Press ESE-055 -silppurin tekniset tiedot.

Muuttuja	Yksikkö	Arvo
Terälevyn halkaisija	cm	28
Teräaukkojen määrä	-	28
Teräaukkojen halkaisija	mm	8,5
Teräaukkojen korkeusero	mm	5,4
Moottorin teho	kW	0,55
Pyörimisnopeus	rpm	1350
Tuottavuus	kg/tunti	500–600
Putken halkaisija	mm	125
Silppurin kokonaismassa	kg	16,5

Raaka-aineen alkuhajotukseen käytettiin Silverson AX5-roottori-staattorisekoitinta, joka on esitetty kuvassa 10 A). Hajotusta varten raaka-aine ja liuotin sekoitettiin keskenään, jolloin

saatiin aikaan hajotukseen tarvittava kiintoaine-nestesuspensio. Käytetty sekoitin oli kaupallinen pilot-mittakaavan panossekoitin, joka soveltui sekoituksen lisäksi käytettäväksi muun muassa emulgointiin, homogenisointiin, hajotukseen ja liuotukseen (Silverson, 2021). Silverson AX5-roottori-staattorisekoittimen tekniset tiedot on esitetty taulukossa VII.

Sekoittimen toimintaperiaate on esitetty kuvassa 10 B). Sekoittimen tekemä hajotus perustui roottorin pyörimisen aikaansaamaan imuun, joka veti puoleensa kiintoaineita ympäröivästä seoksesta. Kiintoaineet osuivat teriin ja korkeiden pyörimisnopeuksien aikaansaamien keskipakovoimien vaikutuksesta kiintoaineet ajautuivat terien ulkokehällä ollutta seinämää, eli staattoria, kohden. Staattorissa oli pyöreitä reikiä, joita kautta terien ja seinämän väliin leikkaantuneet kiintoainepartikkelit kulkeutuivat takaisin ympäröivään seokseen. Tämän jälkeen kiintoainepartikkelien kulku kohti roottorin teriä alkoi taas alusta ja sama sykli toistui uudestaan koko sekoituksen ajan (Silverson, 2021.)

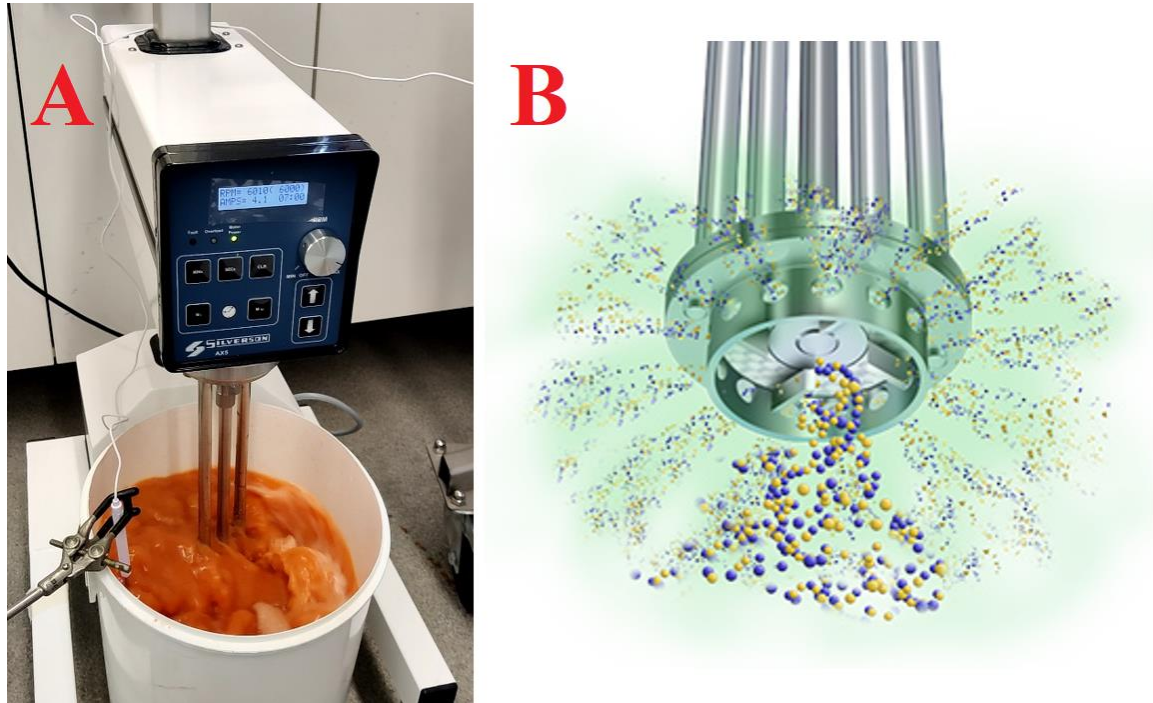
Sekoittimessa käytettiin Duplex-sekoitineliintä, joka poikkesi hieman rakenteeltaan kuvassa 10 B) esitetystä sekoitineliimestä. Duplex-sekoitineliin koostui kahdesta nelilapaisesta roottori-staattorisekoittimesta, joista sekoitineliimen alapuolella ollut sekoitin oli kooltaan isompi kuin sekoitineliimen yläpuolella ollut sekoitin. Ylä- ja alapuolen sekoittimille määritettiin roottori-staattorisekoittimen maksimikierronnopeutta (6000 rpm) vastaavat sekoitustehon arvot yhtälön 2 (Hemrajani & Tatterson, 2003) mukaisesti:

$$P = N_p \cdot \rho \cdot N^3 \cdot D^5 \quad (2)$$

,jossa	P	sekoitusteho
	$N_p$	teholuku
	$\rho$	nesteen tiheys
	N	sekoittimen kierros-luku
	D	sekoittimen halkaisija

Sekoitusteho P ilmoitettiin watteina (W), nesteen tiheys yksikössä  $\text{kg/m}^3$ , sekoittimen kierros-luku yksikössä rpm ja sekoittimen halkaisija ilmoitettiin metreinä (m). Teholuku  $N_p$  oli puolestaan käytetylle sekoittimelle ominainen dimensioton luku. Atiemo-Obeng & Calabrese (2003) ilmoittivat Silverson-sekoittimille tehluvun arvoksi 1,43, jonka mukaisesti

sekoitustehot laskettiin Silverson AX5-roottori-staattorisekoittimen Duplex-sekoitineliimen ylä- ja alapuolen sekoittimille.



Kuva 10. A) Hajotuksissa käytetty Silverson AX5-roottori-staattorisekoitin porkkanan hajotuksen aikana. B) Havainnekuva Silverson AX5-roottori-staattorisekoittimen toimintaperiaatteesta (Silverson, 2021).

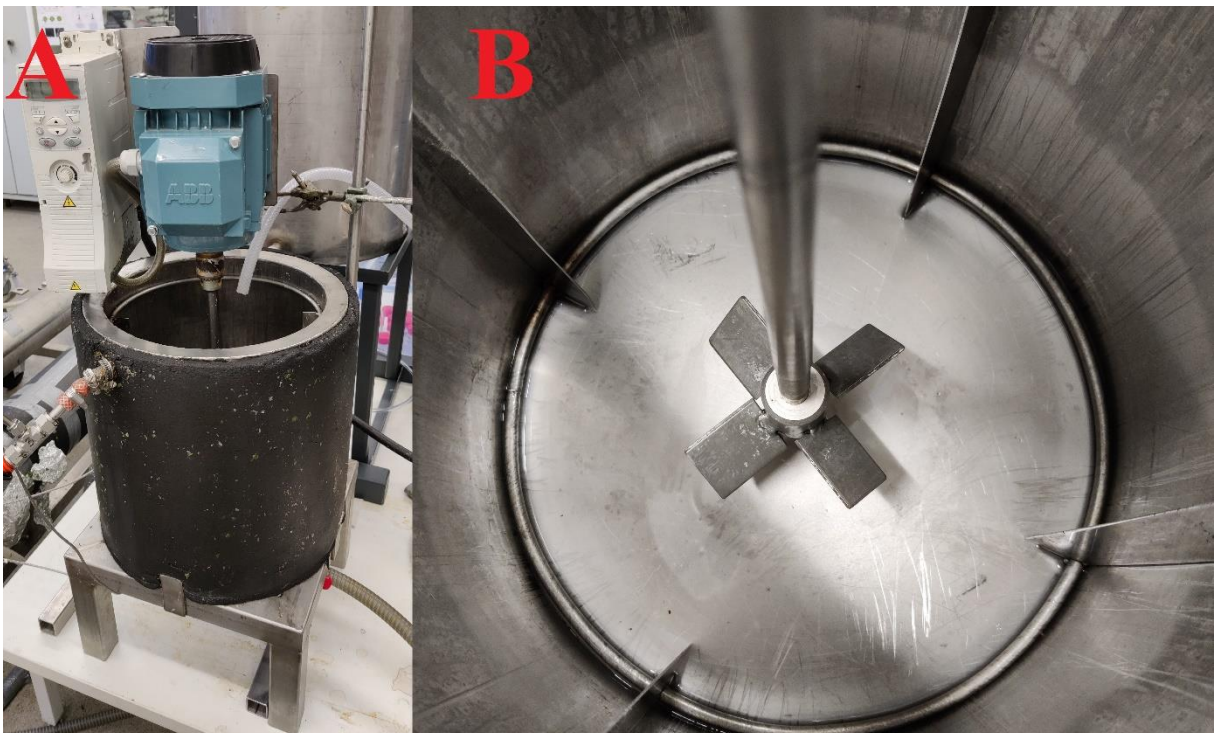
Taulukko VII. Silverson AX5-roottori-staattorisekoittimen tekniset tiedot.

Muuttuja	Yksikkö	Arvo
Moottorin teho	kW	0,75
Maksimitilavuus	L	50
Maksimipyörimisnopeus	rpm	6000
Alapuolen roottorin halkaisija	mm	51
Alapuolen staattorin ulkohalkaisija	mm	56,1
Alapuolen roottorin kehänopeus maksimikierrosnopeudella	m/s	16,0
Alapuolen sekoittimen sekoitusteho maksimikierrosnopeudella	W	493,4
Yläpuolen roottorin halkaisija	mm	31,2
Yläpuolen staattorin ulkohalkaisija	mm	38,5
Yläpuolen roottorin kehänopeus maksimikierrosnopeudella	m/s	9,8
Yläpuolen sekoittimen sekoitusteho maksimikierrosnopeudella	W	42,3



Pilot-laitteiston kanssa käytettyjä syöttösäiliöitä oli kaksi kappaletta. Syöttösäiliö 1 oli tilavuudeltaan 18 litraa ja syöttösäiliö 2 oli tilavuudeltaan 60 litraa. Syöttösäiliön 1 sekoittimen kierrosnopeus pilot-mittakaavan kokeissa oli 600 rpm ja syöttösäiliön 2 sekoittimen kierrosnopeus pilot-mittakaavan kokeissa oli 150 rpm. Kierrosnopeuksia vastaavat sekoitustehot laskettiin molemmille sekoityssäiliöille yhtälön 2 mukaisesti. Hemrajani & Tatterson (2003) ilmoittivat  $45^\circ$  lapakulmaisen nelilapaisen lapasekoittimen teholuuvun arvoksi 1,27, jonka mukaisesti sekoitustehot laskettiin molempien syöttösäiliöiden sekoittimille. Syöttösäiliöiden tekniset tiedot on esitetty taulukossa VIII.

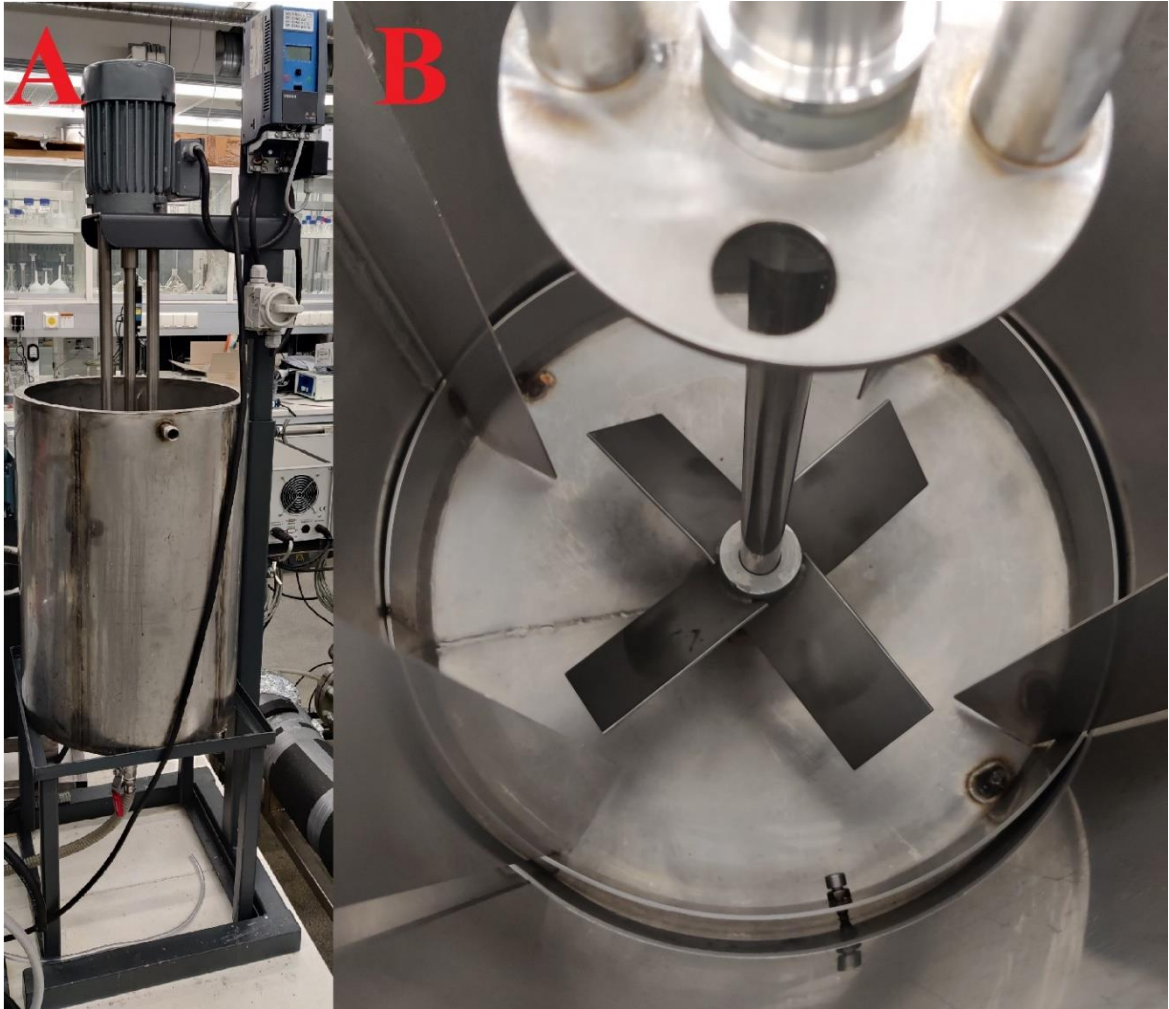
Syöttösäiliö 1 on esitetty kuvassa 11 A). Syöttösäiliöön 1 oli lisäksi yhdistetty LAUDA WK 4600-lämpöhaude, jossa käytettiin 80 % glyseroli-vesiseosta lämmön säätelyyn. Syöttöseos pumpattiin pois säiliöstä pohjassa olleen poistoventtiilin kautta. Kuvassa 11 B) näkyy sekoitukseen käytetty nelilapainen lapasekoitin sekä säiliön sisällä olleet sekoituksenestolevyt.



Kuva 11. A) Pilot-mittakaavan kokeissa käytetty syöttösäiliö 1. B) Syöttösäiliö 1 sisältäpäin sekä sekoituksessa käytetty nelilapainen lapasekoitin ja säiliön sisällä olleet sekoituksenestolevyt.



Syöttösäiliö 2 on esitetty kuvassa 12 A). Syöttöseos pumpattiin pois säiliöstä pohjassa olleen poistoventtiilin kautta. Sekoittimen varressa oli tukirakenteena kaksi tankoa, joiden päässä olleen levyn keskellä sekoittimen varsi oli tuettuna. Tukirakenteiden tarkoituksena oli estää sekoittimen vartta heilumasta liikaa sekoituksen aikana. Kuvassa 12 B) näkyy sekoitukseen käytetty nelilapainen lapasekoitin sekä neljä syöttösäiliössä ollutta sekoituksenestolevyä.



Kuva 12. A) Pilot-mittakaavan kokeissa käytetty syöttösäiliö 2. B) Syöttösäiliö 2 sisältäpäin sekä sekoituksessa käytetty nelilapainen lapasekoitin ja säiliön sisällä olleet sekoituksenestolevyt.

Taulukko VIII. Pilot-mittakaavassa käytettyjen syöttösäiliöiden tekniset tiedot.

Muuttuja	Yksikkö	Arvo	
		1	2
Syöttösäiliö	-	1	2
Tilavuus	L	18	60
Moottorin teho	kW	0,55	1,1
Sekoittimen varren pituus	cm	30	83
Sekoitineliimen halkaisija	cm	8,9	21,5
Sekoituksenestolevyjen määrä	-	4	4
Sekoituksenestolevyjen korkeus	cm	30	55
Sekoituksenestolevyjen leveys	cm	2,5	5
Käytetty sekoitusnopeus	rpm	600	150
Käytettyä sekoitusnopeutta vastaava sekoitusteho	W	7,1	9,1

Syöttöseos pumpattiin syöttösäiliöstä ultraäänimoduuliin Flowroxin valmistaman LPP-D15 -letkupumpun (kuva 13) avulla. Syöttösäiliön ja letkupumpun välillä oli Heliflex-letku, jonka pituus oli 250 cm ja letkun sisähalkaisija oli 15 mm. Flowrox LPP-D15 -letkupumpun tekniset tiedot sekä pumpulla käytetyt virtaukset on esitetty taulukossa IX. Pumpun letku oli materiaaliltaan nitrilikumia. Pumpun moottorin maksimikäyntinopeus oli 25 rpm, jolloin pumppuun asennnetulla letkulla maksimivirtaamaksi oli asetettu 2,5 L/min. Pumpun toimintaa ohjattiin LabVIEW-ohjelmoinnin avulla ja sitä käytettiin kaikissa pilot-mittakaavan kokeissa pulssitetussa tilassa siten, että moduulin sisällä viipymäaika oli 15 minuuttia. Pulssitus suoritettiin 100 sekunnin sykleissä pumppaamalla ensin syöttöseosta 0,53 L/min 90 sekunnin ajan ja sen jälkeen 2,5 L/min 10 sekunnin ajan. Tällöin keskimääräinen virtaama yhden syklin aikana oli 0,73 L/min. Moduulin tilavuus oli 11 L, jolloin moduulin sisällä viipymäaika oli 15 min seoksen suhteen. Pumppu ja moduuli oltiin yhdistetty elintarvikelaatuisella ToppClear 12/18mm-letkulla. Letkun pituus oli 404 cm ja letkun sisähalkaisija oli 12 mm.



Kuva 13. Pilot-mittakaavan kokeissa ultraäänimoduulin syöttöpumppuna käytetty Flowrox LPP-D15 -letkupumppu.

Taulukko IX. Flowrox LPP-D15 -letkupumpun tekniset tiedot sekä pumpun virtausten asetusarvot.

Muuttuja	Yksikkö	Arvo
Maksimipaine	bar	16
Maksimikäyntinopeus	rpm	25
Asetettu minimivirtaamaa	L/min	0,53
Minimivirtaaman kesto/sykli	s	90
Maksimivirtaama	L/min	2,5
Maksimivirtaaman kesto/sykli	s	10
Asetettu keskiarvovirtaama	L/min	0,73
Pulssitusyklin kokonaiskesto	s	100

Pilot-mittakaavan uuttokokeet suoritettiin käyttäen ultraäänimoduulia, joka on esitetty kuvassa 14 A). Käytetty moduuli oli pystyasennossa ollut putkireaktori, johon syöte pumpattiin letkulla moduulin yläpäästä. Tarvittaessa moduuli oli mahdollista laskea myös vaaka-asentoon puhdistusta tai huoltoa varten. Moduuli oli rakennettu ruostumattomasta teräksestä. Ultraäänimoduulin ja ultraäänigeneraattorin tekniset tiedot on esitetty taulukossa X.

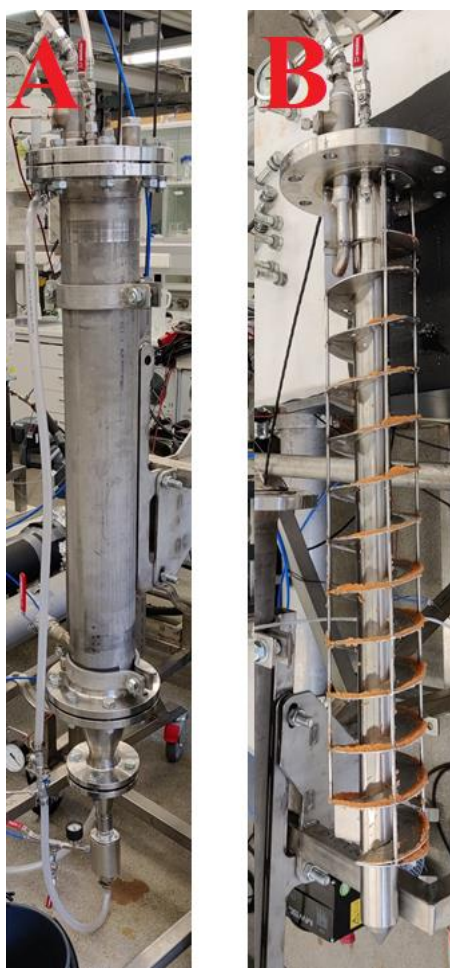
Ultraäänen lähteenä käytettiin Weber Ultrasonicsin valmistamaa MG-ultraäänigeneraattoria. Sen ilmoitettu maksimiteho oli 2000 W ja nimellistaajuus oli 25 kHz. Lähtötehoa oli mahdollista säätää 50–100 % välille ilmoitetusta nimellistehosta. Ultraäänen käyttöä oli myös mahdollista pulssittaa siten, että ultraääni oli käytössä sykleittäin.

Moduulin kannessa olleeseen syöttöyhteeseen oli kiinnitetty painemittari sekä lämpömittari. Tämän lisäksi moduulin kannessa oli palloventtiili paineentasausta varten. Moduulin sisällä syöte kulki spiraalin muotoista tukirakennetta pitkin ultraäänisauvan ympärillä, jolloin ultraääni oli suoraan kontaktissa syöttöseokseen uuton aikana (kuva 14 B)). Käytetty ultraäänisauva oli malliltaan Weber Ultrasonicsin valmistama Sonopush Mono, jonka sauvan halkaisija oli 5 cm ja säteilyalueen pituus oli 89,1 cm. Kokeissa käytettiin kahta erityyppistä spiraalia, jotka erosivat toisistaan spiraalin kierteiden määrässä. Kuvassa 14 B) esitetystä spiraalissa kierteitä oli 12 kierroksen verran. Toinen kokeissa käytetty spiraali oli rakenteeltaan muutoin vastaava kuin kuvassa 14 B) esitetty spiraali, mutta siinä oli 12 kierteen sijaan 16 kierrettä.

Moduulin alaosassa oli syöttöseokselle ylimääräinen vaakasuuntainen poistoventtiili, jota kautta ulostulovirta ohjattiin pois moduulista osassa pilot-kokeista. Muutoin vaakasuuntaista poistoventtiiliä käytettiin ainoastaan moduulin tyhjennykseen tarvittaessa. Moduulin alapuolelle oli kiinnitettynä kartiomainen pohjakappale, joka ohjasi seoksen reunoilta keskelle ennen ulostuloa. Pohjakartion korkeus oli 200 mm. Kartion yläpuolen sisähalkaisija oli 130 mm ja alapuolen sisähalkaisija oli 54 mm.

Pohjakartion jälkeistä ulostulon rakennetta muutettiin eri pilot-kokeiden välillä. Kuvassa 14 A) esimerkkinä oleva ulostulokokoonpano koostui pohjakartion jatkekappaleesta, letkuventtiilistä sekä ylivuotoletkusta. Pohjakartion jatkokappaleen korkeus oli 190 mm. Kartion jatkeen yläpuolen sisähalkaisija oli sama kuin kartion alaosassa, eli 54 mm, ja jatkeen alapuolen sisähalkaisija oli 34 mm. Jatkokappaleeseen oli kiinnitettynä AKO VMC 25-letkuventtiili (tuotekoodi VMC25.03XK.50G.50), jonka asentoa säädeltiin paineilman, painemittarin ja poistoventtiilin avulla. Letkuventtiilin jälkeen ulostulovirta ohjattiin elintarvikelaatuiseen

ToppClear 12/18mm-letkuun (sisähalkaisija 12 mm), johon oli kiinnitetty painemittari sekä lämpömittari. Ulostvirtaus toimi ylivuodolla ja se oli johdettu alaosan ulostulosta moduulin kannen tasolle siten, että letkun yläosassa olleeseen t-haaraan oli kiinnitetty lappoamista estävä ilmanottoletku. Ulostulovirtaus pysyi täten saman kuin sisääntulovirta huolimatta siitä, oliko letkuventtiili auki vai kiinni. Letkun pituus moduulin ulostulosta moduulin yläpäässä olleeseen t-haaraan oli 175 cm. T-haaran pituus oli 11 cm ja siihen kiinnitetyn ilmanottoletkun pituus oli 15 cm. T-haaran jälkeisen letkun pituus oli 233 cm, jolloin ulostuloletkujen kokonaispituus t-haara mukaanlukien oli 419 cm.



Kuva 14. Pilot-mittakaavan kokeissa käytetty ultraäänimoduuli. A) Moduuli ulkoapäin. B) Moduulin sisällä ollut Weber Ultrasonics Sonopush Mono -ultraäänisauva sekä sauvan ympärillä ollut spiraali poistettuna moduulista porkkanakokeen jälkeen.

Taulukko X. Ultraäänimoduulin ja ultraäänigeneraattorin tekniset tiedot.

Muuttuja	Yksikkö	Arvo
Ultraäänimoduulin korkeus	cm	102
Ultraäänimoduulin ulkohalkaisija	cm	14
Ultraäänimoduulin sisähalkaisija	cm	13
Ultraäänigeneraattorin maksimiteho	kW	2
Ultraäänimoduulin tehollinen tilavuus maksimiteholla	W/L	182
Ultraäänigeneraattorin nimellistaajuus	kHz	25
Ultraäänisauvan halkaisija	cm	5
Ultraäänisauvan säteilyalueen pituus	cm	89,1
Spiraalin leveys	cm	4
Spiraalin kokonaiskorkeus	cm	89
Spiraalin kierteellisen osan korkeus	cm	80
Spiraalin kierteiden välinen korkeusero 16-kierteisellä spiraalilla	cm	5
Spiraalin kierteiden välinen korkeusero 12-kierteisellä spiraalilla	cm	6,5

Ultraäänimoduulin ulostulo ohjattiin Virto VPB 450-täryseulalle (kuvat 15 A) ja B)). Käytetyn täryseulan tekniset tiedot on esitetty taulukossa XI. Täryseulassa käytettiin seulakooltaan 0,15 mm-kokoista seulaa, joka seuloi erilleen suurimmat kiintoaineet nesteestä. Seulan läpi tullut uuteneeste oli myös prosessin lopputuotetta. Uute kerättiin talteen täryseulalta seulan alapuolella olleen ulostuloaukon kautta. Seulan päälle jääneet kiintoaineet kulkivat tärinän aiheuttaman liikkeen vaikutuksesta kohti kiintoaineiden ulostuloaukkoa täryseulan ollessa päällä. Täryseulan erottamat kiintoaineet syötettiin ruuvipuristimeen, jolla erotettiin kiintoaineista lisää suodosta.





Kuva 15. Pilot-mittakaavan kokeissa käytetty Virto VPB 450-täryseula: A) kokeen aikana käytössä ja B) ennen kokeen aloitusta.

Taulukko XI. Virto VPB 450-täryseulan tekniset tiedot.

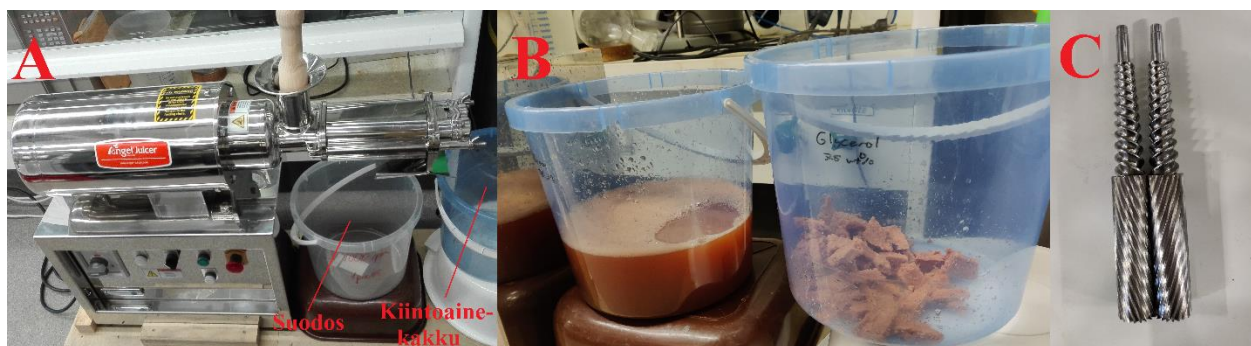
Muuttuja	Yksikkö	Arvo
Käytetty seulakoko	mm	0,15
Massa	kg	20
Moottorin teho	kW	0,21

Täryseulan jälkeen kiintoaineet sisälsivät vielä suuren määrän nesteitä, jotka saatiin erotettua kiintoaineista ruuvipuristimella. Vain osassa pilot-mittakaavan kokeista käytettiin täryseulan jälkeen ruuvipuristinta ja silloinkin kiintoaineiden puristus suoritettiin erikseen varsinaisen kokeen jälkeen. Käytetty ruuvipuristin oli malliltaan Angel 20K-GS ja se on esitetty kuvassa 16 A). Angel 20K-GS-ruuvipuristimen tekniset tiedot on esitetty taulukossa XII.

Kiintoaineet syötettiin ruuvipuristimeen syöttösuppilon kautta. Suppilon alapuolella oli kaksi pyörivää ruuvia (kuva 16 C)), jotka kuljettivat ja puristivat kiintoainetta suodatinkotelon sisällä. Ruuvit koostuivat kahdesta osasta, jotka olivat murskausosa ja puristusosa. Murskausosa oli ensimmäinenä syöttösuppilon jälkeen ja siinä syötetyt raaka-aineet murskattiin pienemmiksi

paloiksi ennen puristusosaa, jossa raaka-ainemurskasta puristettiin nesteet pois. Murskausosassa ruuvit olivat paksumpia, kuin puristusosassa. Murskausosassa ruuvit olivat myös tasapaksuja koko matkalta, kun taas puristusosassa ruuvit olivat loppupäässä hieman kapeampia, kuin alkupäässä. Kiintoaineiden sisältämät nesteet valuiivat suodatinkotelon läpi suoraan ruuvien alapuolelle ja poistuivat ruuvipuristimen ohjausyksiköstä katsottuna sisempää ulostulokallistusta pitkin kuvan 16 A) mukaisesti. Ruuveilta poistunut suodosneste oli prosessin lopputuotetta täryseulalta erotetun nesteen lisäksi. Kiintoaineet liikkuivat ruuvien pyörimisen seurauksena aina suodatinkotelon päätyyn asti, josta kiintoainekakku poistui ulompaa ulostulokallistusta pitkin. Kiintoainekakku oli prosessissa syntynyt sivutuote. Kuvassa 16 B) esitettynä vasemmalla suodosnesteet ja oikealla kiintoainekakku ruuvipuristimelta porkkanakokeen jälkeen.

Ruuvipuristimen kiintoaineeseen kohdistamaa puristuspainetta pystyttiin säätämään syöttösuppilon päässä olleen säätöruuvin avulla. Ruuvin ollessa liian tiukalla paine saattoi kasvaa liikaa, jolloin kiintoaineet alkoivat holvaantua ruuvien ympärille ja kiintoainetta piti työntää manuaalisesti syöttösuppilon kautta kuvassa 16 A) näkyvän puisen männän avulla.



Kuva 16. A) Pilot-mittakaavan kokeissa käytetty Angel 20K-GS-ruuvipuristin sekä suodoksen ja kiintoaineen keräysastiat. B) Angel 20K-GS-ruuvipuristimelta puristettu kiintoainekakku (oikealla) sekä puristuksen aikana kiintoaineista irronneet suodosnesteet (vasemmalla) porkkanakokeen jälkeen. C) Angel 20K-GS-ruuvipuristimen kaksi ruuvia, jotka murskasivat ja puristivat ruuvipuristimeen syöttösuppilon kautta syötetyt raaka-aineet.



Taulukko XII. Angel 20K-GS-ruuvipuristiment tekniset tiedot.

Muuttuja	Yksikkö	Arvo
Moottorin teho	kW	0,4
Massa	kg	63
Maksimipyörimisnopeus	rpm	1450
Ruuvien kokonaispituus	cm	33,5
Ruuvien murskausosan pituus	cm	16
Ruuvien murskausosan halkaisija	cm	4,4
Ruuvien puristusosan pituus	cm	13
Ruuvien puristusosan alkupään halkaisija	cm	3,4
Ruuvien puristusosan loppupään halkaisija	cm	2,3

## **7 KOKEELLINEN TYÖ**

Kokeellisen työn ensimmäinen vaihe olit hajotuskokeet, jotka suoritettiin kaikille kolmelle raaka-aineelle (pinaatin lehdet, porkkana ja auringonkukan siemenet). Hajotuskokeissa tutkittiin eri raaka-aineiden virtausominaisuuksia, partikkelikoon pienenemistä ajan funktiona sekä yleistä käsiteltävyyttä. Näiden pohjalta yksi kolmesta raaka-aineesta valittiin jatkotestauksiin. Valittua raaka-ainetta käytettiin laboratoriomittakaavan uuttokokeissa, joissa selvitettiin optimaaliset olosuhteet prosessin eri muuttujille. Hajotuskokeiden perusteella valittua raaka-ainetta käytettiin myös pilot-mittakaavan kokeissa, joissa optimoitiin pilot-mittakaavan uuttoprosessin eri muuttujia ja yleiskäyttöä. Tässä kappaleessa on esitelty tarkemmin eri kokeiden koejärjestelyjä ja kokeissa tutkittuja muuttujia sekä tarkasteltu kokeiden lopputuloksia.

### **7.1 Hajotuskokeet kaikilla kolmella raaka-aineella**

Kokeellinen työ aloitettiin testaamalla pinaattia, porkkanaa ja auringonkukan siemeniä hajotuskokeissa. Tavoitteena oli valita kolmesta raaka-aineesta yksi käytettäväksi ultraääniuuttokokeissa, jotka suoritettiin laboratoriomittakaavan laitteistolla sekä pilot-mittakaavan laitteistolla. Valinnan perusteena oli raaka-aine-liuotinseoksen virtausominaisuudet sekä raaka-aineen partikkelikoko ja yleinen käsiteltävyys.

Virtausominaisuuksien osalta tärkeää oli, että kiintoaineet eivät akkumuloituneet uuttolaitteiston sisälle. Raaka-aine-liuotinseoksen virtausominaisuuksien arvioimista varten hajotuskokeissa valmistetuista kiintoaine-nestesuspensioista määritettiin pilot-mittakaavan kokeissa käytetyn pumpun (kuva 13) virtaaman asetusarvoja vastaavat näennäiset viskositeetit. Hajotuskokeissa selvitettiin, oliko partikkelikokoa pienentämällä mahdollista pienentää myös viskositeettiä, jolloin seoksen virtaavuutta saatiin parannettua ultraäänimoduulin sisällä.

#### **7.1.1 Koejärjestelyt**

Kaikki kolme raaka-ainetta hajotettiin kahdella eri sekoitusnopeudella (3000 ja 5000 rpm) käyttäen Silverson AX5 -roottori-staattorisekoitinta (kuva 10 A)). Hajotuskokeissa käytettiin Duplex-sekoitineliötä. Sekoittimen ja sekoitineliimen tekniset tiedot on esitetty taulukossa VII. Hajotuskokeiden koesuunnitelma on esitetty taulukossa XIII.

Taulukko XIII. Hajotuskokeiden koesuunnitelma.

Hajotuskoe	Raaka-aine	Sekoittimen kierrosnopeus [rpm]
1	Pinaatti	3000
2	Pinaatti	5000
3	Porkkana	3000
4	Porkkana	5000
5	Auringonkukan siemenet	3000
6	Auringonkukan siemenet	5000

Hajotuskokeet vakioitiin sekoitusnopeutta lukuun ottamatta muiden muuttujien suhteen. Nämä muuttujat on esitetty taulukossa XIV. Jokaisessa kokeessa liuottimena käytettiin vettä ja hajotusaika oli 30 minuuttia. Hajotuskokeissa raaka-ainetta ja liuotinta sisältänyt seos laitettiin valkoiseen sankoon, jonka tilavuus oli 20 L. Kuvassa 10 A) näkyy hajotuskokeissa käytetty sanko porkkanan hajotuksen aikana. Pinaatin ja auringonkukan siementen tapauksessa raaka-aineet punnittiin ja lisättiin sankoon semmoisenaan hajotuskokeissa. Porkkanan tapauksessa raaka-aine silputtiin kuvassa 9 A) esitetyllä silppurilla, jonka jälkeen silputtu raaka-aine punnittiin ja lisättiin sankoon hajotuskokeita varten.

Taulukko XIV. Kaikissa hajotuskokeissa käytetyt yhtenäiset muuttujat.

Muuttuja	Yksikkö	Arvo
Käytetty liuotin	-	Vesi
Hajotusaika	min	30
$m_{\text{raaka-aine}}$	kg	1,818
$m_{\text{liuotin}}$	kg	9,091
$m_{\text{seos}}$	kg	10,909
SLR	kg/L	0,2
Sekoitusastian tilavuus	L	20

Hajotuskokeista kerättiin näytteitä 5 minuutin välein kokeen alusta alkaen. Näytteet kerättiin upottamalla näytepurkkien kokoa vastaava varrellinen keräysastia hieman seoksen

pinnankorkeuden puolivälin alapuolelle sekoitusastiassa. Kaikista kokeista ei otettu ollenkaan näytettä 25 minuutin kohdalta, sillä ensimmäisten onnistuneiden kokeiden perusteella hajotuskokeiden lopussa ei ollut tarvetta kerätä näytteitä yhtä tiheään tahtiin, kuin hajotuskokeiden alussa. Jokaisella näytteenottohetkellä otettiin aina kaksi rinnakkaista näytettä. Näistä ensimmäisestä näytteestä analysoitiin viskositeettien arvot eri leikkausnopeuksilla käyttäen reometriä. Reologiset mittaukset suoritettiin liitteessä II esitettyjen toimenpiteiden mukaisesti. Toisesta rinnakkaisnäytteestä analysoitiin partikkelikokojakauma kuva-analyysin avulla. Partikkelikokojakauman määrittäminen ja tulosten käsittely on esitetty liitteessä II.

Hajotuskokeiden tarkoituksena oli vertailla partikkelikoon vaikutuksia seoksen viskositeettiin. Reometrillä määritetyn viskositeetin kanssa vertailussa oli samasta näytteestä kuva-analyysillä määritetty D90- ja D50-arvo partikkelikokojakaumasta. Reometrin antamasta datasta määritettiin näytteen näennäinen viskositeetti käyttämällä Powerin lain yhtälöä, joka tunnetaan myös Ostwald de Waelen yhtälönä (yhtälö 3) (Chhabra, 2010):

$$\eta = m \cdot (\dot{\gamma})^{n-1} \quad (3)$$

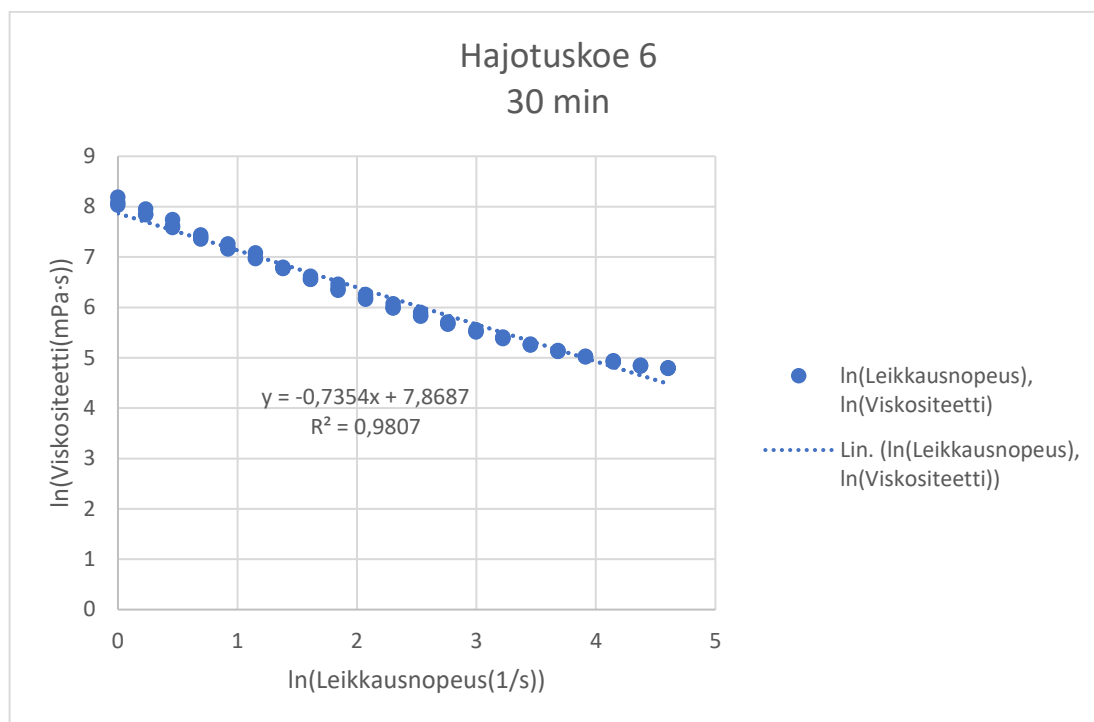
,jossa	$\eta$	viskositeetti
	$m$	jäykkyysindeksi
	$\dot{\gamma}$	leikkausnopeus
	$n$	viskositeettiekspONENTTI

Jäykkyysindeksi  $m$  ja viskositeettiekspONENTTI  $n$  olivat dimensiottomia lukuja. Näiden indeksien arvot saatiin selvitettyä ottamalla yhtälöstä 3 logaritmit, jolloin saatiin yhtälö 4:

$$\log(\eta) = \log(m) + (n - 1) \cdot \log(\dot{\gamma}) \quad (4)$$

Yhtälö 4 oli suoran yhtälö, jossa  $x = \log(\dot{\gamma})$  ja  $y = \log(\eta)$ . Sovittamalla suoran parametrit mitattuun viskositeettidataan saatiin y-akselin leikkauspiste, joka oli  $\log(m)$  sekä suoran yhtälön kulmakerroin, joka oli  $n-1$  (Chhabra, 2010.)

Esimerkkikuvaaja indeksien arvojen selvittämiseksi on esitetty kuvassa 17, jossa indeksit selvitettiin 30 minuutin kohdalta otetusta näytteestä auringonkukan siemenillä tehdystä hajotuskoe 6:sta. Sekoittimen kierrosnopeus hajotuksessa oli 5000 rpm.



Kuva 17. Powerin lain yhtälön vakiot sovitettuna mitattuun viskositeettidataan (Hajotuskoe 6,  $t=30$  min, auringonkukan siemenet, 5000 rpm).

Lopuksi laskettiin vielä ultraäänimoduulin sisällä vaikuttaneet leikkausnopeudet, jotta niitä vastanneet näennäiset viskositeetit voitiin määrittää yhtälöiden 3 ja 4 avulla. Leikkausnopeudet piti määrittää eri tilavuusvirtauksille, joita pumpun (kuva 13) asetuksilla käytettiin pilotmittakaavan kokeissa. Käytettyjä tilavuusvirtauksia oli kolme, jotka määräytyivät pumpun pulssituksen perusteella. Minimivirtaama pulssitusyhtälön aikana oli 0,53 L/min ja maksimivirtaama pulssin aikana oli 2,5 L/min. Kun minimivirtaaman kesto oli 90 sekuntia ja maksimivirtaaman kesto oli 10 sekuntia 100 sekunnin syklien aikana, niin keskimääräinen virtaama oli 0,73 L/min. Leikkausnopeudet määritettiin minimi-, maksimi- ja kesiarvovirtaamalle käyttämällä yhtälöä 5, joka kuvasti virtauskanavan seinämän keskimääräistä leikkausnopeutta (Miller, 1972):

$$\dot{\gamma} = \frac{Q \cdot \lambda}{2 \cdot A_{fc} \cdot D_h} \quad (5)$$

,jossa

Q	tilavuusvirta
$\lambda$	muotokerroin
$A_{fc}$	virtauskanavan poikkipinta-ala

$D_h$  hydraulinen halkaisija

Tilavuusvirta  $Q$  oli pumpulla asetettu virtaama yksikössä  $m^3/s$  ja virtauskanavan poikkipinta-ala  $A_{fc}$  oli moduulin sisällä ultraäänisauvan, spiraalin kierteiden ja moduulin seinämän välille jäänyt poikkipinta-ala yksikössä  $m^2$ . Tilavuusvirta ja virtauskanavan poikkipinta-ala oli täten mahdollista määrittää lähtötietojen perusteella. Muotokerroin  $\lambda$  oli dimensioton kerroinluku ja hydraulinen halkaisija  $D_h$  ilmoitettiin metreinä (m). Nämä molemmat piti ratkaista laskennallisesti. Muotokerroin  $\lambda$  laskettiin suorakulmion muotoiselle virtauskanavalle yhtälöllä 6 (Miller, 1972):

$$\lambda = \frac{24}{[(1-0,351 \cdot (\frac{b}{a})) \cdot (1 + (\frac{b}{a}))]^2} \quad (6)$$

,jossa      a      virtauskanavan leveys  
                  b      virtauskanavan korkeus

Virtauskanavan leveys a ja virtauskanavan korkeus b ilmoitettiin metreinä (m).

Hydraulinen halkaisija  $D_h$  laskettiin yhtälöllä 7 (Miller, 1972):

$$D_h = \frac{4 \cdot A_{fc}}{P} \quad (7)$$

,jossa      P      virtauskanavan ympärysmitta

Virtauskanavan ympärysmitta P ilmoitettiin metreinä (m). Tässä tapauksessa virtauskanava oli suorakulmion muotoinen, jolloin  $P=2a+2b$ .

Jokaisesta otetusta näytteestä suoritettiin partikkelikoon ja viskositeetin välinen vertailu. Lisäksi hajotuskokeista 2, 4 ja 6, joissa hajotus suoritettiin 5000 rpm kierrosnopeudella, mitattiin viskositeetit reometrillä eri lämpötiloissa (20, 30 ja 40 °C) ensimmäisestä ja viimeisestä kerätyistä näytteistä hajotuksen aikana. Tätä kautta saatiin tietoa lämpötilan vaikutuksista viskositeettiin kaikilla eri raaka-aineilla ja eri partikkelikoon arvoilla.

### 7.1.2 Tulokset ja tulosten tarkastelu

Raaka-aineiden käyttäytymistä hajotuskokeiden aikana sekä analyyseistä saatuja tuloksia käytettiin yleisen käsiteltävyyden arvioinnissa. Tärkeää oli, että hajotus sujui ongelmattomasti ja tehokkaasti siten, että raaka-aineen partikkelikokoa saatiin pienennettyä merkittävästi

mahdollisimman lyhyessä ajassa. Hajotuskokeiden aikana tehty havainnointi ja näytteiden analyysitulokset olivat perustana, kun arvioitiin raaka-aineiden soveltuvuutta ultraääniuuttoprosessissa käytettäväksi.

Taulukossa XV on esitetty hajotuskokeiden näytteistä määritetyt D90-partikkelikoon arvot. Hajotuskoe 1 epäonnistui, jonka takia siitä ei saatu ollenkaan tuloksia. Hajotuskokeesta 2 ei otettu 5 minuutin kohdalla ja hajotuskokeissa 4,5 ja 6 ei otettu 25 minuutin kohdalla näytettä. Oletuksena oli, että partikkelikoko pieneni hajotuskokeen edetessä. Näin ei kuitenkaan tapahtunut kaikkien näytteiden kanssa. Osassa tapauksista partikkelikoon kasvaminen edellisen kerätyn näytteen jälkeen selittyi partikkelikoon vakiintumisella tietyn ajanhetken kohdalla ja tämän jälkeen otetuissa näytteissä esiintyi satunnaista hajontaa. Tähdellä (\*) merkityt tulokset olivat poikkeustuloksia, jotka eivät selittyneet satunnaishajonnalla.

Hajotuskoe 2:ssa 15 minuutin sekoituksen jälkeen D90-partikkelikoko oli selkeästi isompi, kuin 10 minuutin näytteessä. Tämä selittyi sillä, että hajotuskokeen alussa pinaatinlehdet eivät liikkuneet sangon sisällä ja kiertoliike säiliössä alkoi vasta 15 minuutin kohdalla. 5 minuutin kohdalta näytettä ei otettu, sillä lähestulkoon kaikki lehdet olivat vielä kokonaisina sangossa. 10 minuutin kohdallakin kerätyssä näytteessä oli vain pieni määrä hajotettuja kiintoaineita. Tästä syystä 15 minuutin kohdalta sekä sen jälkeen otetuista näytteistä mitatut partikkelikoot kuvastivat todellista partikkelikokoa hajotuskokeessa 2.

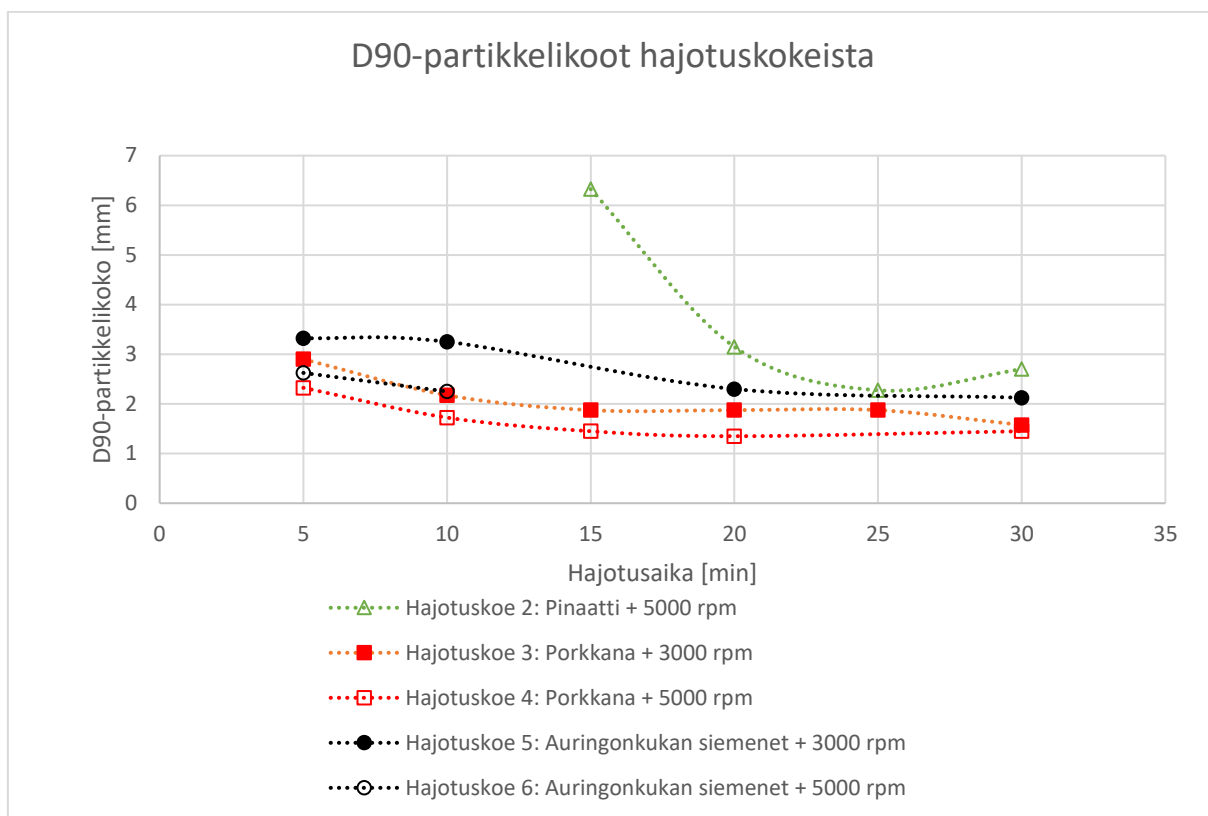
Auringonkukan siemenillä tehdyistä hajotuskokeista 5 ja 6 partikkelikoon määrittämisessä ongelmia aiheutti siementen sisältämät lipidit, jotka loivat sameutta kuva-analyysejä varten näytteistä otetuissa kuvissa. Tämä aiheutti virhettä partikkelien tunnistamisvaiheessa kuvasta, kun sameuden takia partikkelien reunat eivät näkyneet selkeästi. D90-partikkelikoon tuloksista ainakin hajotuskoe 5:n 15 minuutin kohdalta otettu näyte sekä hajotuskoe 6:ssa 15 minuutin kohdalta otettu näyte ja kaikki sen jälkeen otetut näytteet antoivat selkeästi virheellisen tuloksen.

Taulukko XV. Mitatut D90-partikkelikokojen arvot eri raaka-aineiden hajotuskokeissa 2–6 Silverson AX5-roottori-staattorisekoittimella. Kokeissa käytettiin Duplex-sekoitineliötä. Tähdellä (\*) merkityt tulokset olivat poikkeuksellisia tuloksia, joiden arvoja ei voitu perustella pelkällä satunnaishajonnalla.

Raaka-aine	Pinaatti	Porkkana		Auringonkukan siemenet	
		3	4	5	6
Hajotuskoe	2	3	4	5	6
Sekoitusnopeus [rpm]	5000	3000	5000	3000	5000
D90 [mm], 5 min	-	2,90	2,33	3,33	2,63
D90 [mm], 10 min	4,13*	2,18	1,73	3,25	2,25
D90 [mm], 15 min	6,33	1,88	1,45	3,58*	5,08*
D90 [mm], 20 min	3,15	1,88	1,35	2,30	8,78*
D90 [mm], 25 min	2,28	1,88	-	-	-
D90 [mm], 30 min	2,70	1,58	1,45	2,13	7,00*

Taulukossa XV esitetyt tulokset on esitetty myös kuvassa 18, johon ei sisällytetty virheellisiä arvoja. Sekä taulukosta XV että kuvasta 18 nähdään, että hajotuskokeissa 3 ja 4 porkkanan partikkelikoko laski ensimmäisen 15 minuutin ajan, jonka jälkeen partikkelikoko pysyi lähestulkoon vakiona kokeen loppuun asti. Hajotuskokeessa 2 puolestaan pinaatin partikkelikoko laski selkeästi 15 minuutin jälkeen, jolloin hajotus varsinaisesti alkoi. Pinaatin partikkelikoon pieneneminen loppui 25 minuutin kohdalla, jolloin oletettavasti partikkelikoko vakiintui. Auringonkukan siementen tapauksessa puolestaan partikkelikoko laski ensimmäisen 10 minuutin aikana hajotuskokeissa 5 ja 6, mutta sen jälkeen ainoastaan hajotuskokeesta 5 saatiin onnistuneita tuloksia. Auringonkukan siementen partikkelikoko pysyi lähestulkoon vakiona 20 minuutista eteenpäin hajotuskoe 5:n tulosten perusteella.





Kuva 18. Mitatut D90-partikkelikoot eri raaka-aineiden hajotuskokeissa 2–6 Silverson AX5-roottori-staattorisekoittimella. Kokeissa käytettiin Duplex-sekoitinelintä. Partikkelikoot mitattiin kuva-analyysiiä käyttäen.

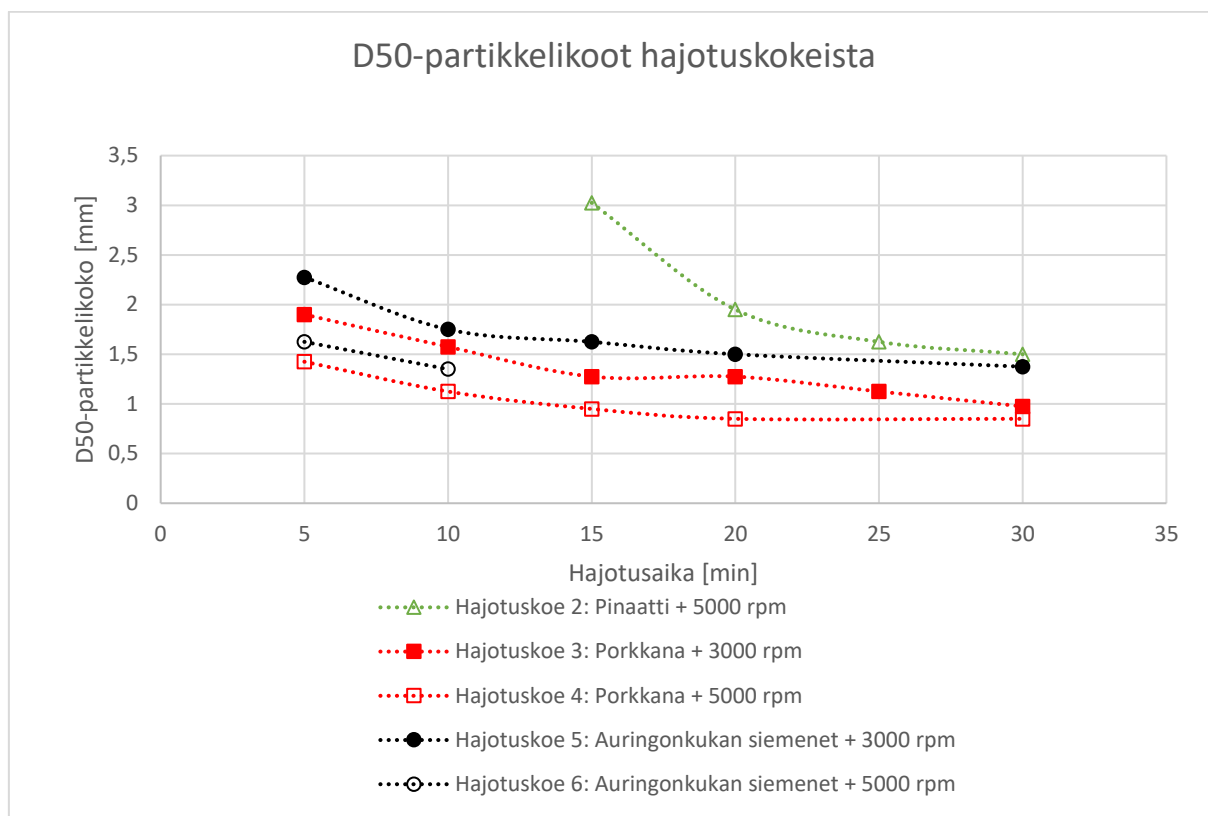
Hajotuskokeiden näytteistä määritetyt D50-partikkelikoon arvot on esitetty taulukossa XVI. Tähdellä (\*) merkityt tulokset olivat virheellisiä tuloksia. Hajotuskoe 2:sta 10 minuutin kohdalla otettu näyte antoi virheellisen tuloksen D50-partikkelikoolle samasta syystä kuin D90-partikkelikoolle, eli pinaatin hajotuksen varsinaisesta alkamisesta vasta 15 minuutin kohdalla. Auringonkukan siementen tapauksessa lipideistä koituva sameus johti kuva-analyysissä partikkelien reunan tunnistamisen epäonnistumiseen, jolloin mittauksen tulos oli virheellinen myös hajotuskoe 6:n D50-partikkelikoolle 15 minuutista alkaen. Hajotuskoe 5:n tapauksessa lipidien sameus ei aiheuttanut virheellisiä lopputuloksia D50-partikkelikoolle.

Taulukko XVI. Mitatut D50-partikkelikokojen arvot eri raaka-aineiden hajotuskokeissa 2–6 Silverson AX5-roottori-staattorisekoittimella. Kokeissa käytettiin Duplex-sekoitinlintä.

Tähdellä (\*) merkityt tulokset olivat poikkeuksellisia tuloksia, joiden arvoja ei voitu perustella pelkällä satunnaishajonnalla.

Raaka-aine	Pinaatti	Porkkana		Auringonkukan siemenet	
		3	4	5	6
Hajotuskoe	2	3	4	5	6
Sekoitusnopeus [rpm]	5000	3000	5000	3000	5000
D50 [mm], 5 min	-	1,90	1,43	2,28	1,63
D50 [mm], 10 min	2,13*	1,58	1,13	1,75	1,35
D50 [mm], 15 min	3,03	1,28	0,95	1,63	1,58*
D50 [mm], 20 min	1,95	1,28	0,85	1,50	2,03*
D50 [mm], 25 min	1,63	1,13	-	-	-
D50 [mm], 30 min	1,50	0,98	0,85	1,38	2,20*

Taulukossa XVI esitetyt tulokset on esitetty myös kuvassa 19, johon ei sisällytetty virheellisiä arvoja. Sekä taulukosta XVI että kuvasta 19 nähdään, että D50-partikkelikoon tasaantuminen tapahtui myöhemmin verrattuna samojen näytteiden D90-partikkelikokoon. Hajotuskokeessa 3 porkkanan D50-partikkelikoko ei tasaantunut ollenkaan 30 minuutin aikana. Hajotuskokeessa 4 porkkanan D50-partikkelikoko pysyi lähestulkoon muuttumattomana vasta 20 minuutista eteenpäin, kun D90-partikkelikoko tasaantui jo 15 minuutin kohdalla. Pinaatin D50-partikkelikoko ei tasaantunut kokeen aikana, kun ensimmäiset onnistuneet hajotustulokset saatiin vasta 15 minuutin kohdalla. Auringonkukan siementen tapauksessa partikkelikoko laski ensimmäisen 10 minuutin aikana hajotuskokeissa 5 ja 6, mutta sen jälkeen ainoastaan hajotuskokeesta 5 saatiin tuloksia johtuen hajotuskoe 6:n näytteiden virheellisistä kuva-analyysien tuloksista. Auringonkukan siementen D50-partikkelikoko ei kerennyt tasaantua täysin 30 minuutin aikana hajotuskoe 5:n tulosten perusteella.



Kuva 19. Mitatut D50-partikkelikoot eri raaka-aineiden hajotuskokeissa 2–6 Silverson AX5-roottori-staattorisekoittimella. Kokeissa käytettiin Duplex-sekoitinelintä. Partikkelikoot mitattiin kuva-analyysiiä käyttäen.

Tuloksista nähdään, että pienin partikkelikoko saavutettiin porkkanalla. Myös auringonkukan siemenillä saavutettiin lähestulkoon yhtä pieniä partikkelikokoja, mutta auringonkukan siementen sisältämien lipidien aiheuttama sameus johti partikkelikokojen yliarviointiin partikkelikokoja määritettäessä kuva-analyysien avulla. Pinaatilla hajotusten suorittaminen oli ongelmallista pinaatinlehtien geometriasta johtuen, sillä sekoittimen pyörimisestä koitunut virtaus ei riittänyt liikuttamaan lehtiä tarpeeksi tehokkaasti hajotuksissa käytetyn sekoitusastian sisällä. Tämän myötä hajotus ei onnistunut pienemmällä kierrosnopeudella ollenkaan, ja suuremmallakin kierrosnopeudella hajotus alkoi tapahtua viiveellä. Tästä johtuen partikkelikoko pinaatilla jäi selkeästi porkkanaa ja auringonkukan siemeniä suuremmaksi hajotuskokeissa. Auringonkukan siemenillä ja porkkanalla suurempi kierrosnopeus sai aikaan pienempiä partikkeleita, mikä oli selkeästi myös odotettavissa.

Pumpun asetusarvoja ja ultraäänimoduulin dimensioita vastaavat leikkausnopeuden arvot määritettiin yhtälön 5 mukaisesti. Virtauskanavan poikkipinta-ala  $A_{fc}$ , muotokerroin  $\lambda$  sekä hydraulinen halkaisija  $D_h$  piti ratkaista ensin (taulukko XVII). Virtauskanavan leveys  $a$  ja

virtauskanavan korkeus  $b$  määritettiin 12-kierroksen spiraalille (kuva 14 B), jossa spiraalin yksittäisten kieppien välinen etäisyys korkeussuunnassa oli 6,5 cm. Tämä vastasi virtauskanavan korkeuden  $b$  arvoa. Ultraäänisauvan ja moduulin seinämän välinen etäisyys oli 4 cm, joka vastasi virtauskanavan leveyttä  $a$ . Virtauskanavan ollessa suorakulmion muotoinen pinta-ala  $A_{fc}$  saatiin suoraan korkeuden ja leveyden tulosta, joka oli  $26 \text{ cm}^2$ . Vastaavasti virtauskanavan ympärysmitta  $P$  saatiin laskemalla sivujen pituudet yhteen, jolloin  $P=2a+2b$  ja täten  $P$  oli 21 cm. Yhtälöllä 6 muotokerroimen  $\lambda$  arvoksi saatiin 14,96. Yhtälöllä 7 hydraulisen halkaisijan  $D_h$  arvoksi saatiin 0,05 m. Tilavuusvirta  $Q$  määräytyi pumpun asetusarvon mukaan.

Taulukko XVII. Leikkausnopeuden määrittystä varten lasketut muuttujat.

Muuttuja	Lyhenne	Yksikkö	Arvo
Virtauskanavan leveys	$a$	m	0,04
Virtauskanavan korkeus	$b$	m	0,065
Virtauskanavan poikkipinta-ala	$A_{fc}$	$\text{m}^2$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
Virtauskanavan ympärysmitta	$P$	m	0,21
Muotokerroin	$\lambda$	-	14,96
Hydraulinen halkaisija	$D_h$	m	0,05

Pumpun asetusarvoja vastaavat leikkausnopeuden arvot on esitetty taulukossa XVIII. Tilavuusvirtaus minimi-, maksimi- ja keskiarvovirtaamalle muunnettiin yksiköstä L/min yksikköön  $\text{m}^3/\text{s}$ . Tämän jälkeen leikkausnopeudet laskettiin yhtälöllä 5 ja käyttäen taulukon XVII muuttujien arvoja.

Taulukko XVIII. Pumpulla käytetyt virtaamat eri yksiköissä sekä virtaamia vastaavat leikkausnopeudet.

	Tilavuusvirtaus		Leikkausnopeus
	L/min	$\text{m}^3/\text{s}$	1/s
Minimivirtaama	0,53	$0,88 \cdot 10^{-5}$	0,51
Maksimivirtaama	2,50	$4,17 \cdot 10^{-5}$	2,42
Keskimääräinen virtaama	0,73	$1,21 \cdot 10^{-5}$	0,70

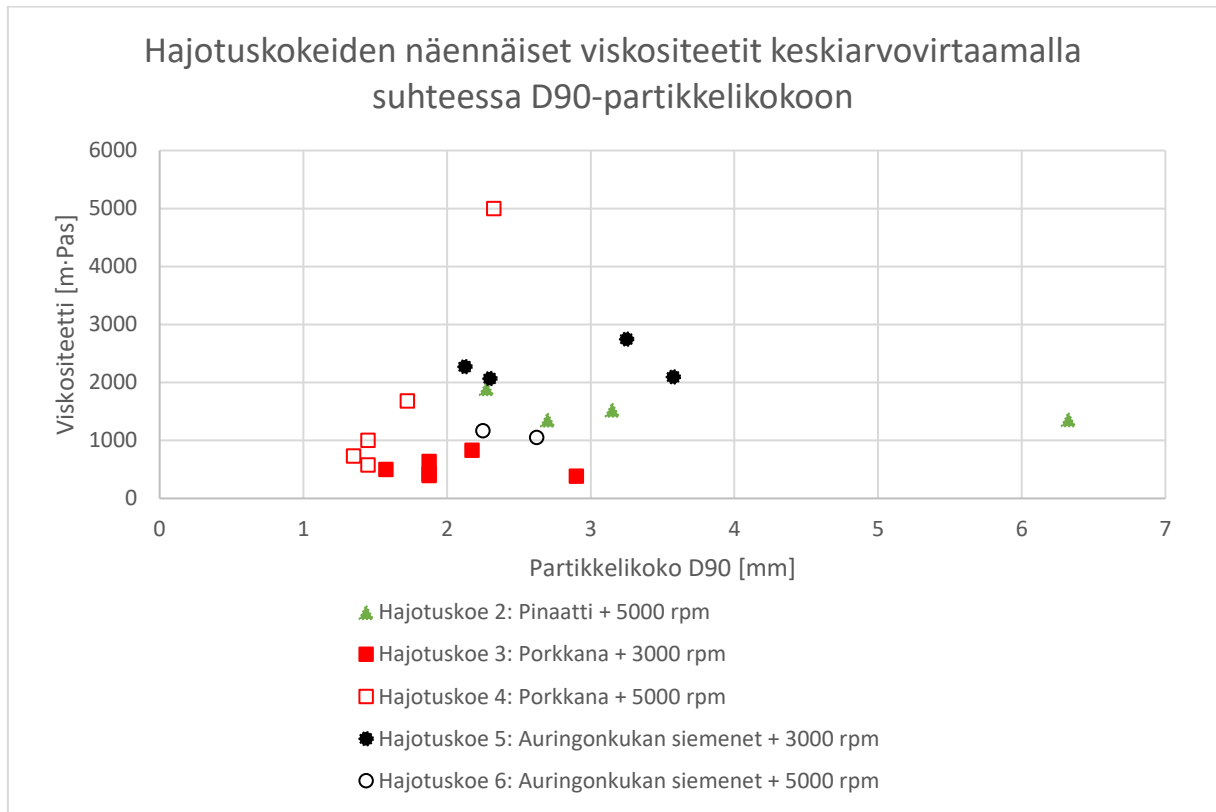
Ultraäänimoduulille ja pumpulle määritettyjen leikkausnopeuksien arvojen perusteella määritettiin raaka-aineiden näennäiset viskositeetit eri ajanhetkillä käyttäen yhtälöä 3. Jokaisesta näytteestä määritettiin yhtenäisyysindeksi  $m$  sekä viskositeettiekspONENTTI  $n$  yhtälön 4 sekä kuvan 17 mukaisesti. Reometridatan perusteella kaikki seokset olivat ei-newtonilaisia, jolloin seosten viskositeetit olivat riippuvaisia leikkausnopeudesta (Brummer, 2006). Pinaatin ja auringonkukan siementen tapauksessa näytteiden viskositeetti laski eksponentiaalisesti leikkausnopeuden kasvaessa. Porkkanoiden tapauksessa viskositeetti laski ensin eksponentiaalisesti leikkausnopeutta kasvattaessa, mutta tietyn raja-arvon jälkeen viskositeetti alkoi hitaasti kasvaa. Pinaatin ja auringonkukan siementen tapauksessa näytteiden leikkausjännitys puolestaan kasvoi lähestulkoon lineaarisesti leikkausnopeuden kasvaessa. Porkkanoiden tapauksessa näytteiden leikkausjännitys laski alussa, mutta alkoi kasvamaan lähestulkoon lineaarisesti leikkausnopeuden kasvaessa tietyn raja-arvon jälkeen. Taulukossa XIX on esitetty pumpun keskimääräistä virtaamaa (0,73 L/min) vastaavat näennäiset viskositeetit hajotuskokeiden näytteille eri ajanhetkillä. Pumpun maksimi- ja minimivirtaamia vastaavat näennäiset viskositeetit on esitetty liitteessä IV.

Taulukko XIX. Hajotuskokeista eri ajanhetkillä kerättyjen näytteiden näennäisten viskositeettien arvot pumpun keskimääräistä virtaamaa (0,73 L/min) vastaavalla leikkausnopeudella.

Raaka-aine	Pinaatti	Porkkana		Auringonkukan siemenet	
		3	4	5	6
Hajotuskoe	2	3	4	5	6
Sekoitusnopeus [rpm]	5000	3000	5000	3000	5000
Viskositeetti [mPa·s], 5 min	-	381	1680	-	1052
Viskositeetti [mPa·s], 10 min	-	832	1001	2746	1169
Viskositeetti [mPa·s], 15 min	1361	422	729	2093	1450
Viskositeetti [mPa·s], 20 min	1524	392	575	2065	1304
Viskositeetti [mPa·s], 25 min	1893	635	-	-	-
Viskositeetti [mPa·s], 30 min	1353	496	439	2272	1554

Taulukon XIX näennäiset viskositeetit pumpun keskiarvovirtaamalla suhteutettuna samasta näytteestä määritettyihin D90-partikkelikokoihin (taulukko XV) on esitetty kuvassa 20. Hajotuskokeessa 4 porkkanan näennäinen viskositeetti laski partikkelikokoa pienentämällä.

Kaikissa muissa hajotuskokeissa lineaarista riippuvuutta näennäisen viskositeetin ja partikkelikoon välillä ei juurikaan havaittu.

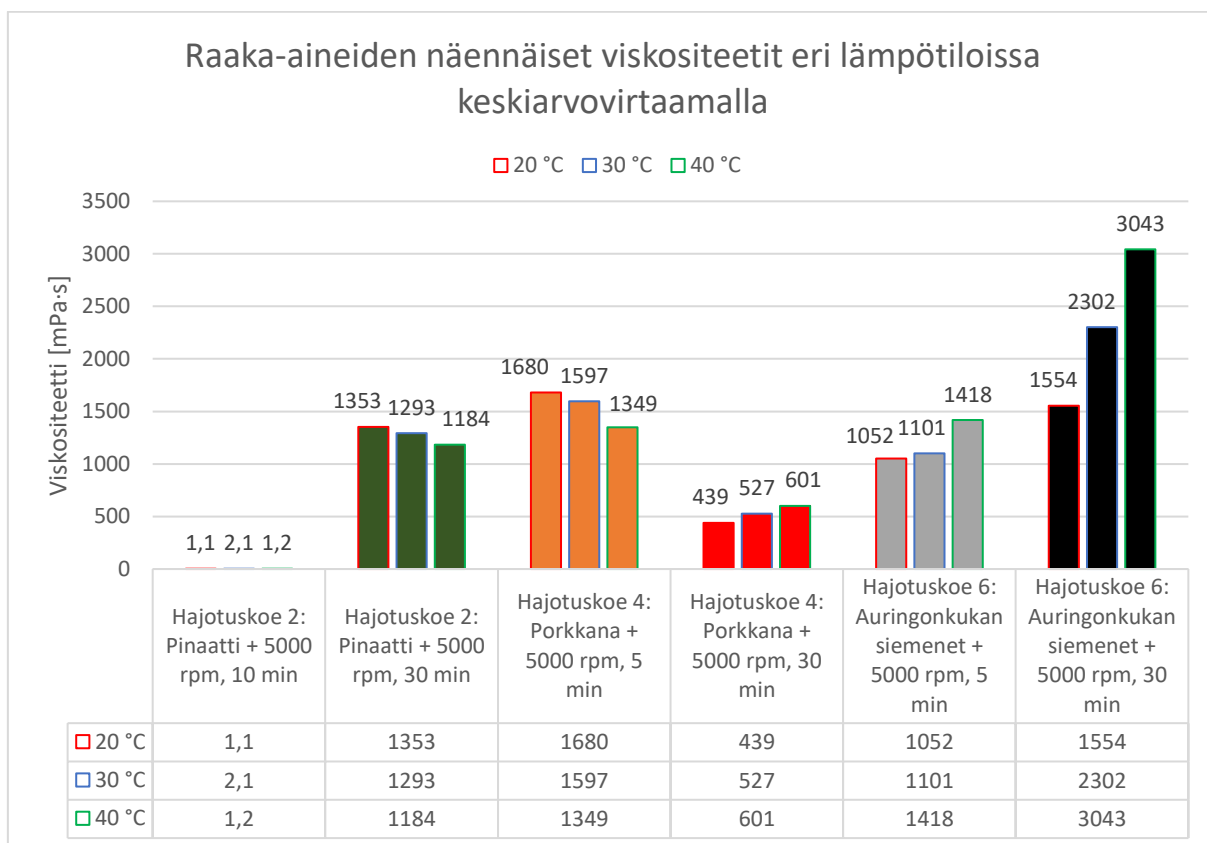


Kuva 20. Hajotuskokeiden näytteistä pumpun asetetulla keskiarvovirtaamalla (0,73 L/min) määritetyt näennäiset viskositeetit samoista näytteistä määritettyihin D90-partikkelikokoihin verrattuna.

Hajotuskokeiden 2,4 ja 6 näytteistä määritettiin viskositeetit eri lämpötiloissa, jotka olivat 20, 30 ja 40 °C. Kaikissa näissä kokeissa käytettiin eri raaka-ainetta ja sekoittimen kierrosnopeutena käytettiin 5000 rpm:ää, jolloin erot tuloksissa olivat lähtökohtaisesti riippuvaisia raaka-aineista. Vertailuun otettiin yhdestä hajotuskokeesta kaksi näytettä, jotka olivat kokeen ensimmäisenä kerätty näyte sekä kokeen viimeisenä kerätty näyte. Tällöin samasta hajotuskokeesta otettujen näytteiden partikkelikoot poikkesivat toisistaan. Lähtökohtaisesti oletuksena oli, että näennäinen viskositeetti laskee lämpötilan noustessa, mutta seoksen seassa olleet kiintoaineet saattoivat muuttaa tuloksia.

Kuvassa 21 on esitetty pumpun keskimääräistä virtaamaa (0,73 L/min) vastaavien näennäisten viskositeettien arvot eri lämpötiloissa. Pumpun maksimi- ja minimivirtaamia vastaavat näennäiset viskositeetit eri lämpötiloissa on esitetty liitteessä IV. Näennäiset viskositeetit

laskettiin yhtälöillä 3 ja 4 käyttäen taulukon XVIII keskimääräisen virtaaman leikkausnopeutta. Kuvasta 21 nähdään, että hajotuskokeessa 2 pinaatin viskositeetti oli kokeen ensimmäisessä kerätyssä näytteessä 10 minuutin kohdalla todella alhainen. Tämä johtui siitä, että pinaatinlehdet eivät olleet alkaneet hajota vielä näytteen talteenottohetkellä. Tuolloin suurin osa pinaatinlehdistä oli vielä kokonaisina, jolloin kerätty näyte sisälsi vain pienen määrän kiintoaineita ja suurin osa mitatusta näytteestä oli vettä. Hajotuskokeen 2 30 minuutin kohdalla otetusta näytteestä nähdään, että näennäinen viskositeetti laskee lämpötilan kasvaessa, joka oli odotettavaa. Hajotuskokeessa 4 porkkanalla 5 minuutin kohdalta sekä 30 minuutin kohdalta otetut näytteet antoivat ristiriitaisen tuloksen lämpötilan vaikutuksen suhteen. 5 minuutin kohdalla näennäinen viskositeetti laskee lämpötilan kasvaessa, mutta 30 minuutin kohdalla näennäinen viskositeetti kasvoi lämpötilan noustessa. Hajotuskoe 4:n tuloksista nähdään, että hajotuksen lopussa näennäinen viskositeetti oli selkeästi alhaisempi, kuin hajotuksen alussa johtuen pienemmästä partikkelikoosta kokeen lopussa. Hajotuskoe 6:n kohdalla auringonkukan siemenien näennäinen viskositeetti kasvoi, kun lämpötila nousi. Näennäinen viskositeetti kasvoi myös hajotuksen edetessä. Auringonkukan siemenillä saadut tulokset olivat täysin päinvastaisia verrattuna odotusarvoihin. Yksi mahdollinen selitys kasvaneeseen viskositeettiin voisi olla auringonkukan siemenpartikkelien turpoaminen hajotuksen seurauksena.



Kuva 21. Hajotuskokeissa 2,4 ja 6 hajotuksen alussa sekä hajotuksen lopussa kerätyistä näytteistä pumpun asetetulla keskiarvovirtaamalla (0,73 L/min) määritetyt näennäiset viskositeetit eri lämpötiloissa.

Hajotuskokeet 2–6 suoritettiin onnistuneesti, mutta hajotuskoe 1 epäonnistui, sillä 3000 rpm:n kierrosnopeus ei riittänyt pinaatin lehtien liikuttamiseen sangon sisällä ja täten lehtien kulkeutuminen sekoittimen terien läpi kuvan 10 B) mukaisesti ei onnistunut. Myös hajotuskoe 2:ssa pinaatinlehtien muoto aiheutti haasteita, sillä ne eivät hajotuskokeen alussa liikkuneet sangon sisällä. Sekoittimen terät silppusivat vähän kerrassaan pienen määrän lehtiä ja lopulta 15 minuutin jälkeen pinaatin lehdet alkoivat liikkumaan sangossa sekoittimen pyörimisliikkeen vaikutuksesta, jolloin hajotus alkoi tapahtua asianmukaisesti.

Hajotuskokeista voitiin siis todeta, että pinaatin hajotus itsessään oli ongelmallista pinaatinlehtien geometrian ja suuren koon takia. Sekoittimen luoma virtaus ei riittänyt liikuttamaan pinaatinlehtiä tarpeeksi tehokkaasti ja hajottanut lehtiä halutulla tavalla. Pinaatinlehdet eivät soveltuneet myöskään pienennettäväksi silppurissa ennen hajotusta lehtien pehmeän rakenteen takia. Porkkanat piti silputa erikseen ennen hajotusta, mutta muutoin



hajotus itsessään sujui ongelmitta. Auringonkukan siemeniä ei tarvinnut silputa ja hajotuksen kanssa ei ilmennyt ylimääräisiä ongelmia.

Analyyseissä pinaatilla ei ilmennyt korrelaatiota partikkelikoon ja näennäisen viskositeetin välillä. Porkkanalla havaittiin korrelaatio partikkelikoon ja näennäisen viskositeetin välillä, etenkin korkeampaa kierrosnopeutta käytettäessä hajotuksessa. Myös auringonkukan siemenillä havaittiin korrelaatio partikkelikoon ja näennäisen viskositeetin välillä, mutta lineaarinen riippuvuus ei ollut selkeä. Auringonkukan siementen tapauksessa ongelmia aiheutti siementen sisältämät lipidit, jotka tekivät näytteen sameaksi, jolloin partikkelien määrittäminen kuvanalyysillä ei onnistunut yhtä hyvin.

Hajotuskokeiden, analyysien sekä lopputulosten perusteella porkkana osoittautui soveltuvimmaksi raaka-aineeksi jatkotestauksiin. Porkkanan käsittelyssä ei ilmennyt raaka-aineesta itsestään koituvia käytännön ongelmia missään kohtaa hajotuskokeita tai analyysijä. Lopputuloksissa löydettiin korrelaatio ja selkeä lineaarinen riippuvuus porkkanan partikkelikoon ja viskositeetin välillä, jonka perusteella voitiin todeta näennäisen viskositeetin laskevan partikkelikokoa pienentäessä. Nämä olivat tavoiteltuja ominaisuuksia pilotmittakaavan prosessia ajatellen.

## **7.2 Laboriomittakaavan kokeet porkkanalla**

Tässä osiossa on esitelty tarkemmin laboriomittakaavan kokeiden koejärjestelyt sekä tulokset ja tulosten tarkastelua. Laboriomittakaavan kokeiden tavoitteena oli testata eri muuttujien vaikutuksia uuton tehokkuuteen ja tätä kautta selvittää optimaaliset olosuhteet ultraäänituotolle. Laboriomittakaavan kokeissa käytettiin yhtä raaka-ainetta ja hajotuskokeiden perusteella raaka-aineeksi valittiin porkkana.

### **7.2.1 Koejärjestelyt**

Laboriomittakaavan kokeissa raaka-aineena käytettiin porkkanaa ja tutkittavia muuttujia oli kolme, jotka olivat lämpötila (20, 30 ja 40 °C), ultraäänin nimellisteho (0, 40 ja 80 W) sekä liuottimen etanolipitoisuus (0, 20 ja 40 t-%). Kuvassa 7 esitettyä laitteistoa käytettiin kokeissa. Yhtä koetta varten valmistettiin aina 100 mL seosta, jossa porkkanan SLR-arvo oli 0,1 g/mL suhteessa liuottimeen. Seos laitettiin syöttösäiliöön, jossa sitä sekoitettiin kokeiden aikana noin

810 rpm nopeudella. Seosta pumpattiin ultraäänireaktoriin letkupumpun maksimivirtaamalla 280 mL/min. Kokeiden kokonaisaika oli 45 minuuttia ja virtausreaktorin tilavuus äänipään ollessa sisällä oli noin 32 mL, jolloin seoksen ultraäänikäsittelyä vastaava viipymäaika virtausreaktorissa oli 14,5 min (=869 s).

Koesuunnitelma tehtiin MODDE Pro -ohjelman ([www.sartorius.com](http://www.sartorius.com)) avulla, jossa koesuunnitelman luomiseksi käytettiin D-Optimal -mallia. Koesuunnitelma on esitetty taulukossa XX, jossa on ilmoitettu jokaisesta koepisteestä ultraäänen nimellisteho, nimellistehoa vastaava nimellinen energiatiheys virtausreaktorissa, lämpötila sekä liuottimen etanolipitoisuus. Nimellinen energiatiheys määritettiin virtausreaktorin tilavuudelle äänipään ollessa sen sisällä. Kaikkineen koepisteitä oli 14, joista koepiste 11 oli keskipiste ja koepisteet 12–14 olivat keskipisteen toistoja. Koepisteistä määritettiin karotenoidien ja klorofyllien pitoisuudet analysointimenetelmällä, joka on esitetty tarkemmin liitteessä II. Porkkanoiden tapauksessa karotenoidipitoisuudet olivat merkittävämpiä kuin klorofyllipitoisuudet. Karotenoidipitoisuuksille tehtiin tilastollinen analyysi MODDE Pro:n avulla, jossa tarkasteltiin eri muuttujien vaikutuksia karotenoidipitoisuuksiin.

Taulukko XX. MODDE Pro -ohjelmalla luotu laboratoriomittakaavan kokeiden koesuunnitelma.

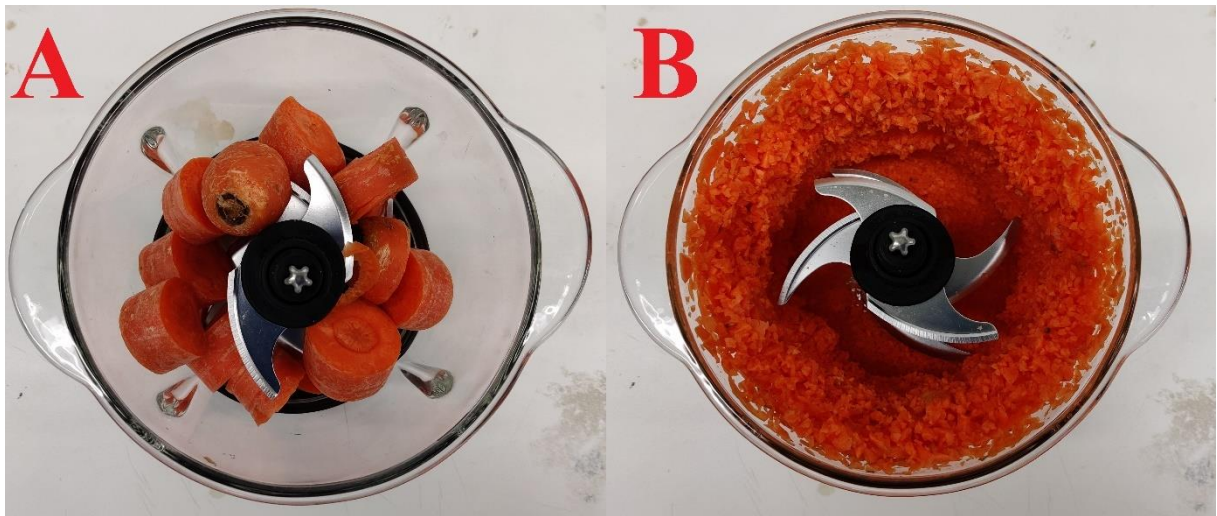
Koepiste	Ultraäänen nimellisteho [W]	Ultraäänen nimellinen energiatiheys [W/L]	Lämpötila [°C]	Etanolipitoisuus [t-%]
1	0	0	20	0
2	80	2500	20	0
3	0	0	40	0
4	80	2500	40	0
5	40	1250	40	0
6	0	0	30	0
7	0	0	20	40
8	80	2500	20	40
9	0	0	40	40
10	80	2500	40	40
11	40	1250	30	20
12	40	1250	30	20
13	40	1250	30	20
14	40	1250	30	20

Laboratoriomittakaavan kokeissa porkkanat esikäsiteltiin kahdessa vaiheessa silppuamalla ja soseuttamalla ne ennen uuttokokeita. Kokeita varten esikäsiteltiin kerralla aina kaksi porkkanaa, jotka ensimmäisessä vaiheessa silputtiin Wilfa MC3B-400S –silppurin avulla. Kuvassa 22 esitettyä silppuamisessa käytetty silppuri.



Kuva 22. Porkkanan alkusilppumisessa käytetty Wilfa MC3B-400S –silppuri.

Ennen silppuamista porkkanat leikattiin noin 1–2 cm mittaisiksi paloiksi ja laitettiin silppurin säiliöön. Sen jälkeen silppuri kasattiin ja teriä pyöritettiin 10 sekunnin ajan. Kuvassa 23 A) esitettynä porkkana silppurin säiliössä ennen silppuamista ja kuvassa 23 B) porkkana silppuamisen jälkeen.



Kuva 23. Porkkana Wilfa MC3B-400S –silppurin säiliössä: A) ennen silppuamista ja B) silppuamisen jälkeen.

Silppuamisen jälkeen porkkanan partikkelikoko oli edelleen liian suuri uuttolaitteistolle. Tästä syystä silputtu porkkana laitettiin sekoituskuuhon ja soseutettiin vielä Braun MultiQuick 3 –sauvasekoittimella esikäsitteilyn toisessa vaiheessa. Kuvassa 24 A) esitettyä käytetty sauvasekoitin ja kuvassa 24 B) esitettyä sekoittimen terä.



Kuva 24. A) Porkkanan soseuttamiseen käytetty Braun MultiQuick 3 –sauvasekoitin ja B) Sekoittimen terä.

Soseutuksen jälkeen porkkanaa punnittiin 9,1 g ja liuotinta punnittiin tarvittava määrä, jotta seoksen kokonaistilavuus oli 100 mL. Liuottimen tilavuus oli tällöin kaikissa kokeissa 90,9 mL, mutta ETAX B:n tiheys (0,811 g/mL) ja etanolipitoisuus (95 t-%) huomioiden liuottimen massa muuttui etanolipitoisuuden muuttuessa. Näiden pohjalta liuottimien massat laskettiin olettaen, että veden tiheys oli 1 g/mL. Taulukossa XXI on esitettyä ETAX B:n, veden sekä liuottimen tilavuudet ja massat eri etanolipitoisuuksissa.

Taulukko XXI. ETAX B:n, veden ja liuottimen tilavuudet ja massat eri etanolipitoisuuksissa.

Etanolipitoisuus [t-%]	Tilavuudet [mL]				Massat [g]		
	Etanoli	ETAX B	Vesi	Liuotin	ETAX B	Vesi	Liuotin
0	0,0	0,0	90,9	90,9	0,0	90,9	90,9
20	18,2	19,1	71,8	90,9	15,5	71,8	87,3
40	36,4	38,3	52,6	90,9	31,0	52,6	83,7

Liuotin laitettiin ensin syöttösäiliöön, jonka jälkeen letkupumppu ja syöttösäiliön sekoitin käynnistettiin. Lopuksi porkkana lisättiin syöttösäiliöön ja koe aloitettiin. Kokeiden aikana seoksen lämpötilaa seurattiin virtausreaktorin ulostulossa sekä syöttösäiliössä olevien lämpömittareiden avulla. Tarvittaessa virtausreaktorin vesikierron ja syöttösäiliön vesihauteen lämpötiloja muutettiin kokeen aikana, mikäli lämpötila alkoi poiketa kokeen tavoitelämpötilasta. Ultraääniprosessori mittasi ja tallensi kokeiden aikana ultraäänen nimellistehoja ja lämpötilaa, joista voitiin määrittää tarkat keskiarvot jokaiselle kokeelle koko kokeen ajalta.

Kokeen jälkeen seos kerättiin koeputkiin, jotka laitettiin pyörimään sentrifugiin 10 minuutiksi 4000 rpm:n kierrosnopeudella. Kiintoaineet saatiin erotettua uutteesta ja uutteesta saatiin näyte analyysia varten. Uutteista tehtiin lopuksi laimennukset asetonilla UV-Vis-spektroskopiaa varten Lichtenthaler & Buschmann (2001) menetelmän mukaisesti. Lopputulokset eri koepisteille saatiin laskemalla klorofylli a:n, klorofylli b:n sekä karotenoidien pitoisuudet liitteen II yhtälöiden 3X–5X mukaisesti.

Soseutetusta porkkanasta määritettiin lisäksi kuiva-ainepitoisuudet. Tätä varten punnittiin noin 4–6 g märkää porkkanaa, joka laitettiin 100 °C:iseen uuniin 23 tunniksi. Tämän jälkeen

porkkana punnittiin kuivana uudestaan ja kuiva-ainepitoisuus saatiin laskettua. Kaikista porkkananäytteistä tehtiin kaksi rinnakkaista kuiva-ainemäärittystä.

### **7.2.2 Tulokset ja tulosten tarkastelu**

Ultraääniprosessorin tallentaman mittausdatan perusteella jokaisesta koepisteestä määritettiin tarkat arvot ultraäänen nimellisteholle sekä lämpötilalle. Ultraäänen nimellisenergiatiheys määritettiin nimellistehon ja virtausreaktorin tilavuuden avulla äänipään ollessa sisällä. Nämä arvot on esitetty taulukossa XXII, kuten myös koesuunnitelman mukaiset asetuservot. Mitattuja arvoja käytettiin MODDE Pro:lla suoritettussa lopputulosten analysoinnissa.

Taulukko XXII. Koepisteiden asetetut arvot sekä mitatut todelliset arvot ultraäänen nimellisteholle, ultraäänen nimellisenergiatiheydelle sekä lämpötilalle laboratoriomittakaavan kokeissa. Lisäksi ilmoitettuna koepisteessä käytetty liuottimen etanolipitoisuus.

Koepiste	Ultraäänen nimellisteho [W]		Ultraäänen nimellisenergiatiheys [W/L]		Lämpötila [°C]		Etanolipitoisuus [t-%]
	Asetettu arvo	Mitattu arvo	Asetettu arvo	Mitattu arvo	Asetettu arvo	Mitattu arvo	
1	0	0	0	0	20	23,1	0
2	80	79,9	2500	2495,9	20	22,4	0
3	0	0	0	0	40	42,1	0
4	80	88,8	2500	2775,3	40	40,6	0
5	40	47,9	1250	1498,1	40	41,1	0
6	0	0	0	0	30	31,6	0
7	0	0	0	0	20	24,0	40
8	80	88,5	2500	2764,1	20	23,8	40
9	0	0	0	0	40	42,3	40
10	80	87,1	2500	2722,2	40	41,3	40
11	40	46,5	1250	1452,8	30	30,9	20
12	40	45,4	1250	1418,4	30	31,9	20
13	40	48,0	1250	1501,3	30	31,3	20
14	40	45,6	1250	1425,9	30	31,4	20

Laimennusten jälkeen näytteet analysoitiin UV-Vis-spektrofotomerillä. Taulukossa XXIII on esitetty absorbanssien arvot liitteen II yhtälöiden 3X–5X klorofylli- ja karotenoidipitoisuuksia varten.



Taulukko XXIII. UV-Vis-spektrofotometrillä mitatut absorbanssit koepisteiden klorofylli- ja karotenoidipitoisuuksia varten. Selvyyden vuoksi absorbanssit on esitetty yksikössä  $A \cdot 10^{-3}$ .

Koepiste	$A_{663} \cdot 10^{-3}$ [AU]	$A_{647} \cdot 10^{-3}$ [AU]	$A_{470} \cdot 10^{-3}$ [AU]	$A_{750} \cdot 10^{-3}$ [AU]
1	11,7	12,2	143,2	12,3
2	14,1	14,8	359,2	12,9
3	16,7	17,1	160,3	16,1
4	11,3	12,3	346,2	9,8
5	12,6	13,5	332,8	10,8
6	17,7	18,4	200,6	16,0
7	13,5	13,6	227,4	12,7
8	12,7	13,8	410,7	9,5
9	10,1	11,1	220,8	7,5
10	12,0	20,4	464,8	13,8
11	14,9	16,0	438,5	12,0
12	15,9	16,2	315,5	15,6
13	14,5	15,2	376,6	11,5
14	9,0	9,5	325,6	7,9

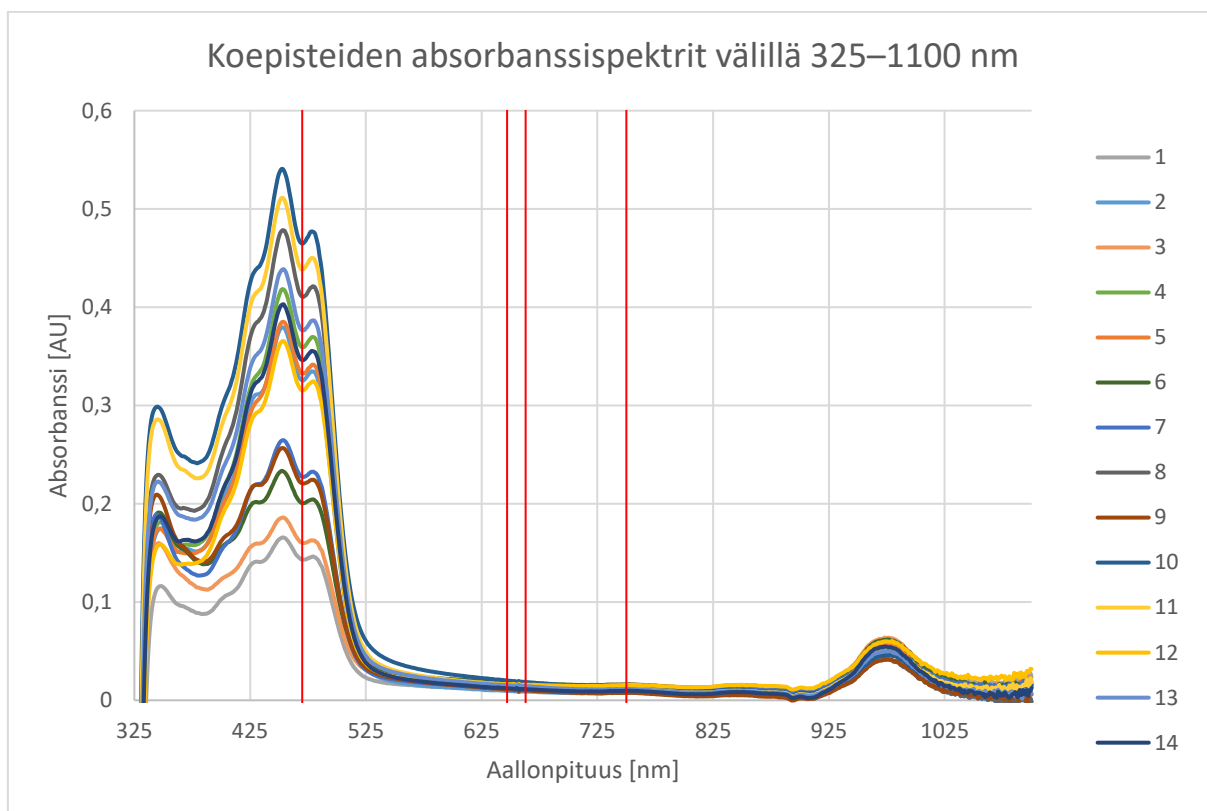
Kuvassa 25 on esitetty koepisteiden absorbanssispektrit aallonpituusalueella (325–1100 nm). Kuvaan 25 on myös merkitty aallonpituusalueelta klorofyllien ja karotenoidien pitoisuuksia varten tarvittavat absorbanssit (470, 647, 663 ja 750 nm). Näkyvää valoa pienemmillä aallonpituuksilla absorbanssien arvot heittelevät paljon välillä  $\pm 4$  AU. Pitoisuuksia varten tarvittavat absorbanssit sijaitsivat näkyvän valon alueella, jossa absorbanssien arvot olivat selkeästi pienemmällä vaihteluvälillä, n. 0–0,5 AU välillä. Heittelehtiminen loppui n. 325 nm aallonpituudesta ylöspäin, jonka takia yämä aallonpituusalue on esitetty Kuvassa 25.

Kuvasta 25 nähdään, että spektrit 325 nm:stä ylöspäin ovat yhdenmukaisia eri koepisteiden välillä ja erot eri koepisteiden välillä voidaan olettaa johtuvan koesuunnitelmassa esitetystä muuttujista. Paikallisia maksimikohtia voitiin havaita välillä 325–525 nm, jonka jälkeen absorbanssi pysyi melko tasaisena aallonpituuden kasvaessa. Poikkeuksena spektrin loppupäässä noin 980 nm kohdalla havaittu absorbanssiipiikki jokaisella koepisteellä. Selkeitä paikallisia absorbanssin maksimikohtia sijaitsi noin 345, 453 ja 479 nm:n aallonpituuksilla.

Lisäksi absorbanssi kasvoi jyrkästi juuri ennen 425 nm:ä, jonka jälkeen absorbanssin kasvu jatkui loivempaan. Tämän voitiin myös olettaa olevan paikallinen maksimikohta. Nämä maksimikohdat selittyvät porkkanan sisältämällä väriltään oranssilla  $\beta$ -karoteenilla, jonka paikalliset maksimit sijaitsevat 426, 451 ja 483 nm:n aallonpituuksilla (Anderson et al., 2004).

Kuten aiemmin mainittu, klorofylli a:n absorbanssin maksimikohta sijaitsee aallonpituuksien 660–665 nm välillä ja klorofylli b:n maksimikohta aallonpituuksien 642–652 nm välillä riippuen liuottimesta ja analyyseissä käytetystä fotometrillä. 80 % asetoniliuoksen tapauksessa klorofylli a:n maksimi sijaitsee 663,2 nm:n kohdalla ja klorofylli b:n 646,8 nm:n kohdalla (Lichtenthaler & Buschmann, 2001.) Kuvasta 25 sekä taulukosta XXIII huomataan, että absorbanssit olivat alhaisia tällä alueella. Täten voidaan todeta, että klorofyllien pitoisuudet porkkanoissa olivat erittäin pieniä. Analyyseissä havaitut klorofyllit sijaitsivat todennäköisesti porkkanoiden vihreässä kannassa, mutta tulos saattoi myös johtua satunnaisesta kohinasta.

Absorbanssi 750 nm:n kohdalla kertoo näytteen sameudesta (Lichtenthaler & Buschmann, 2001). Taulukosta XXIII nähdään, että koepisteissä 1 ja 10 absorbanssi 750 nm:n kohdalla oli korkeampi, kuin 663 nm:n kohdalla. Tällöin voitiin olettaa klorofylli a:n pitoisuuden olevan 0. Lisäksi koepisteessä 1 absorbanssi 750 nm:n kohdalla on korkeampi kuin 647 nm:n kohdalla, jolloin voitiin olettaa myös klorofylli b:n pitoisuuden olevan 0.



Kuva 25. Koepisteiden absorbanssispektrit välillä 325–1100 nm.

Absorbanssien perusteella koepisteistä määritettiin konsentraatiot klorofylli a:lle ( $c_a$ ), klorofylli b:lle ( $c_b$ ) sekä karotenoideille ( $c_{(x+c)}$ ) liitteen II yhtälöiden 3X–5X avulla. Tulokset klorofyllien ja karotenoidien konsentraatioille on esitetty taulukossa XXIV, jossa myös esitettyinä jokaisesta koepisteestä ultraäänen nimellisteho, ultraäänen nimellisenergiatiheys, lämpötila sekä etanolipitoisuus. Taulukosta XXIV nähdään, että klorofylli a:n konsentraatio oli alle 0,2 mg/L jokaisessa koepisteessä. Tämän perusteella voidaan todeta, että porkkana ei sisällä juurikaan klorofylli a:ta. Klorofylli b:n konsentraatioissa oli jonkin verran hajontaa eri koepisteiden välillä ja arvot vaihtelivat 0–0,8 mg/L välillä. Tästäkin huolimatta pitoisuudet olivat alhaisia ja porkkana ei sisällä myöskään klorofylli b:tä merkittäviä määriä.

Karotenoidien kokonaiskonsentraatioissa oli selkeää hajontaa eri koepisteiden välillä. Alhaisimmat karotenoidien konsentraatiot olivat koepisteissä 1 ja 3, joissa ei käytetty ollenkaan ultraääntä ja liuotin ei sisältänyt ollenkaan etanolia. Vastaavasti korkeimmat karotenoidien konsentraatiot olivat koepisteissä 8, 10 ja 11. Koepisteissä 8 ja 10 ultraäänen nimellisteho ja liuottimen etanolipitoisuus olivat molemmat maksimissaan. Koepiste 11 oli puolestaan keskipiste kaikkien muuttujien suhteen. Taulukon XXIV muuttujien, eli ultraäänen

nimellistehon, lämpötilan ja liuottimen etanolipitoisuuden, riippuvuutta vertailtiin karotenoidien kokonaiskonsentraatioiden arvoihin MODDE Pro -ohjelman avulla. MODDE Pro:n tuloksia on esitelty tarkemmin Kuvissa 26–30 sekä liitteessä V.

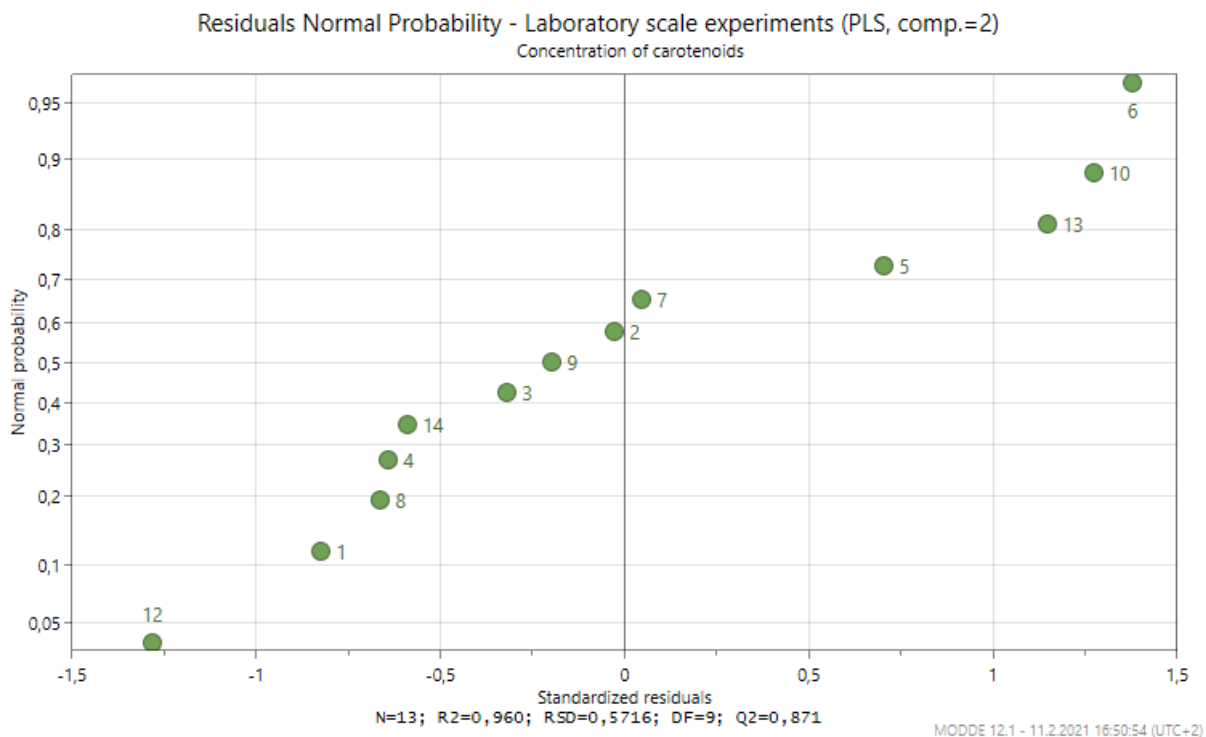
Taulukko XXIV. Koepisteiden klorofylli a-, klorofylli b- ja karotenoidipitoisuudet.

Koepiste	Ultraäänen nimellisteho [W]	Ultraäänen nimellisenergia- tiheys [W/L]	Lämpötila [°C]	Etanolipitoisuus [t-%]	c <sub>a</sub> [mg/L]	c <sub>b</sub> [mg/L]	c <sub>(x+c)</sub> [mg/L]
1	0	0	23,1	0	0,0	0,0	3,3
2	79,9	2495,9	22,4	0	0,0	0,2	8,7
3	0	0	42,1	0	0,0	0,1	3,6
4	88,8	2775,3	40,6	0	0,1	0,2	8,4
5	47,9	1498,1	41,1	0	0,1	0,2	8,0
6	0	0	31,6	0	0,1	0,2	4,6
7	0	0	24,0	40	0,0	0,1	5,4
8	88,5	2764,1	23,8	40	0,1	0,4	10,0
9	0	0	42,3	40	0,1	0,3	5,2
10	87,1	2722,2	41,3	40	0,0	0,8	11,1
11	46,5	1452,8	30,9	20	0,1	0,4	10,6
12	45,4	1418,4	31,9	20	0,0	0,1	7,5
13	48,0	1501,3	31,3	20	0,1	0,3	9,1
14	45,6	1425,9	31,4	20	0,0	0,1	8,0

Muuttujien (ultraäänen nimellisteho, lämpötila ja liuottimen etanolipitoisuus) vaikutuksia karotenoidien kokonaispitoisuuksiin tutkittiin MODDE Pro -ohjelman avulla. Lähtöarvojen ja lopputulosten välistä riippuvuutta tutkittiin luomalla lopputuloksia ennustava malli käyttäen PLS-menetelmää (Partial least squares) MODDE Pro:ssa. Alkuperäisen mallin antamat tulokset ja kuvaajat on esitetty liitteessä V. Alkuperäistä mallia optimoitiin, jotta sen tarkkuutta saatiin parannettua. Ensimmäisenä koepiste 11 poistettiin lopputuloksista, sillä se poikkesi merkittävästi mallista ja täten sen katsottiin olevan harha-arvo. Muuttujien kertoimien

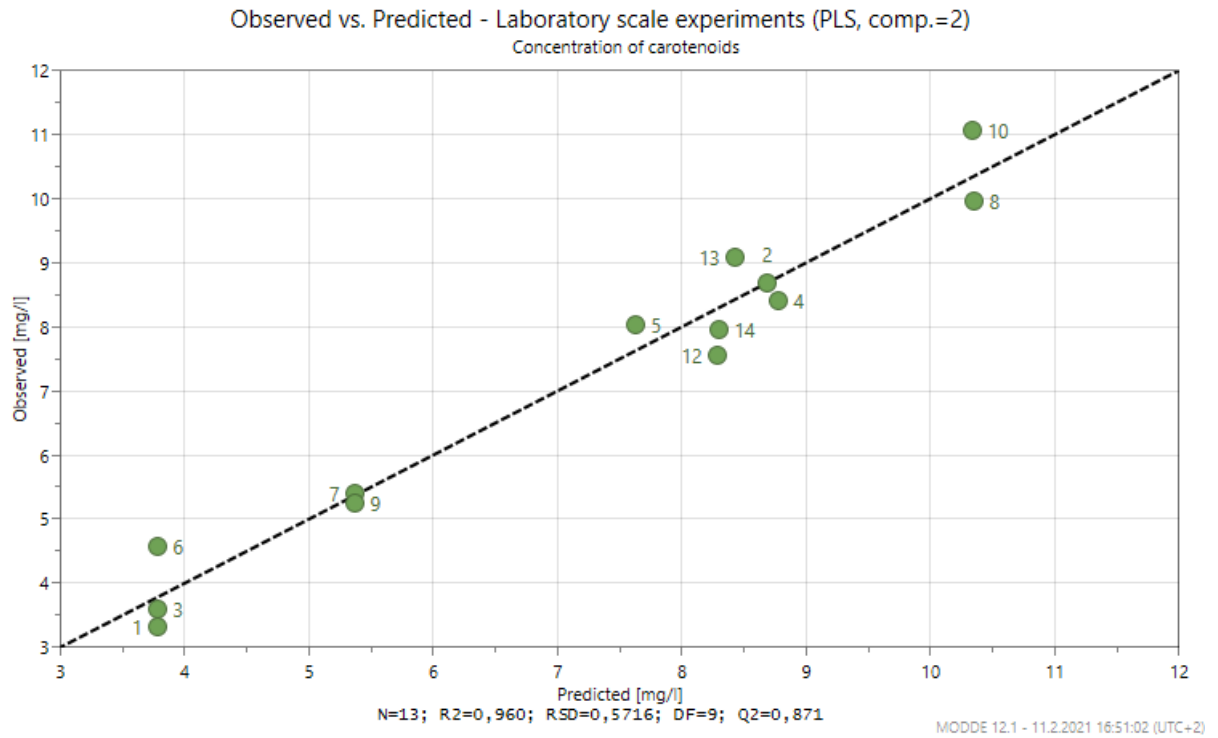
perusteella lämpötila ja kaikki muuttujien väliset neliöt poistettiin mallista. Mallin muuttujien kertoimiin lisättiin myös ultraäänen nimellistehon neliö.

Kuvassa 26 esitettynä jäännösarvojen normaalijakauma optimoinnin jälkeen. Optimoinnin jälkeen koepisteet olivat jakautuneet tasaisesti ja yksittäisiä poikkeamia ei ollut selkeästi havaittavissa.



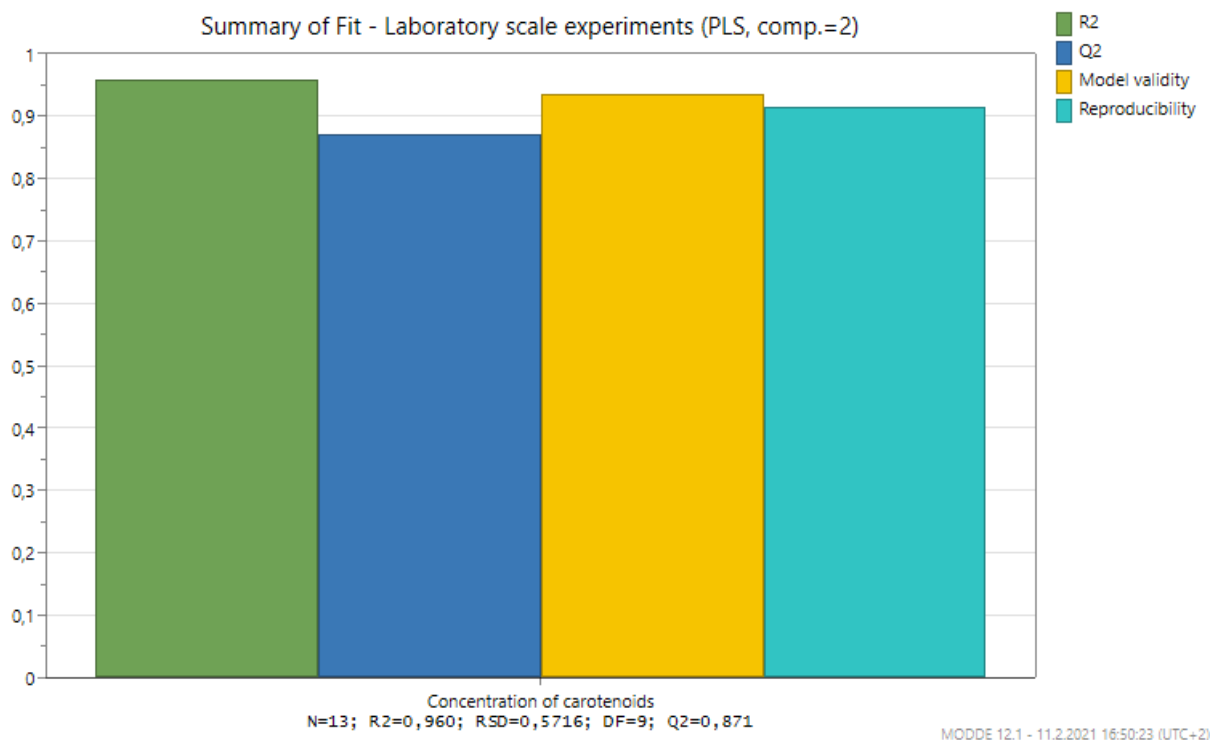
Kuva 26. MODDE Pro:n tekemä jäännösarvojen normaalijakauma lopussa.

Kuvassa 27 esitettynä mallin ennustamien arvojen sekä mitattujen arvojen vastaavuudet optimoinnin jälkeen. Kaikki ennustetut ja mitatut arvot vastasivat toisiaan melko hyvin optimoinnin jälkeen ja yksittäisiä poikkeamia ei ollut havaittavissa.



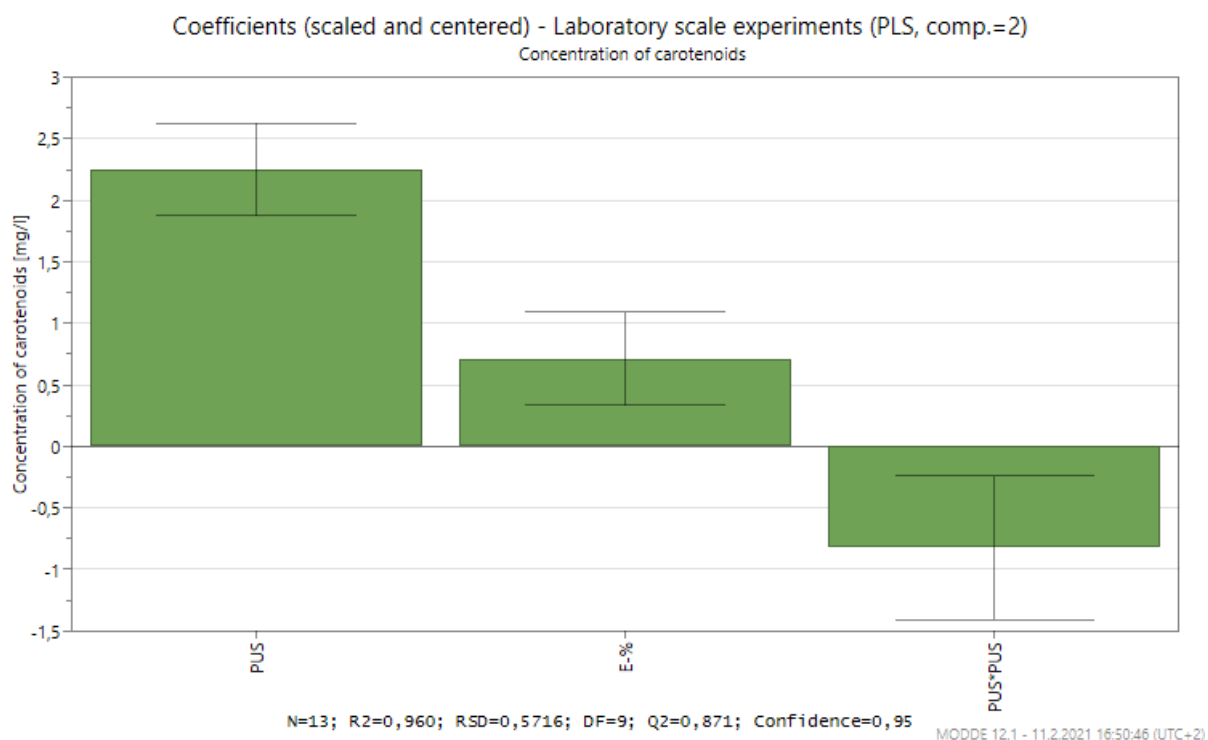
Kuva 27. MODDE Pro:n tekemä ennustettujen arvojen ja mitattujen arvojen vastaavuus lopussa.

Kuvassa 28 esitettynä mallin sovituksen yhteenveto optimoinnin jälkeen. Yhteensopivuusaste nousi 0,826:sta 0,960:een ja ennustusaste nousi 0,503:sta 0,871:een. Nämä kertovat mallin tarkkuuden parantuneen selkeästi optimoinnin seurauksena.



Kuva 28. MODDE Pro:n tekemä sovituksen yhteenveto lopussa.

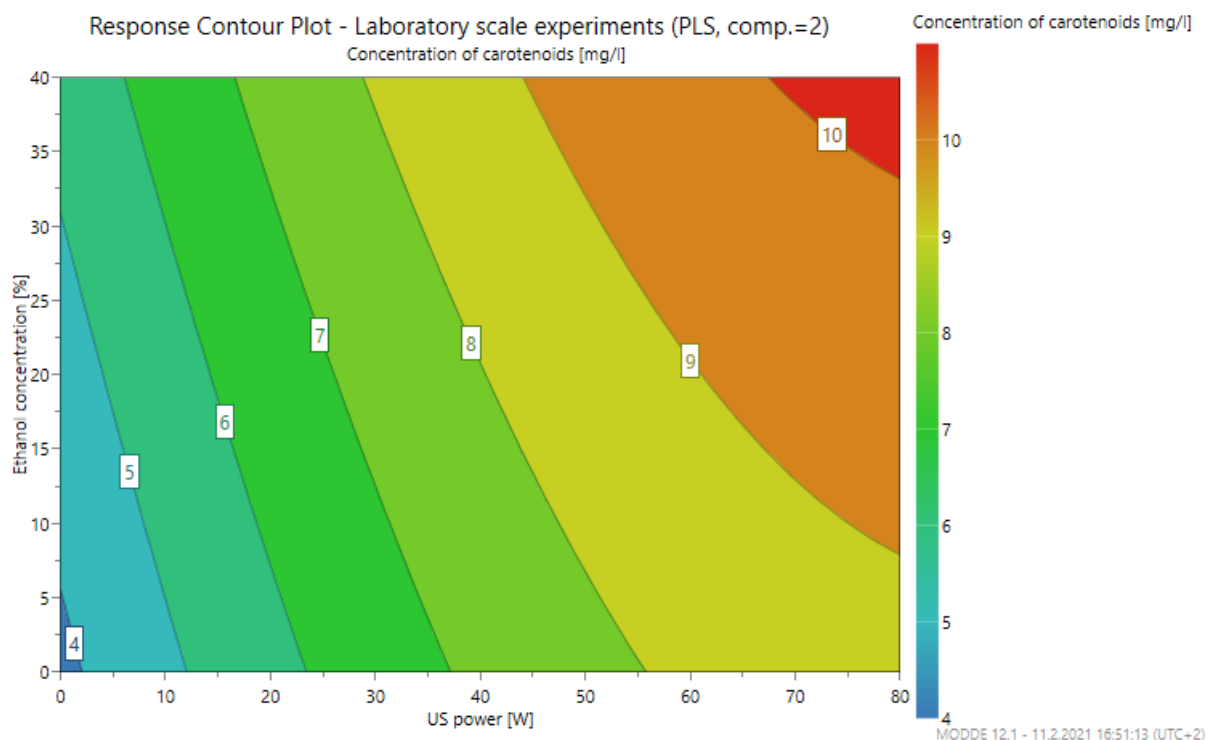
Skaalatut ja keskitetyt muuttujien kertoimet optimoinnin jälkeen on esitetty Kuvassa 29. Kuten mainittu, lämpötila ja muuttujien väliset neliöt poistettiin ja jäljelle jäi ultraäänen nimellisteho sekä liuottimen etanolipitoisuus. Ultraäänen nimellistehon neliö lisättiin malliin, jonka jälkeen muuttujia oli kaikkineen kolme. Kuvasta 29 nähdään, että kaikki jäljelle jääneet muuttujien kertoimet poikkesivat selkeästi nolasta ja lisäksi virhepalkki ei mennyt nollassa yli yhdelläkään muuttujalla, joten nämä muuttujat olivat selkeästi lopputuloksiin vaikuttavia tekijöitä.



Kuva 29. MODDE Pro:n tekemät skaalatut ja keskitetyt muuttujien kertoimet lopussa.

Lopuksi MODDE Pro:lla luotiin vastekäyrä, jossa tarkasteltiin keskeisimpien muuttujien vaikutusta karotenoidien kokonaiskonsentraatioon. Muuttujia oli aluksi kolme, joista lämpötila poistettiin tarkastelusta. Se ei ollut tilastollisesti merkitsevä muuttuja, toisin kuin ultraäänen nimellisteho ja liuottimen etanolipitoisuus. Tämän vuoksi kuvassa 30 tarkasteluun otettiin ultraäänen nimellistehon ja liuottimen etanolikonsentraation vaikutukset karotenoidien kokonaiskonsentraatioon. Suoritetuissa kokeissa saavutettu karotenoidien maksimipitoisuus oli hieman yli 10 mg/L. Kuvasta 30 nähdään, että 10 mg/L karotenoidipitoisuus oli käytetyissä koejärjestelyissä mahdollista saavuttaa, kun ultraäänen nimellisteho oli maksimi 80 W ja liuottimen etanolipitoisuus oli vähintään 34 % tai vastaavasti, kun liuottimen etanolipitoisuus oli maksimi 40 % ja ultraäänen nimellisteho oli vähintään 68 W.





Kuva 30. MODDE Pro:n tekemä vastekäyrä ultraäänen nimellistehon ja liuottimen etanolipitoisuuden vaikutuksista karotenoidien kokonaiskonsentraatioon.

Soseutetusta porkkanasta mitatut kuiva-ainepitoisuudet on esitetty taulukossa XXV. Tulokset on ilmoitettu kahden rinnakkaisen mittauksen keskiarvona. Osassa koepisteistä käytettiin samasta esikäsittelystä peräisin olevaa porkkanaa, jolloin myös koepisteiden kuiva-ainepitoisuus oli sama. Kaikkien kuiva-ainepitoisuusmittausten keskiarvo oli noin 9,3 %. Liitteessä I esitetyissä raaka-aineiden eri ainesosien pitoisuuksista nähdään, että porkkanan keskimääräinen vesipitoisuus on 88,3 %, jolloin keskimääräinen kuiva-aineiden pitoisuus on 11,7 %. Ottaen huomioon porkkanoiden välisestä satunnaishajonnasta johtuvan vaihteluvälin olivat mitatut tulokset lähestulkoon kirjallisuusarvojen mukaisia.

Taulukko XXV. Ennen uuttokokeita mitatut soseutetun porkkanan kuiva-ainepitoisuudet eri koepisteille.

Koepiste	Kuiva-ainepitoisuus [%]
1	8,6
2	9,4
3	8,8
4	9,4
5	8,6
6	9,9
7	8,9
8	9,4
9	9,4
10	10,3
11	10,3
12	8,6
13	8,8
14	9,4

### 7.3 Pilot-mittakaavan kokeet

Pilot-mittakaavan kokeiden tavoitteena oli optimoida kuvan 8 virtauskaavion mukaisen ultraääniuuttoprosessin käyttöä. Keskeisimmät kokeissa tutkitut tekijät olivat kiintoaineiden ulosvirtaus sekä uuton tehokkuus. Näitä tehostettiin muun muassa muuttamalla moduulin rakennetta, tehostamalla alkuhajotusta sekä muuttamalla prosessin ajotapaa. Myös joitakin perusparametrejä, kuten nimellistä ultraäänitehoa ja kiintoaineiden pitoisuutta syötössä muutettiin osassa kokeista. Hajotuskokeiden perusteella käytettäväksi raaka-aineeksi valikoitui porkkana. Liuottimena käytettiin vettä kaikissa pilot-mittakaavan kokeissa.

Kiintoaineiden ulostulovirtausta seurattiin kokeiden aikana. Lisäksi hajotuksesta, syöttösäiliöstä sekä moduulin ulostulosta otetuista näytteistä määritettiin partikkelikokojakaumat käyttäen liitteessä II esitettyjä menetelmiä. Moduulin syötön ja

ulostulon partikkelikokoja verrattiin keskenään nähdäkseen, mikäli partikkelien kerrostumista tai akkumuloitumista ilmeni moduulin sisällä.

Uuton tehokkuus perustui porkkananäytteistä UV-Vis-spektrofotometrillä määritettyihin karotenoidien kokonaiskonsentraatioihin liitteessä II esitettyjen analyysien mukaisesti. Khoo et al. (2011) esitti, että 100 g tuoretta porkkanaa sisältää keskimäärin 3,41–6,2 mg  $\alpha$ -karoteenia ja 6,5–21 mg  $\beta$ -karoteenia. Molempien näiden vaihteluväleistä määritettiin keskiarvot, jolloin  $\alpha$ -karoteenin keskiarvopitoisuus oli 4,8 mg ja  $\beta$ -karoteenin keskiarvopitoisuus oli 13,8 mg sadassa grammassa tuoretta porkkanaa. Näiden yhteenlaskettu summa oli täten 18,6 mg / 100 g tuoretta porkkanaa. Tätä arvoa käytettiin myös vertailuarvona eri kokeiden uuton tehokkuuden määrittämisessä, jossa karotenoidien uuttoaste laskettiin yhtälöllä 8:

$$E = \frac{m_e}{m_0} \cdot 100 \% \quad (8)$$

,jossa	E	uuttoaste
	$m_e$	uutettujen karotenoidien massa
	$m_0$	karotenoidien kokonaismassa

Kaikkineen yhdeksän koetta suoritettiin pilot-mittakaavan laitteistolla. Yleensä edellisen kokeen lopputulokset määrittivät seuraavan kokeen lähtökohdat ja tutkitut muuttujat, jonka takia kokeet on esitetty kronologisessa järjestyksessä. Ennen jokaisen uuttokokeen aloitusta suoritettiin porkkanan hajotus käyttäen Silverson AX5-roottori-staattorisekoitinta sekä 20 litran sekoitusastiaa (kuva 10 A)). Hajotuksissa käytetyt muuttujien arvot kaikille kokeille on esitetty taulukossa XXVI. Tarkemmat perustelut eri muuttujien arvoille on esitetty jokaisen pilot-mittakaavan kokeen omassa osiossa.

Taulukko XXVI. Pilot-mittakaavan kokeissa käytetyt muuttujien arvot alkuhajotuksessa. Hajotus suoritettiin Silverson AX5-roottori-staattorisekoittimella ja 20 litran sekoituastiassa.

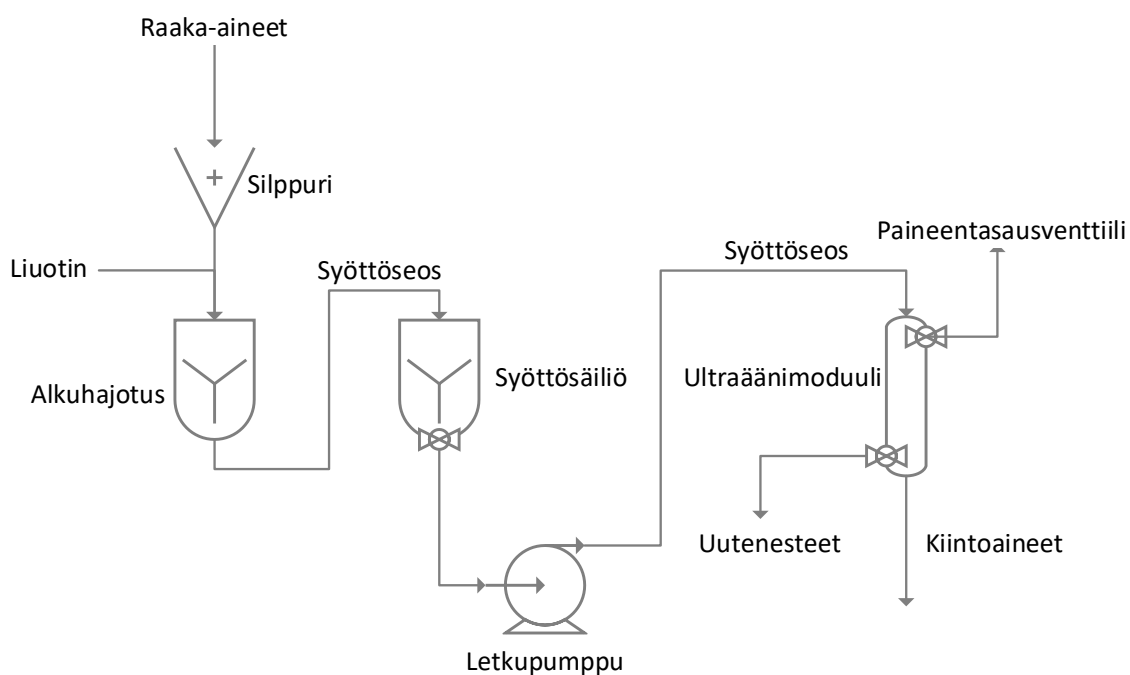
Koe	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Kierrosnopeus [rpm]	3000	3000	4000	4000	6000	6000	6000	6000	6000
Hajotusaika [min]	10	10	10	10	15	15	15	15	15
Alkuhajotuspanosten määrä [-]	2	2	2	2	2	2	2	2	3
$m_{\text{porkkana}}/\text{hajotus}$ [kg]	1,818	1,818	1,636	1,636	1,636	1,636	2,727	2,727	3,333
$m_{\text{vesi}}/\text{hajotus}$ [kg]	9,091	9,091	16,364	16,364	16,364	16,364	12,273	12,273	12,667
$m_{\text{seos}}/\text{hajotus}$ [kg]	10,909	10,909	18	18	18	18	15	15	16
$m_{\text{porkkana}}/\text{yhteensä}$ [kg]	3,636	3,636	3,272	3,272	3,272	3,272	5,454	5,454	10
$m_{\text{vesi}}/\text{yhteensä}$ [kg]	18,182	18,182	32,728	32,728	32,728	32,728	24,546	24,546	38
$m_{\text{seos}}/\text{yhteensä}$ [kg]	21,818	21,818	36	36	36	36	30	30	48
SLR [kg/L]	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,22	0,22	0,26

Ultraääniuutossa käytetyt muuttujien arvot kaikille kokeille on esitetty taulukossa XXVII. Eri kokeiden välillä muuttujien arvoja vaihdettiin tarpeen mukaan. Tarkemmat perustelut eri muuttujien arvoille on esitetty jokaisen pilot-mittakaavan kokeen omassa osiossa.

Taulukko XXVII. Pilot-mittakaavan kokeissa käytetyt muuttujien arvot ultraääniuutossa. Tähdellä (\*) merkitty ka:n poisto=kiintoaineiden poisto.

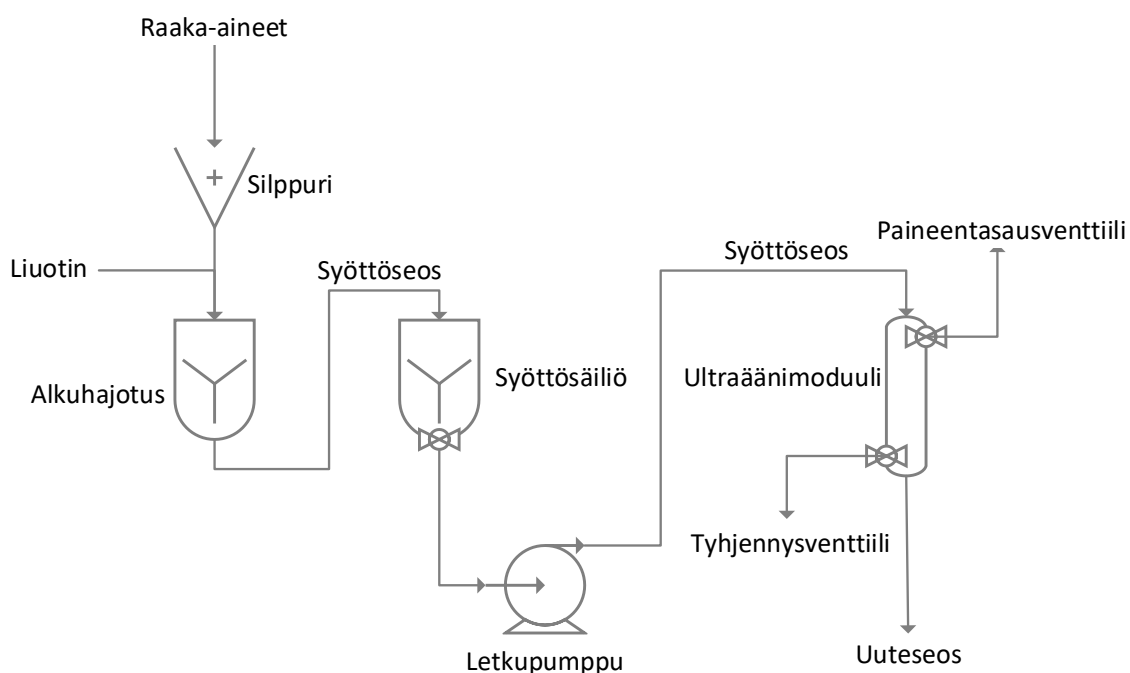
Koe	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Syöttösäiliön tilavuus [L]	18	18	18	18	18	18	60	60	60
m <sub>lisä</sub> vesi [kg]	18,182	18,182	0	0	0	0	30	30	12
m <sub>syöttöseos</sub> [kg]	40	40	36	36	36	36	60	60	60
SLR [kg/L]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
Spiraalin kierteiden määrä [-]	16	16	16	16	12	12	12	12	12
Ajotapa	Uutto	Uutto	Uutto	Uutto	Uutto	Uutto	Uutto + ka:n poisto*	Uutto + ka:n poisto*	Uutto + ka:n poisto*
Ulostulossa käytetty letkuventtiili	Manuaalinen letkuventtiili	Manuaalinen letkuventtiili	Manuaalinen letkuventtiili	-	Larox PVE 50 A6	-	AKO VMC 25	AKO VMC 25	AKO VMC 25
Letkuventtiilin paine [bar]	-	-	-	-	2,4	-	4,2	4,1	4,0
Kokeen pituus [min]	49	39	42	42	43	44	80	76	76
Ultraäänen pulssitus	Ei	Ei	Ei	Ei	Ei	Ei	Ei	1 min päällä / 1 min pois	1 min päällä / 1 min pois
Ultraäänen käyttöaika [min]	0	39	42	42	43	44	47	38	38
Nimellinen ultraääniteho [W]	0	1500	1500	1500	1500	1500	1500 / 0	750	750
Nimellinen ultraäänen tehotiheys [W/L]	0	136	136	136	136	136	136 / 0	68	68
Viipymäaika moduulin sisällä [min]	15	15	15	15	15	15	15	15	15

Ensimmäisessä ja toisessa pilot-mittakaavan kokeessa testattiin laitteiston yleistä toimintaa ja kiintoaineiden ulostulovirtausta ultraäänimoduulista sekä tutkittiin ultraäänen vaikutusta uuton tehokkuuteen. Molemmissa kokeissa käytettiin syöttösäiliötä 1. Syöttöseosta valmistettiin 40 kg siten, että seos laimennettiin hajotusten jälkeen ja seosta kaadettiin kokeen aikana lisää syöttösäiliöön, kun pinnan korkeus alkoi laskea syöttösäiliössä. Prosessi koostui raaka-aineen esikäsittelystä ja uutosta kuvan 31 virtauskaavion mukaisesti. Ensimmäisessä pilot-mittakaavan kokeessa ei käytetty ultraääntä ja toisessa pilot-mittakaavan kokeessa ultraäänen nimellistehoksi asetettiin 1500 W. Muutoin nämä kaksi koetta olivat koejärjestelyiltään identtiset keskenään.



Kuva 31. Ensimmäisen ja toisen pilot-mittakaavan kokeissa käytetty virtauskaavio.

Pilot-mittakaavan kokeissa 3–6 tavoitteena oli tehostaa kiintoaineiden ulosvirtausta moduulista. Näissä kokeissa kokeiltiin muun muassa erityyppisiä ulostulorakenteita moduulissa, alkuhajotuksen tehostamista sekä ultraäänisauvan ympärillä olevan spiraalin vaihtamisen vaikutuksia. Kaikissa näissä kokeissa käytettiin syöttösäiliötä 1. Syöttöseosta valmistettiin 36 kg siten, että seosta lisättiin kokeen aikana lisää syöttösäiliöön, kun pinnan korkeus alkoi laskea syöttösäiliössä. Prosessi koostui raaka-aineen esikäsittelystä ja uutosta, kuvan 32 virtauskaavion mukaisesti.



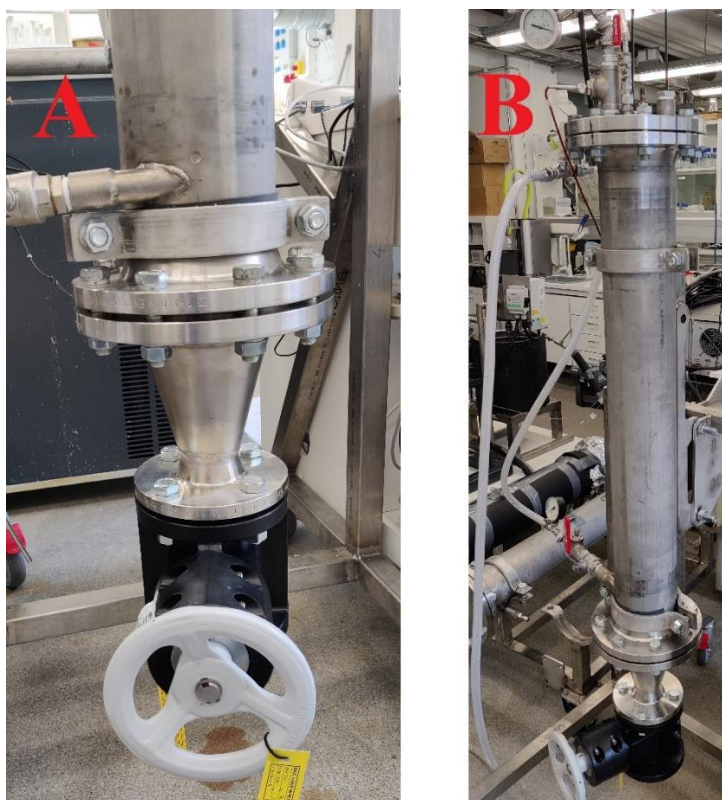
Kuva 32. Pilot-mittakaavan kokeissa 3–6 käytetty virtauskaavio.

Pilot-mittakaavan kokeissa 7–9 tavoitteena oli testata prosessin optimaalista ajotapaa aiempia pidemmissä kokeissa. Näissä kokeissa käytettiin syöttösäiliötä 2. Syöttöseosta valmistettiin 60 kg siten, että seos laimennettiin hajotusten jälkeen ja kaikki valmistettu seos kaadettiin kerralla syöttösäiliöön ennen kokeen aloitusta. Prosessi koostui raaka-aineen esikäsitteystä, uutosta sekä kiintoaine-neste-erotuksesta kuvan 8 virtauskaavion mukaisesti.

### 7.3.1 Ensimmäinen pilot-mittakaavan koe

Ensimmäisessä pilot-mittakaavan kokeessa laitteistoa käytettiin porkkanan maserointiin ilman ultraääntä. Tavoitteena oli selvittää moduulin uuttotehokkuus maserointireaktorina. Lisäksi selvitettiin kiintoaineiden virtausta reaktorissa sekä kuinka hyvin ne virtasivat ulos ultraäänimoduulista. Kahta eri ulostuloa käytettiin siten, että moduulin alapuolella oli manuaalinen letkuventtiili kiintoaineiden poistoa varten (kuva 33 A)). Nesteet puolestaan ohjattiin moduulin alaosassa olleen vaakasuuntaisen poistoventtiilin kautta letkuun, joka toimi ylivuodolla moduulin sisällä olleen seoksen pinnan korkeuden mukaisesti. Tällöin nestepinta moduulin sisällä pysyi ultraäänilähteen yläpuolella (kuva 33 B)).

Vaakasuuntainen nesteiden poistoverkko pidettiin auki koko kokeen ajan, mutta kiintoaineiden poistossa käytetty letkuventtiili pidettiin kiinni ja avattiin ainoastaan hetkellisesti parin sekunnin ajaksi, kun kiintoaineita haluttiin laskea ulos moduulin pohjasta. Letkuventtiili avattiin ensimmäisen kerran, kun ulostulovirtauksen havaittiin laskevan kiintoaineiden aiheuttaman tukkeutumisen takia. Tämän jälkeen letkuventtiili avattiin hetkellisesti kiintoaineiden poistoa varten noin viiden minuutin välein kokeen loppuun asti.



Kuva 33. Ensimmäisessä pilot-mittakaavan kokeessa käytetty laitteisto. A) Kiintoaineiden poistoon käytetty manuaalinen letkuventtiili. B) Nestevirta ohjattiin ulos moduulin alaosassa vaakasuuntaisen poistoverkkojen kautta.

Ultraäänimoduuli oli ennen kokeen alkua täynnä vettä ja ulostulon värin muutosta seurattiin kokeen alusta alkaen. Värissä havaittiin muutos 10 minuuttia kokeen aloituksen jälkeen ja ensimmäiset yksittäiset kiintoainepartikkelit havaittiin ulostulossa 15 minuuttia kokeen aloituksen jälkeen. Pohjan letkuventtiili avattiin ensimmäisen kerran 21 minuutin kohdalla, jolloin kiintoaineita ei havaittu letkuventtiilin ulostulossa. Letkuventtiili avattiin vielä uudestaan 33, 39 ja 45 minuutin kohdilla ja kaikilla näillä kerroilla kiintoaineita havaittiin letkuventtiilin ulostulossa. Yhteensä ulostulosta poistui 279 g kiintoaineita, joka oli noin 7,7 % syötetystä kiintoaineesta. Kokeen kesto oli noin 49 minuuttia.



16-kierteen spiraali ja ultraäänisauva poistettiin moduulin sisältä kokeen jälkeen (kuva 34). Kiintoaineita oli kerääntynyt jonkin verran spiraalin yläpähän heti moduulin syötön jälkeen. Tämä oli huono asia kiintoaineiden ulostulon kannalta, sillä pohjan letkuventtiilin avaamisesta ei ollut hyötyä kiintoaineiden akkumuloituessa moduulin yläpähän.



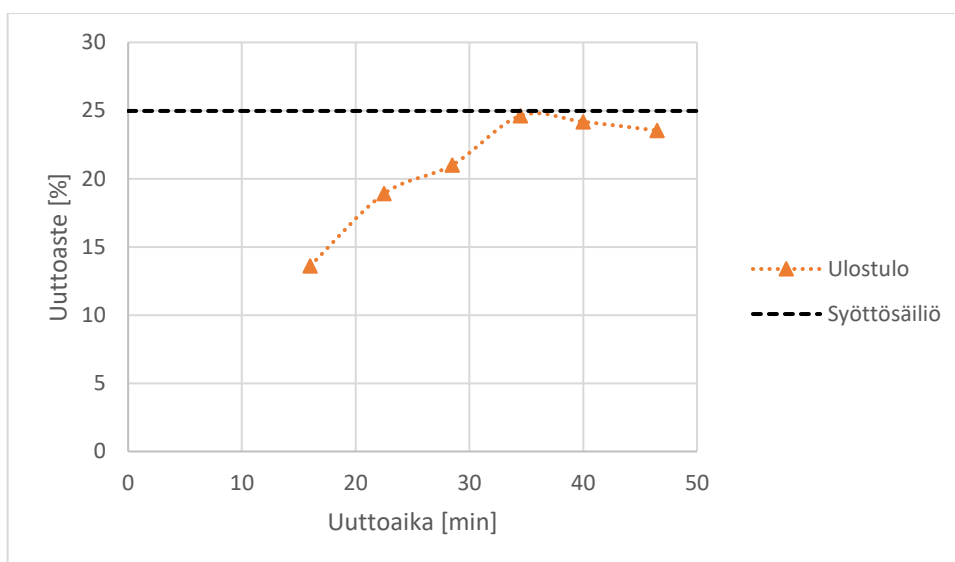
Kuva 34. 16-kierteinen spiraali ja ultraäänisauva poistettuna moduulin sisältä ensimmäisen pilotmittakaavan kokeen jälkeen.

Syöttösäiliöstä ja moduulin ulostulosta kerättiin useita näytteitä kokeen aikana. Näistä määritettiin karotenoidien pitoisuudet, jonka lisäksi karotenoidien uuttoaasteet laskettiin näytteille yhtälön 8 mukaisesti. Nämä tulokset on esitetty taulukossa XXVIII. Syöttösäiliöstä määritettiin yksi keskiarvo kaikkien syöttösäiliöstä kerättyjen näytteiden kesken, jolloin saatiin vertailuun karotenoidien pitoisuuksien yleistaso moduulin sisääntulossa sekä karotenoidien pitoisuudet eri ajanhetkillä moduulin ulostulossa.

Taulukko XXVIII. Karotenoidien pitoisuudet sekä karotenoidien uuttoaasteet ensimmäisessä pilotmittakaavan kokeessa.

Näyte	Näytteenottoaika [min]	Karotenoidien pitoisuus [mg/L]	Uuttoaaste [%]
Syöttösäiliön keskiarvo	1–46	4,6	25,0
Ulostulo #1	16	2,5	13,6
Ulostulo #2	22,5	3,5	18,9
Ulostulo #3	28,5	3,9	21,0
Ulostulo #4	34,5	4,6	24,6
Ulostulo #5	40	4,5	24,2
Ulostulo #6	46,5	4,4	23,5

Syöttösäiliöstä ja moduulin ulostulosta mitatut uuttoasteet on esitetty kuvassa 35. Karotenoidien pitoisuus jäi moduulin ulostulossa syöttösäiliön arvoja alhaisemmaksi. Tämä johtui siitä, että moduuli oli ennen kokeen aloitusta täytetty vedellä ja syöttösäiliöstä pumpattu seos laimeni moduuliin mennessä. Karotenoidien pitoisuus ulostulossa oli maksimissaan 35 minuutin kohdalta otetussa näytteessä, jonka jälkeen karotenoidien määrä pysyi likimain vakiona. Tuolloin oletettavasti karotenoidien konsentraatio saavutti tasapainon moduulin sisällä. 35 minuutista eteenpäin karotenoidien määrä ulostulossa oli hieman syöttösäiliötä alhaisempi, mutta kuitenkin hyvin lähellä syöttösäiliön keskiarvoa. Tulokset olivat odotettuja, sillä ultraääntä ei käytetty kokeessa.



Kuva 35. Uuton tehokkuus ensimmäisessä pilot-mittakaavan kokeessa ulostulon ja syöttösäiliön näytteistä määritettyjen karotenoidien uuttoasteiden arvojen perusteella.

### 7.3.2 Toinen pilot-mittakaavan koe

Toinen pilot-mittakaavan koe oli koejärjestelyiltään muutoin samanlainen kuin ensimmäinen koe, mutta siinä käytettiin ultraääntä 1500 W nimellisteholla. Tavoitteena oli tutkia, miten ultraäänen käyttö vaikutti uuton tehokkuuteen, kiintoaineiden liikkumiseen moduulissa sekä kiintoaineiden poistumiseen ulostulovirtauksen mukana. Ulostulon rakenteena käytettiin kuvassa 33 A) esitettyä letkuventtiiliä kiintoaineille ja kuvassa 33 B) esitettyä vaakasuuntaista poistoventtiiliä nesteille. Tarkoituksena oli avata letkuventtiili noin kahden sekunnin ajaksi sen jälkeen, kun nesteen ulostulon virtaama hidastui kiintoaineiden tukkeutumisesta johtuen ja kiintoaineet laskettiin pois moduulista pohjan letkuventtiilin kautta. Tämän jälkeen letkuventtiili avattiin hetkellisesti noin viiden minuutin välein kokeen loppuun asti.

Vaakasuuntainen poistiventtiili oli koko kokeen ajan auki ja nesteen ulosvirtaus toimi ylivuodolla, jolloin nestepinta pysyi tasaisena moduulin yläpäässä.

Ultraäänimoduuli oli ennen kokeen alkua täynnä vettä ja ulostulon värin muutosta seurattiin kokeen alusta alkaen. Värissä havaittiin muutos 11 minuuttia kokeen aloituksen jälkeen, mutta kiintoaineita ei havaittu ulostulossa ollenkaan kokeen aikana. Pohjan letkuventtiili avattiin yhden kerran kokeen aikana 34 minuutin kohdalla, jolloin kiintoaineita ei havaittu letkuventtiilin ulostulossa. Kokeen kesto oli noin 39 minuuttia.

16-kierteen spiraali ja ultraäänisauva poistettiin moduulin sisältä kokeen jälkeen (kuva 36). Kiintoaineita oli akkumuloitunut etenkin spiraalin yläpäähän heti moduulin syötön jälkeen, aivan kuten ensimmäisessä pilot-mittakaavan kokeessa (kuva 34). Toisessa pilot-mittakaavan kokeessa kiintoaineita oli jäänyt kuitenkin selkeästi enemmän spiraalin ympärille myös alemmilla kierteillä. Kiintoaineet eivät laskeutuneet moduulin pohjalle asti juuri ollenkaan ja letkuventtiilin avaamisesta ei ollut tämän takia hyötyä kiintoaineiden poistossa. Lopputulemana voitiin todeta, että kiintoaineiden ulostulo moduulista oli selkeästi heikompaa toisessa pilot-mittakaavan kokeessa, kuin ensimmäisessä pilot-mittakaavan kokeessa.



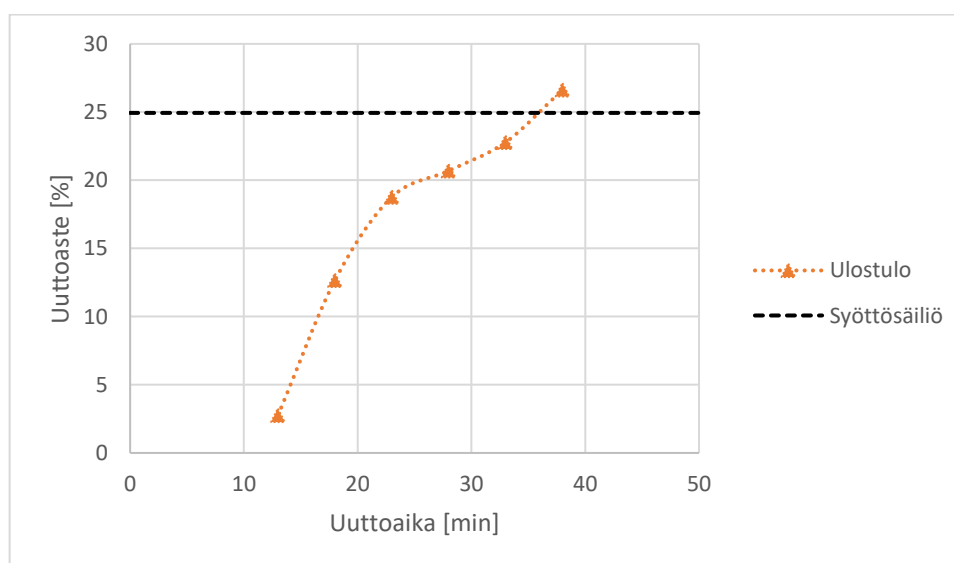
Kuva 36. 16-kierteinen spiraali ja ultraäänisauva poistettuna moduulin sisältä toisen pilot-mittakaavan kokeen jälkeen.

Syöttösäiliöstä ja moduulin ulostulosta kerättiin näytteitä viiden minuutin välein kokeen aikana. Ensimmäinen näyte syöttösäiliöstä otettiin ensimmäisen minuutin jälkeen ja ensimmäinen näyte ulostulosta otettiin hetkeä sen jälkeen, kun ulostulon väri alkoi muuttua. Näistä määritettiin karotenoidien pitoisuudet, jonka lisäksi karotenoidien uuttoaasteet laskettiin näytteille yhtälön 8 mukaisesti. Nämä tulokset on esitetty taulukossa XXIX. Syöttösäiliön näytteiden tuloksista laskettiin keskiarvo, joka oli pitoisuus moduulin sisäänmenossa. Tätä verrattiin karotenoidien pitoisuuteen eri ajanhetkillä moduulin ulostulossa.

Taulukko XXIX. Karotenoidien pitoisuudet sekä karotenoidien uuttoasteet toisessa pilot-mittakaavan kokeessa.

Näyte	Näytteenottoaika [min]	Karotenoidien pitoisuus [mg/L]	Uuttoaste [%]
Syöttösäiliön keskiarvo	1–36	4,6	24,9
Ulostulo #1	13	0,5	2,8
Ulostulo #2	18	2,4	12,7
Ulostulo #3	23	3,5	18,8
Ulostulo #4	28	3,8	20,7
Ulostulo #5	33	4,2	22,8
Ulostulo #6	38	5,0	26,6

Mitatut uuttoasteet on esitetty kuvassa 37. Tuloksista nähdään, että karotenoidien pitoisuus kasvoi jatkuvasti kokeen aikana, kun alussa moduulin sisällä ollut vesi korvautui vähän kerrassaan syöttöseoksella. Kokeen lopussa 38 minuutin kohdalla ulostulosta mitattu karotenoidien konsentraatio oli korkeampi, kuin syöttösäiliössä. Tässä kohtaa oletettavasti ultraäänen aikaansaama uuton tehostuminen alkoi näkyä ulostulossa. Ensimmäisen ja toisen pilot-mittakaavan kokeiden lopputuloksista voitiin siis päätellä, että ultraäänen käyttö lisäsi hieman uuton saantoa, mutta heikensi kiintoaineiden poistumista moduulista.

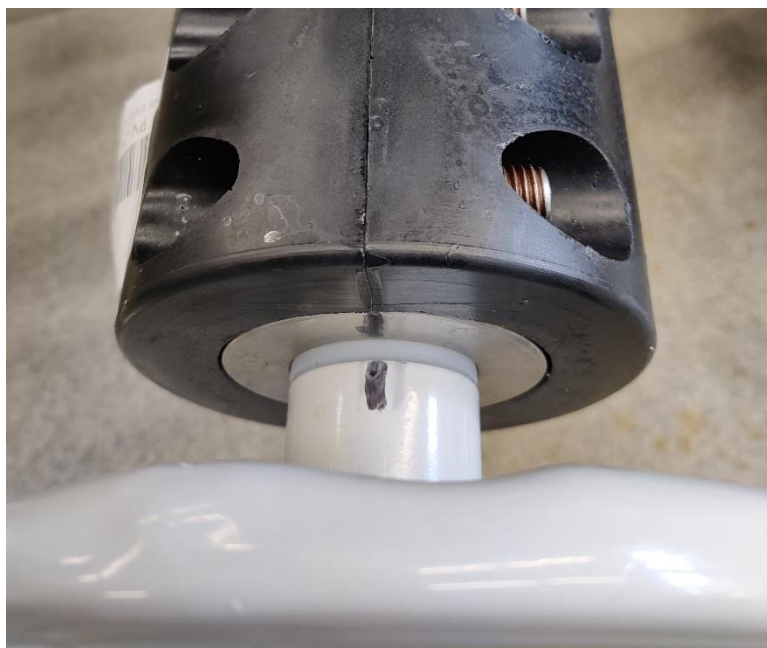


Kuva 37. Uuton tehokkuus toisessa pilot-mittakaavan kokeessa ulostulon ja syöttösäiliön näytteistä määritettyjen karotenoidien uuttoasteiden arvojen perusteella.

### 7.3.3 Kolmas pilot-mittakaavan koe

Kolmannessa pilot-mittakaavan kokeessa tavoitteena oli tehostaa kiintoaineiden ulosvirtausta moduulista. Kahteen ensimmäiseen pilot-mittakaavan kokeeseen verrattuna isoin muutos oli seoksen ulostulossa. Kolmannessa pilot-mittakaavan kokeessa käytettiin ainoastaan yhtä ulostuloa letkuventtiilin kautta, eikä täten nesteelle ja kiintoaineelle ollut erillisiä ulostuloja. Letkuventtiili säädettiin olemaan oikeassa asennossa siten, että venttiilin läpi kulkenut ulostulovirta vastasi pumpun keskimääräistä virtaamaa. Letkuventtiilin rattiin ja runkoon laitettiin merkki, johon asetettuna ulostulovirta oli pumpun keskimääräistä virtaamaa vastaava (kuva 38). Käytetyllä virtaamalla letkuventtiiliä tarvitsi avata vain noin 1/4 kierroksen verran täydestä kierroksesta silloin, kun letkuventtiili oli kiinni.

Tarkoituksena oli pitää letkuventtiili kuvan 38 mukaisessa asennossa ja avata sitä noin kahden sekunnin ajaksi enemmän auki, jolloin kiintoaineita poistui enemmän. Tällöin myös virtaus moduulin sisällä kasvoi hetkellisesti ja kiintoaineet liikkuivat tehokkaammin. Tämän jälkeen letkuventtiili asetettiin takaisin merkittyyn asentoon.



Kuva 38. Letkuventtiiliin laitettu merkki, johon asetettuna moduulin ulostulovirtaus oli yhtä suuri kuin pumpun keskimääräinen virtaama.

Lisäksi 16-kierteen spiraaliin ensimmäiselle kierrokselle porattiin neljä reikää, joiden jokaisen halkaisija oli noin 1 cm (kuva 39). Reikien tarkoitus oli vähentää kiintoaineiden akkumuloitumista spiraalin yläpäähän ensimmäisen kierroksen ympärille, sillä tämä oli selkeä

ongelma kahdessa ensimmäisessä pilot-mittakaavan kokeessa. Reiät porattiin myös 12-kierteen spiraalin ensimmäiselle kierrokselle.



Kuva 39. 16-kierteen spiraalin ensimmäiselle kierrokselle porattiin neljä reikää, joiden halkaisija oli noin 1 cm.

Hajotusta päätettiin tehostaa kolmanteen pilot-mittakaavan kokeeseen, sillä oletettavasti yksi kiintoaineiden akkumuloitumista aiheuttanut tekijä aiemmissa kokeissa oli liian suuri kiintoaineiden partikkelikoko. Tästä syystä sekoittimen kierrosnopeutta nostettiin siten, että aiemmin käytetyn 3000 rpm:n sijaan kolmannessa pilot-mittakaavan kokeessa kierrosnopeus nostettiin 4000 rpm:ään, jotta kiintoainepartikkelit olisivat pienempiä. Hajotusaika oli edelleen 10 minuuttia.

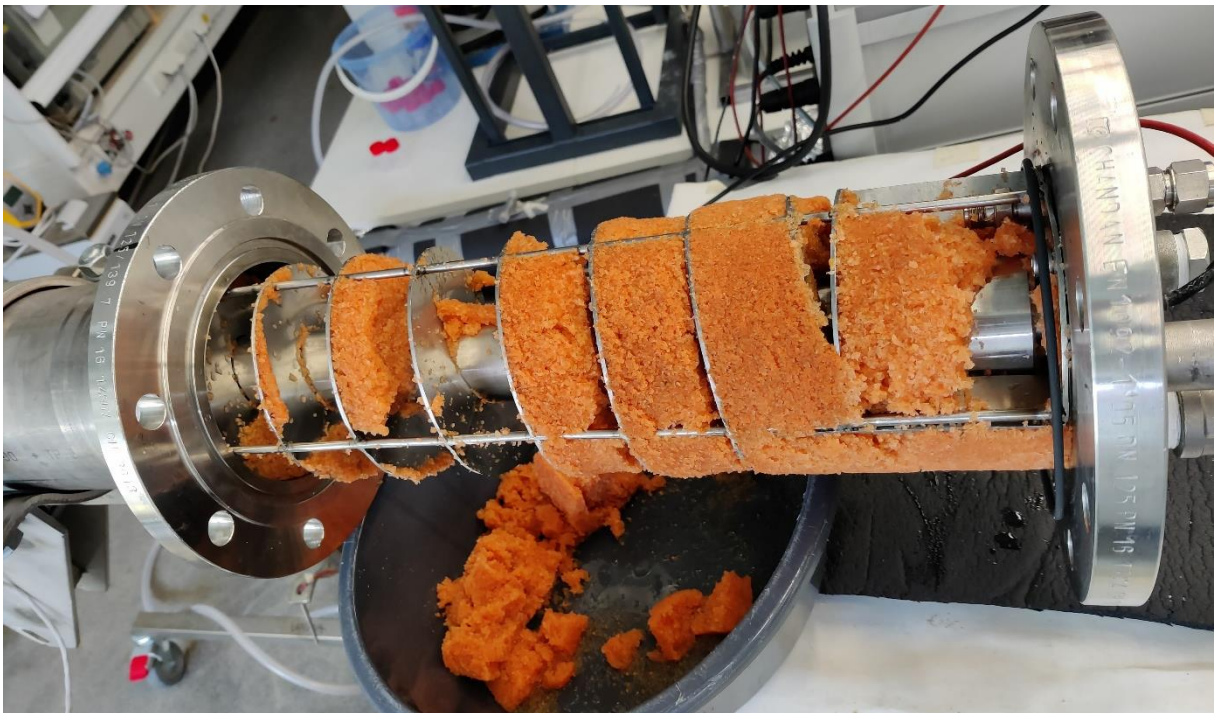
Ulostulon väriä ja kiintoaineiden ulostuloa seurattiin kokeen alussa. Väri alkoi muuttua 8 minuttin jälkeen. Letkuventtiiliä avattiin enemmän auki kiintoaineiden poistoa varten ensimmäisen kerran 20 minuutin kohdalla, jolloin kiintoaineita ei havaittu ulostulossa. Letkuventtiiliä avattiin vielä uudestaan 30, 33 ja 40 minuutin kohdalla, mutta ainoastaan 33 minuutin kohdalla ulostulossa havaittiin kiintoaineita. Kokeen lopullinen kesto oli noin 41 minuuttia.

Kokeen aikana ongelmana oli virtauksen jatkuva muuttuminen, jonka takia merkittu ja kokeissa käytetty letkuventtiilin asetettu asento ei vastannut todellista virtausta moduulissa. Asetetussa asennossa virtaus oli toisinaan selkeästi yli pumpun asetetun keskiarvon ja toisinaan



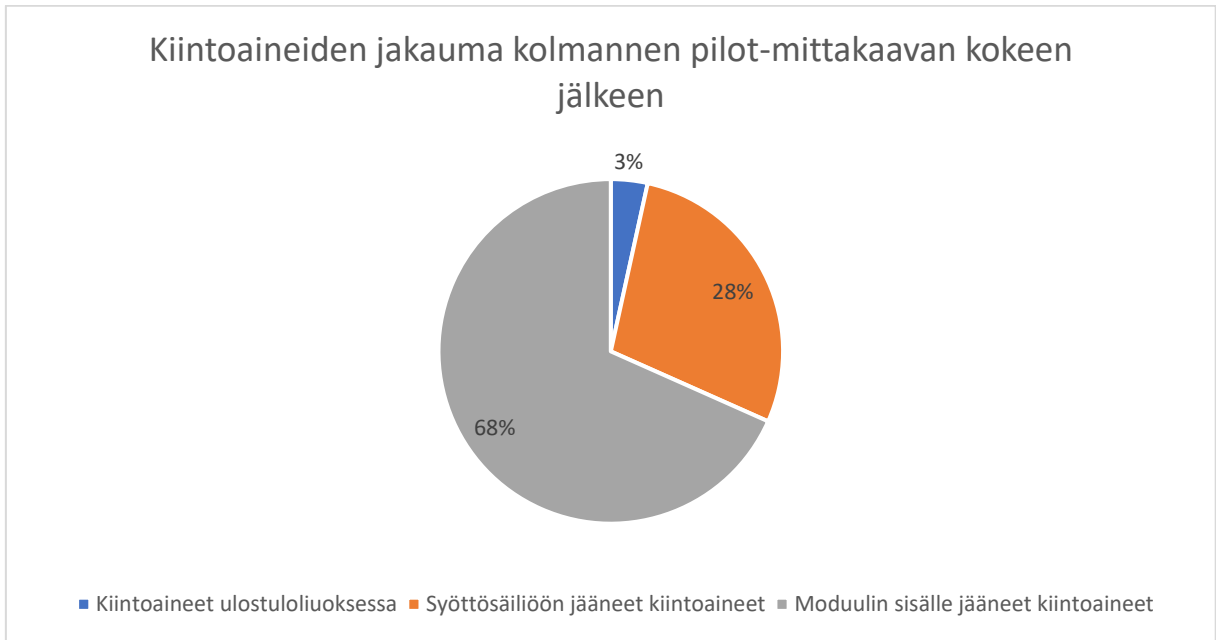
ulostulovirta loppui lähestulkoon kokonaan. Lisäksi ulostulossa havaittiin ainoastaan yksittäisiä kiintoainepartikkeleita kokeen aikana.

Kokeen jälkeen 16-kierroksen spiraali ja ultraäänisauva poistettiin moduulin sisältä (kuva 40). Kävi ilmi, että kiintoaineet olivat akkumuloituneet lähestulkoon täysin spiraalin yläpähän ensimmäisten viiden kierroksen ympärille. Tämä johtui ulostulovirtauksen vaihtelusta, sillä ulostulovirtauksen ollessa suuri moduuli alkoi tyhjäntä nesteestä. Samalla kiintoaineet jäivät moduulin yläpähän, koska kiintoaine jäi nestepinnan lasiessa spiraalin pinnalle ja syötöstä tulleet kiintoaineet alkoivat kerääntyä näin muodostuneen kiintoainekerroksen päälle.



Kuva 40. 16-kierteinen spiraali ja ultraäänisauva poistettiin moduulin sisältä kolmannen pilotmittakaavan kokeen jälkeen.

Kokeen jälkeen kiintoaineet kerättiin talteen ulostulosta, moduulin sisältä sekä syöttösäiliöstä. Kiintoaineet punnittiin ja niistä määritettiin jakauma kokeen jälkeisen sijainnin perusteella. Kiintoaineiden jakauma on esitetty kuvassa 41. Jakaumasta nähdään, että lähes 70 % kaikista kiintoaineista jäi moduulin sisälle muuttuneen ulostulovirtauksen seurauksena. Ainoastaan 3 % kiintoaineista saatiin ulos moduulista, jolloin kiintoaineiden ulostulo oli erittäin vähäistä ja manuaalisen letkuventtiilin käyttö ei ollut suotuisaa kiintoaineiden poistumisen kannalta.



Kuva 41. Kolmannen pilot-mittakaavan kokeen jälkeen punnittujen kiintoaineiden jakauma.

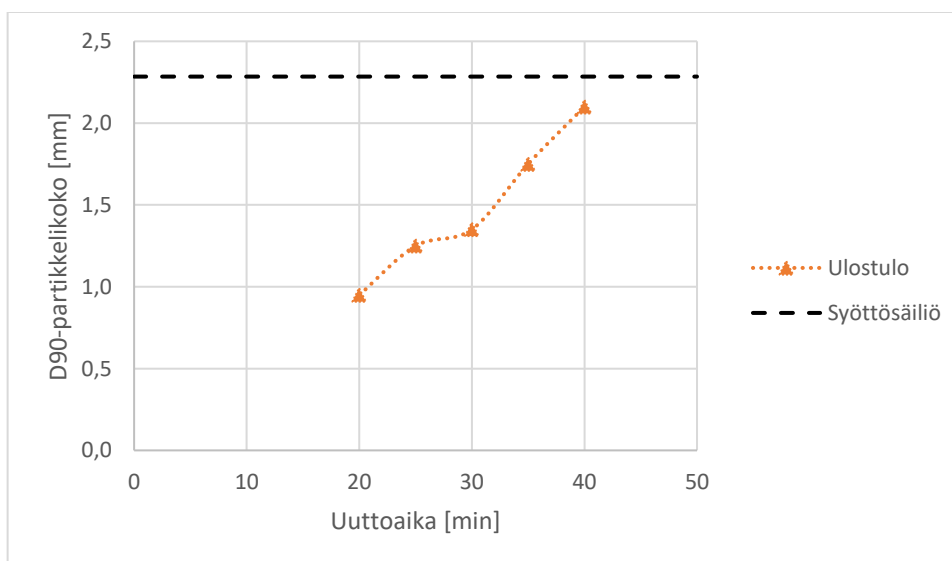
Kolmannen pilot-mittakaavan kokeen näytteistä määritetyt tulokset on esitetty taulukossa XXX. Syöttösäiliöstä ja moduulin ulostulosta kerättiin näytteitä viiden minuutin välein kokeen aikana. Ensimmäinen näyte syöttösäiliöstä otettiin kolmen minuutin jälkeen ja ensimmäinen näyte ulostulosta otettiin 15 minuutin jälkeen. Näytteistä määritettiin karotenoidien pitoisuudet sekä karotenoidien uuttoaasteiden arvot yhtälön 8 mukaisesti. Samoista näytteistä määritettiin myös D90-partikkelikoot lukuun ottamatta ulostulosta 15 minuutin kohdalta otettua näytettä, jossa kiintoainepartikkeleita ei ollut tarpeeksi partikkelikojakauman määrittystä varten. Syöttösäilistä määritettiin yksi keskiarvo kaikkien syöttösäiliöstä kerättyjen näytteiden kesken, jolloin saatiin vertailuun karotenoidien pitoisuuksien ja D90-partikkelikoon yleistaso moduulin sisääntulossa sekä karotenoidien pitoisuudet ja D90-partikkelikoot eri ajanhetkillä moduulin ulostulossa.



Taulukko XXX. Karotenoidien pitoisuudet, karotenoidien uuttoaasteet sekä D90-partikkelikoot kolmannessa pilot-mittakaavan kokeessa.

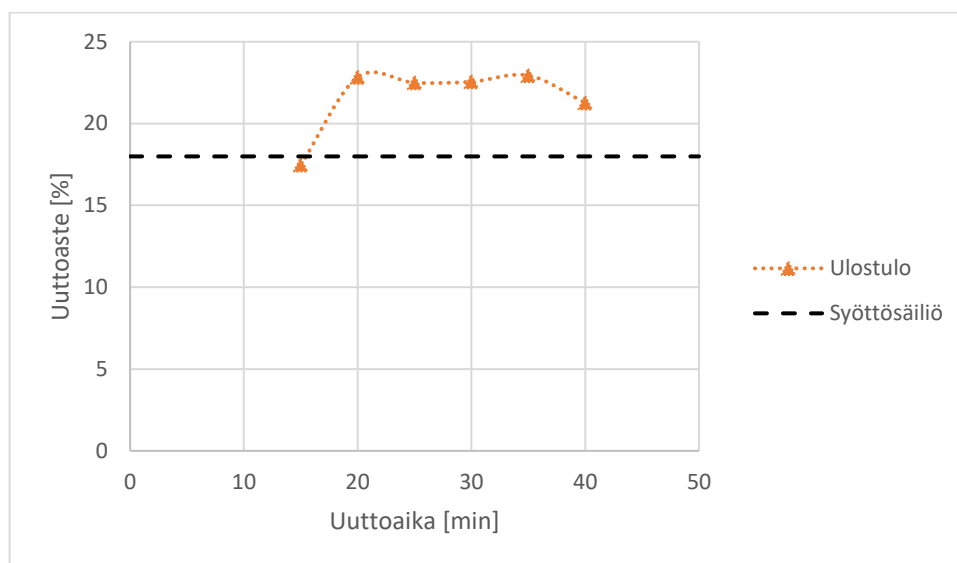
Näyte	Näytteenottoaika [min]	Karotenoidien pitoisuus [mg/L]	Uuttoaaste [%]	D90-partikkelikoko [mm]
Syöttösäiliön keskiarvo	3–38	3,3	18,0	2,3
Ulostulo #1	15	3,3	17,5	-
Ulostulo #2	20	4,2	22,8	1,0
Ulostulo #3	25	4,2	22,5	1,3
Ulostulo #4	30	4,2	22,6	1,4
Ulostulo #5	35	4,3	22,9	1,8
Ulostulo #6	40	4,0	21,3	2,1

Taulukon XXX D90-partikkelikokojen arvot eri näytteille on esitetty kuvassa 42. Tuloksista nähdään, että moduulista ulostulevan kiintoaineen partikkelikoko kasvoi kokeen aikana. Kokeen alussa suuremmat partikkelit alkoivat akkumuloitua moduulin yläpäähän ja ainoastaan pienemmät partikkelit kulkeutuivat moduulin ulostulolle asti. Kokeen edetessä tarpeeksi pitkälle myös yksittäiset isommat partikkelit liikkuivat moduulin sisällä ja ulos moduulista. Kiintoainepartikkelien määrä ulostulossa oli kuitenkin pieni, vaikka D90-partikkelikoko kokeen lopussa oli lähestulkoon sama kuin syöttösäiliössä.



Kuva 42. Kolmannessa pilot-mittakaavan kokeessa ulostulon ja syöttösäiliön näytteistä määritetyt D90-partikkelikoot.

Syöttösäiliöstä ja moduulin ulostulosta mitatut uuttoasteet on esitetty kuvassa 43. Tuloksista nähdään, että karotenoidien pitoisuus oli jo 15 minuutin jälkeen korkeampi ulostulossa, kuin syöttösäiliössä. Ulostulossa pitoisuus pysyi lähestulkoon samana 20 minuutista eteenpäin, jolloin uuttoaste ulostulossa oli noin 22,5 % ja syöttösäiliössä uuttoaste oli 18 %. Tämän perusteella ultraääni kasvatti uuton tehokkuutta 4,5 prosenttiyksikköä ja  $c(\text{ulostulo})/c(\text{syöttösäiliö})=1,25$ .



Kuva 43. Uuton tehokkuus kolmannessa pilot-mittakaavan kokeessa ulostulon ja syöttösäiliön näytteistä määritettyjen karotenoidien uuttoasteiden arvojen perusteella.

Kolmannen pilot-mittakaavan lopputuloksista voitiin täten päätellä, että ulostulon piti pystyä mukautumaan muuttuvaan virtaamaan. Tällöin ulostulovirtaus pysyy samana kuin sisääntulovirtaus ja moduulin sisällä ei tapahdu lajittumista nesteiden ja kiintoaineiden välillä. Ultraäänellä oli myös mahdollista nostaa uuton tehokkuutta lähes 5 prosenttiyksikköä kolmannen pilot-mittakaavan kokeen perusteella.

### 7.3.4 Neljäs pilot-mittakaavan koe

Neljännessä pilot-mittakaavan kokeessa tavoitteena oli edelleen tehostaa kiintoaineiden ulosvirtausta moduulista. Edellisen kokeen jälkeen ulostulon rakennetta muutettiin siten, että letkuventtiilin paikalle asennettiin pohjakartion jatkokappale (kuva 44 A)). Muutoin koejärjestelyt olivat samat, kuin kolmannessa pilot-mittakaavan kokeessa. Ulostulovirta ohjattiin letkuun kartion jatkokappaleesta ja letku ohjattiin moduulin yläosan korkeudelle siten,

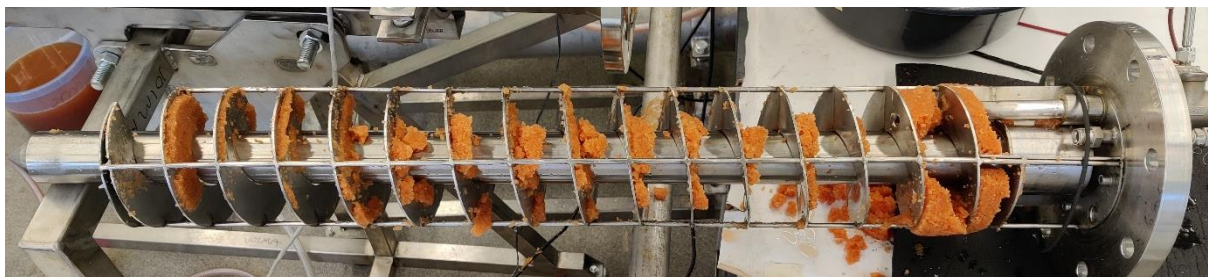
että ulostulo toimi ylivuodolla suhteessa moduulin sisällä olleeseen pinnan korkeuteen (kuva 44 B)). Ylivuotoletkun tarkoituksena oli pitää ulostulovirta tasaisena kokeen aikana siten, että nesteen ja kiintoainepartikkelien lajittumista ei pääsisi tapahtumaan, kuten kolmannessa pilotmittakaavan kokeessa. Samalla myös testattiin ylivuotoletkun sopivuutta kiintoaineiden ulostuloon. Suurin epävarmuus oli, että laskeutuvatko kiintoaineet letkun sisällä ja pakkaantuvatko ne letkun alajuoksuun heti moduulin ulostulon jälkeen.



Kuva 44. Neljännessä pilot-mittakaavan kokeessa käytetty laitteisto. A) Ulostulo ohjattiin moduulin pohjalla letkuun kartion pidennyksen läpi. B) Moduulin ulostulosta letku kulki ylös ja toimi täten ylivuodolla moduulin sisällä olleen pinnan korkeuden mukaisesti.

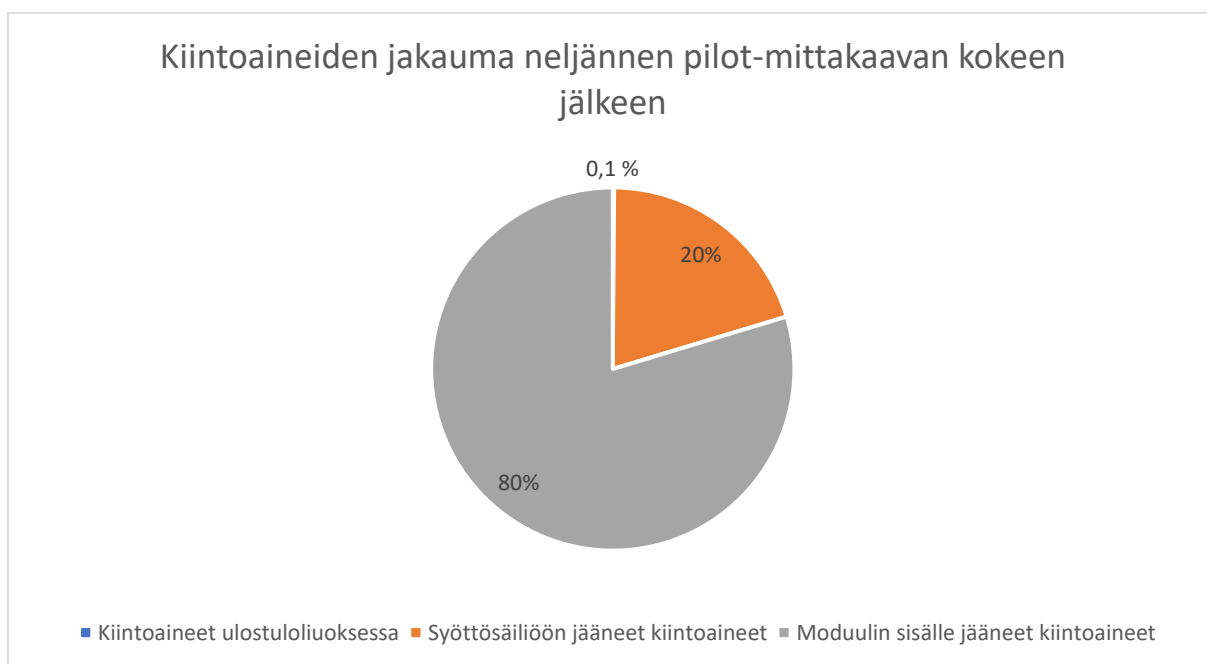
Ulostulon väriä ja kiintoaineiden ulostuloa seurattiin kokeen alussa. Väri alkoi muuttua 12 minuttin jälkeen, mutta kiintoaineita ei havaittu ulostulossa missään kohtaa koetta. Kokeen lopullinen kesto oli noin 42 minuuttia. Kokeen jälkeen 16-kierroksen spiraali ja ultraäänisauva poistettiin moduulin sisältä (kuva 45). Kiintoaineita oli huomattava määrä spiraalin ympärillä, mikä selittää sen, ettei ulostulossa näkynyt kiintoaineita kokeen aikana. Kiintoaineita oli

akkumuloitunut erityisesti moduulin yläpäähän spiraalin ensimmäiselle kierteelle, aivan kuten ensimmäisessä ja toisessa pilot-mittakaavan kokeessa. Neljännessä pilot-mittakaavan kokeessa kiintoaineita oli jäänyt spiraalin ympärille huomattava määrä myös alemmille kierteille.



Kuva 45. 16-kierteinen spiraali ja ultraäänisauva poistettuna moduulin sisältä neljännen pilot-mittakaavan kokeen jälkeen.

Kokeen jälkeen kiintoaineet kerättiin talteen ulostulosta, moduulin sisältä sekä syöttösäiliöstä. Kiintoaineet punnittiin ja niistä määritettiin jakauma kokeen jälkeisen sijainnin perusteella. Kiintoaineiden jakauma on esitetty kuvassa 46. Jakaumasta nähdään, että 80 % kaikista kiintoaineista jäi moduulin sisälle ja ainoastaan 0,1 % kiintoaineista saatiin ulos moduulista. Nämä tulokset olivat varsin odotettavia kokeen aikana tehdyn havainnoinnin perusteella sekä kuvan 45 perusteella, jossa näkyy spiraalin ja ultraäänisauvan ympärille kasaantuneet kiintoaineet kokeen jälkeen.



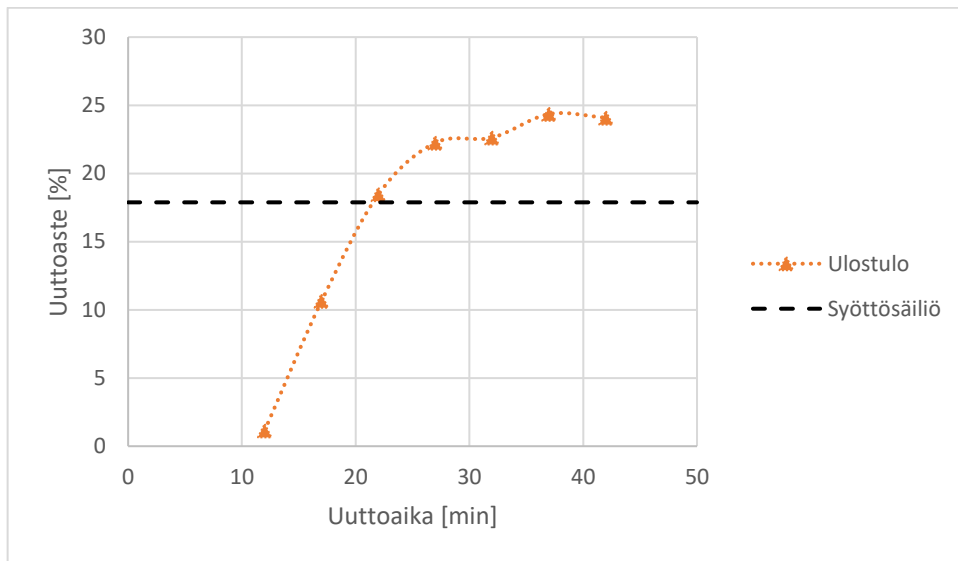
Kuva 46. Neljännen pilot-mittakaavan kokeen jälkeen punnittujen kiintoaineiden jakauma.

Syöttösäiliöstä kerättiin näytteitä kymmenen minuutin välein ja moduulin ulostulosta kerättiin näytteitä viiden minuutin välein kokeen aikana. Ensimmäinen näyte syöttösäiliöstä otettiin 5 minuutin jälkeen ja ensimmäinen näyte ulostulosta otettiin 12 minuutin jälkeen. Näytteistä määritettiin karotenoidien pitoisuudet sekä karotenoidien uuttoaosteiden arvot yhtälön 8 mukaisesti. Nämä tulokset on esitetty taulukossa XXXI. Syöttösäiliöstä määritettiin yksi keskiarvo kaikkien syöttösäiliöstä kerättyjen näytteiden kesken, jolloin saatiin vertailuun karotenoidien pitoisuuksien yleistaso moduulin sisääntulossa sekä karotenoidien pitoisuudet eri ajanhetkillä moduulin ulostulossa. D90-partikkelikokoja ei saatu määritettyä ulostulonäytteistä, sillä ulostulossa ei ollut tarpeeksi kiintoaineita partikkelikokojakauman määrittämiseen.

Taulukko XXXI. Karotenoidien pitoisuudet sekä karotenoidien uuttoaasteet neljännessä pilotmittakaavan kokeessa.

Näyte	Näytteenottoaika [min]	Karotenoidien pitoisuus [mg/L]	Uuttoaaste [%]
Syöttösäiliön keskiarvo	5–35	3,3	17,9
Ulostulo #1	12	0,2	1,1
Ulostulo #2	17	2,0	10,6
Ulostulo #3	22	3,4	18,5
Ulostulo #4	27	4,1	22,3
Ulostulo #5	32	4,2	22,6
Ulostulo #6	37	4,5	24,4
Ulostulo #7	42	4,5	24,1

Taulukon XXXI uuttoaosteiden arvot syöttösäiliön keskiarvon ja moduulin ulostulon välillä on esitetty kuvassa 47. Tuloksista nähdään, että karotenoidien pitoisuus oli 22 minuutin jälkeen korkeampi ulostulossa, kuin syöttösäiliössä. Ulostulossa pitoisuus alkoi tasaantua noin 27 minuutista eteenpäin, joskin pientä kasvua tapahtui vielä sen jälkeen kokeen loppua kohden mennessä. Uuttoaaste ulostulossa oli kokeen lopussa noin 24 % ja syöttösäiliössä oli 17,9 %. Tämän perusteella ultraääni kasvatti uuttoaasteen tehokkuutta yli 6 prosenttiyksikköä, jolloin  $c(\text{ulostulo})/c(\text{syöttösäiliö})=1,34$ .



Kuva 47. Uuton tehokkuus neljännessä pilot-mittakaavan kokeessa ulostulon ja syöttösäiliön näytteistä määritettyjen karotenoidien uuttoasteiden arvojen perusteella.

Neljännen pilot-mittakaavan lopputuloksista voitiin täten päätellä, että moduulin ulostulo oli mahdollista mukauttaa pysymään samana sisääntulovirran kanssa. Moduulin sisällä ei tällöin tapahtunut nesteiden ja kiintoaineiden lajittumista. Ongelmana kuitenkin oli se, että kiintoaineet jäivät siitäkin huolimatta moduulin sisälle. Virtausta pitäisi täten pystyä tehostamaan moduulin sisällä, jotta kiintoaineet liikkuisivat tehokkaammin spiraalia pitkin. Lisäksi ultraäänellä oli mahdollista nostaa uuton tehokkuutta noin 6 prosenttiyksikköä neljännen pilot-mittakaavan kokeen perusteella.

### 7.3.5 Viides pilot-mittakaavan koe

Viidennessä pilot-mittakaavan kokeessa tutkittiin moduulin sisäisen paineen nostamisen, tehostetun alkuhajotuksen sekä loivemman spiraalin vaikutuksia kiintoaineiden ulostuloon. Moduulin ulostulon rakennetta muutettiin viidennessä pilot-mittakaavan kokeessa. Moduulin pohjakartion alapuolelle kiinnitettiin paineilmalla toiminut Larox PVE 50 A6-202LUK-letkuventtiili, joka on esitetty Kuvissa 48 A) ja 48 B). Tarkoituksena oli nostaa paineilmalla letkuventtiilin sulkupainetta, jolloin moduulin sisälle alkoi muodostua painetta. Oletettavasti letkuventtiilin läpi alkoi tulla ulostuloseosta, kun moduulin sisäisen paineen arvo ylitti letkuventtiiliin asetetun sulkupaineen arvon.





Kuva 48. Viidennessä pilot-mittakaavan kokeessa käytetty laitteisto. A) Moduulin alakartioon kiinnitetty Larox PVE 50 A6-202LUK-letkuventtiili. B) Ulostulovirta ohjattiin ulos moduulin alapuolella olleen Larox PVE 50 A6-202LUK-letkuventtiilin kautta.

Alkujajotusta tehostettiin viidennessä pilot-mittakaavan kokeessa, jotta kiintoaineiden partikkelikoko laskisi ja kiintoaineiden ulostulo moduulista tehostuisi. Kahdessa edellisessä kokeessa hajotus suoritettiin käyttämällä sekoittimen kierrosnopeutena 4000 rpm:ää ja hajotusaika oli 10 minuuttia. Viidennessä pilot-mittakaavan kokeessa sekoittimen kierrosnopeus nostettiin 6000 rpm:ään, joka oli myös sekoittimen maksimi (Silverson, 2021). Lisäksi hajotusaika nostettiin 15 minuuttiin. Myös ultraäänisauvan ympärillä ollut spiraali vaihdettiin viidenteen pilot-mittakaavan kokeeseen. 16-kierroksen spiraalin tilalle vaihdettiin 12-kierroksen spiraali, joka oli muodoltaan loivempi, jolloin kiintoaineiden liikkuvuus moduulin sisällä oletettavasti tehostui tämän myötä.

Ulostulon väriä ja kiintoaineiden ulostuloa seurattiin kokeen alussa. Väri alkoi muuttua 10 minuttin jälkeen ja samalla myös pieniä kiintoainepartikkeleita alkoi näkymään ulostulossa. Tästä eteenpäin kiintoaineita alkoi tulla jatkuvasti ulos moduulista kokeen loppuun asti. Letkuventtiilin sulkupaineeksi asetettiin 2,4 bar ennen kokeen aloitusta ja moduulin syötön painetta seurattiin syöttöyhteeseen kiinnitetyn painemittarin avulla. Kokeen aikana syötön paine asettui vaihteluvälille 2,0–3,3 bar(g). Paineen arvo vaihteli kokeen aikana tällä välillä

riippuen letkupumpun syklien ja pulssien aiheuttamasta virtauksen muutoksesta. Kokeen lopullinen kesto oli noin 43 minuuttia.

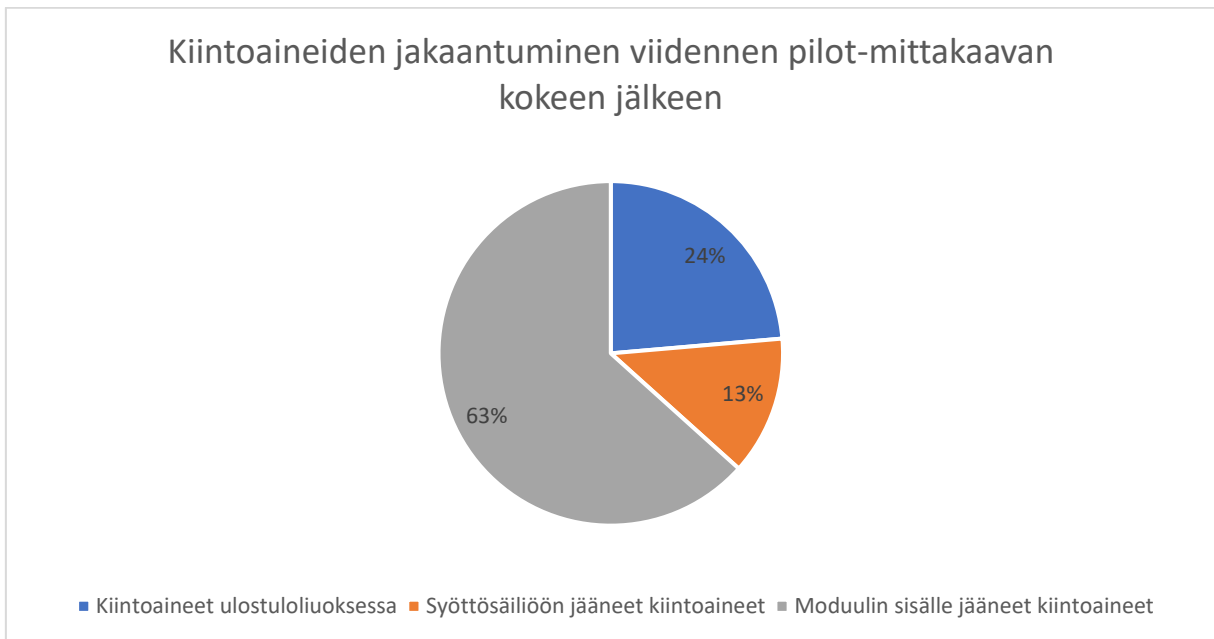
Kokeen jälkeen 12-kierroksen spiraali ja ultraäänisauva poistettiin moduulin sisältä (kuva 49). Kiintoaineita oli jäänyt pieniä määriä spiraalin kierteiden päälle, mutta verrattuna aiempiin pilot-mittakaavan kokeisiin kiintoaineita oli todella vähän moduulin sisällä kokeen jälkeen. Moduulin yläpäähän ei myöskään ollut akkumuloitunut kiintoaineita, toisin kuin kaikissa edellisissä kokeissa. Kiintoaineiden ulostulon kannalta viides pilot-mittakaavan koe onnistui erinomaisesti.



Kuva 49. 12-kierteinen spiraali ja ultraäänisauva poistettuna moduulin sisältä viidennen pilot-mittakaavan kokeen jälkeen.

Kokeen jälkeen kiintoaineet kerättiin talteen ulostulosta, moduulin sisältä sekä syöttösäiliöstä. Kiintoaineet punnittiin ja niistä määritettiin jakauma kokeen jälkeisen sijainnin perusteella. Kiintoaineiden jakauma on esitetty kuvassa 50. Jakaumasta nähdään, että lähestulkoon yksi neljäsosa kiintoaineista saatiin ulos moduulista. Yli 60 % kiintoaineista jäi kuitenkin moduulin sisälle, mutta kuvan 49 perusteella ne eivät akkumuloituneet spiraalin ympärille. Täten sisälle jääneet kiintoaineetkin olisi todennäköisesti ajan myötä poistunut moduulin sisältä, mikäli koetta olisi jatkettu pidempään.





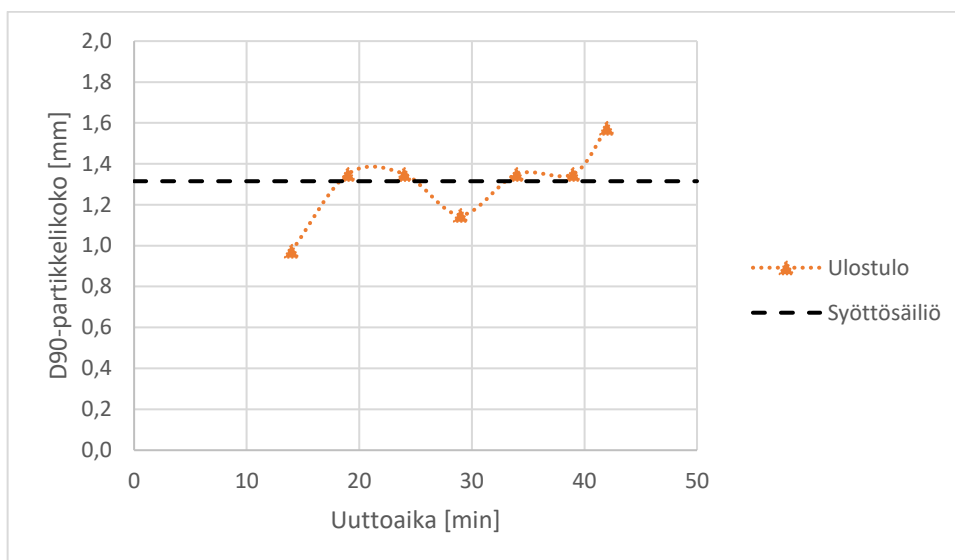
Kuva 50. Viidennen pilot-mittakaavan kokeen jälkeen punnittujen kiintoaineiden jakauma.

Viidennen pilot-mittakaavan kokeen näytteistä määritetyt tulokset on esitetty taulukossa XXXII. Syöttösäiliöstä kerättiin näytteitä kymmenen minuutin välein ja moduulin ulostulosta kerättiin näytteitä viiden minuutin välein kokeen aikana. Ensimmäinen näyte syöttösäiliöstä otettiin 5 minuutin jälkeen ja ensimmäinen näyte ulostulosta otettiin 14 minuutin jälkeen. Ulostulosta otettiin vielä yksi ylimääräinen näyte 42 minuutin kohdalla juuri ennen kokeen päättymistä, vaikka 5 minuuttia ei ollut vielä kerennyt kulua edellisestä näytteen keräämisestä. Näytteistä määritettiin karotenoidien pitoisuudet sekä karotenoidien uuttoasteiden arvot yhtälön 8 mukaisesti. Samoista näytteistä määritettiin myös D90-partikkelikoot. Syöttösäiliöstä määritettiin yksi keskiarvo kaikkien syöttösäiliöstä kerättyjen näytteiden kesken, jolloin saatiin vertailuun karotenoidien pitoisuuksien ja D90-partikkelikoon yleistaso moduulin sisääntulossa sekä karotenoidien pitoisuudet ja D90-partikkelikoot eri ajanhetkillä moduulin ulostulossa.

Taulukko XXXII. Karotenoidien pitoisuudet, karotenoidien uuttoaasteet sekä D90-partikkelikoot viidennessä pilot-mittakaavan kokeessa.

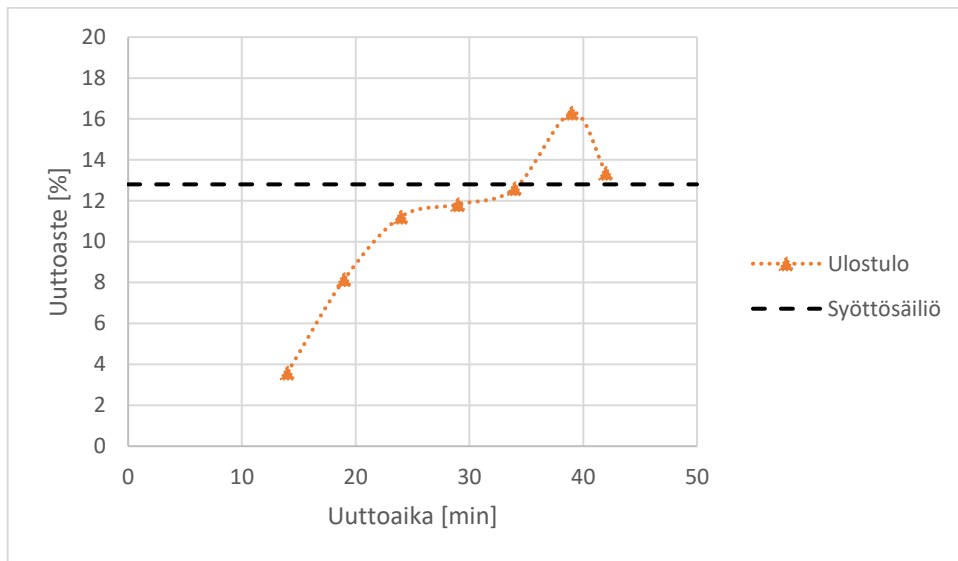
Näyte	Näytteenottoaika [min]	Karotenoidien pitoisuus [mg/L]	Uuttoaaste [%]	D90-partikkelikoko [mm]
Syöttösäiliön keskiarvo	5–35	2,4	12,8	1,3
Ulostulo #1	14	0,7	3,6	1,0
Ulostulo #2	19	1,5	8,2	1,4
Ulostulo #3	24	2,1	11,2	1,4
Ulostulo #4	29	2,2	11,8	1,2
Ulostulo #5	34	2,3	12,6	1,4
Ulostulo #6	39	3,0	16,3	1,4
Ulostulo #7	42	2,5	13,4	1,6

Taulukon XXXII D90-partikkelikokojen arvot eri näytteille on esitetty kuvassa 51. Tuloksista nähdään ensinnäkin, että alkuhajotuksen tehostaminen pienensi D90-partikkelikokoa merkittävästi. Viidennessä pilot-mittakaavan kokeessa D90-partikkelikoko oli 1,3 mm, kun taas aiemmin esimerkiksi kolmannessa pilot-mittakaavan kokeessa syöttösäiliön keskimääräinen D90-partikkelikoko oli 2,3 mm (taulukko XXX). Ulostulosta otetuista näytteistä jo 19 minuutin kohdalla otetussa näytteessä D90-partikkelikoko oli samaa luokkaa syöttösäiliön keskiarvon kanssa. Tämän jälkeen ulostulosta mitattujen näytteiden partikkelikoko pysyi lähestulkoon samana kokeen loppuun asti. Tämä oli odotettu tulos, sillä kiintoaineita havaittiin ulostulossa selkeästi jo ennen viipymääjän täyttymistä kokeen alussa. Viimeisenä kerätyssä näytteessä 42 minuutin kohdalla D90-partikkelikoko oli hieman korkeampi kuin aiemmissa näytteissä, jolloin todennäköisesti moduulin sisälle jääneitä yksittäisiä isompia partikkeleita alkoi purkaantua ulostulosta. Ero on kuitenkin varsin pieni, jolloin se saattoi myös johtua näytteiden välisestä satunnaisesta hajonnasta.



Kuva 51. Viidennessä pilot-mittakaavan kokeessa ulostulon ja syöttösäiliön näytteistä määritetyt D90-partikkelikoot.

Taulukon XXXII uuttoaosteiden arvot syöttösäiliön keskiarvon ja moduulin ulostulon välillä on esitetty kuvassa 52. Tuloksista nähdään, että karotenoidien pitoisuus ulostulossa oli korkeampi kuin syöttösäiliön keskiarvo vasta 39 minuutin kohdalla otetussa näytteessä. Tämän jälkeen karotenoidien pitoisuus laski viimeisessä näytteessä, jonka lisäksi karotenoidien pitoisuus ei tasaantunut selkeästi kokeen aikana. Tämän takia tuloksista ei saada yksiselitteisesti määritettyä uuton tehokkuutta. Tästäkin huolimatta taulukon XXXII tuloksista sekä kuvasta 52 nähdään, että uuton tehokkuus viidennessä pilot-mittakaavan kokeessa oli selkeästi heikompi verrattuna kolmanteen ja neljänteen pilot-mittakaavan kokeeseen.



Kuva 52. Uuton tehokkuus viidennessä pilot-mittakaavan kokeessa ulostulon ja syöttösäiliön näytteistä määritettyjen karotenoidien uuttoasteiden arvojen perusteella.

Viidennen pilot-mittakaavan lopputuloksista voitiin täten päätellä, että moduulin sisäisen paineen lisääminen, loivempi spiraali sekä pienempi partikkelikoko paransivat huomattavasti kiintoaineiden ulostuloa moduulista. Kiintoaineita ei akkumuloitunut spiraalin ympärille näiden tekijöiden johdosta. Koska näitä kaikkia muuttujia testattiin samalla kertaa, niin johtopäätöksiä ei voitu suoraan tehdä siitä, että mikä näistä muutoksista vaikutti eniten kiintoaineiden tehokkaampaan ulostuloon. Huono puoli kiintoaineiden poistumisessa oli se, että uuton tehokkuus kärsi tämän seurauksena. Mahdollisesti pienempi uuton tehokkuus johtui pienemmästä kiintoaineen viipymääjasta moduulin sisällä. Mahdollista oli myös, että paineen nostaminen johti uuttotehokkuuden laskemiseen. Lähtökohtaisesti paineen pitäisi kuitenkin lisätä ultraäänen lähtötehoa (Raso et al., 1999), jonka puolestaan pitäisi lisätä uuton tehokkuutta.

### 7.3.6 Kuudes pilot-mittakaavan koe

Kuudennessa pilot-mittakaavan kokeessa tutkittiin viidennen pilot-mittakaavan mukaisesti tehostetun alkuhajotuksen ja loivemman spiraalin vaikutuksia kiintoaineiden ulostuloon. Moduulin sisäisen paineen nostaminen jätettiin kuitenkin pois kuudennessa pilot-mittakaavan kokeesta, sillä tarkoituksena oli tutkia pelkän alkuhajotuksen ja spiraalin vaikutuksia kiintoaineiden ulostuloon. Koejärjestelyt olivat täten muutoin samat, kuin viidennessä pilot-

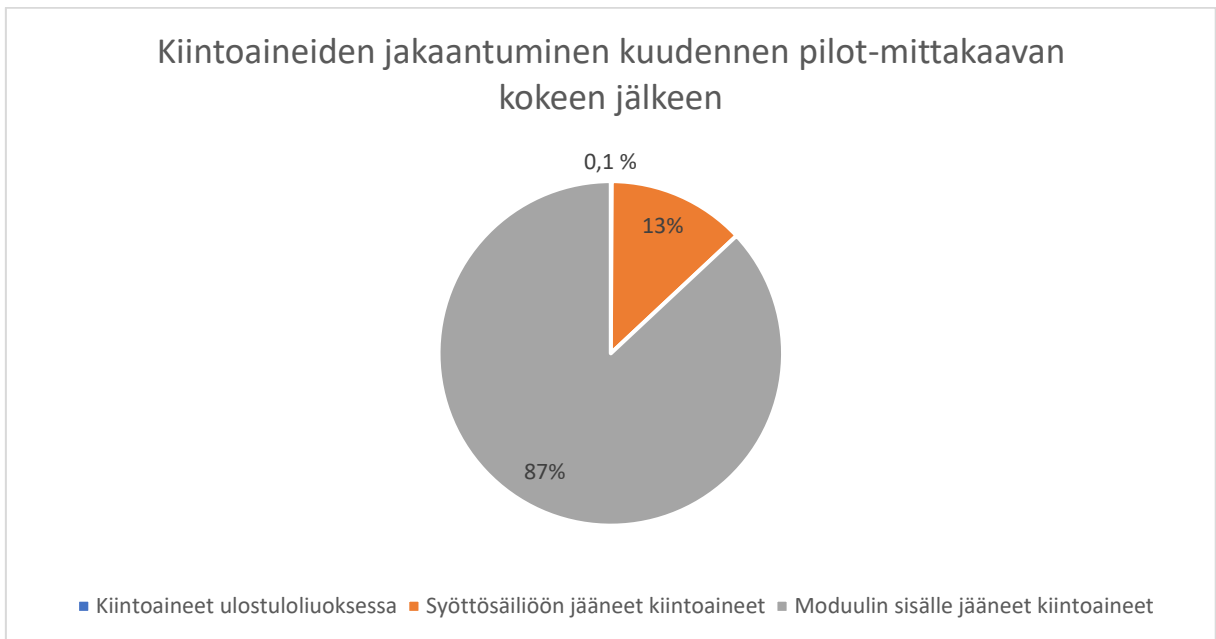
mittakaavan kokeessa, lukuun ottamatta ulostulon rakennetta ja siitä koitunutta paineen lisäystä. Kuudennessa pilot-mittakaavan kokeessa ulostulona käytettiin samaa rakennetta, kuin neljännessä pilot-mittakaavan kokeessa. Ulostulo koostui pohjakartion jatkokappaleesta (kuva 44 A)) sekä siihen kiinnitetystä ylivuotoletusta (kuva 44 B)). Tällöin ulostulovirta oli mahdollista pitää tasaisena, mutta moduulin sisälle ei muodostunut painetta.

Ulostulon väriä ja kiintoaineiden ulostuloa seurattiin kokeen alussa. Väri alkoi muuttua 10 minuttin jälkeen, mutta kiintoaineita ei havaittu ulostulossa missään kohtaa koetta. Kokeen lopullinen kesto oli noin 43 minuuttia. Kokeen jälkeen 12-kierroksen spiraali ja ultraäänisauva poistettiin moduulin sisältä (kuva 53). Kiintoaineita oli jäänyt tasainen kerros spiraalin jokaiselle kiertelle, mutta yksittäisiä selkeitä kasaumia ei havaittu. Tämän perusteella näytti siltä, että pienemmän kiintoaineiden partikkelikoon vaikutuksesta kiintoainepartikkelit eivät muodostaneet kasaumia moduulin sisällä, mutta ilman moduulin sisäistä painetta kiintoaineet eivät liikkuneet moduulin sisällä tehokkaasti.



Kuva 53. 12-kierteinen spiraali ja ultraäänisauva poistettuna moduulin sisältä kuudennessä pilot-mittakaavan kokeen jälkeen.

Kokeen jälkeen kiintoaineet kerättiin talteen ulostulosta, moduulin sisältä sekä syöttösäiliöstä. Kiintoaineet punnittiin ja niistä määritettiin jakauma kokeen jälkeisen sijainnin perusteella. Kiintoaineiden jakauma on esitetty kuvassa 54. Jakaumasta nähdään, että peräti 87 % kaikista kiintoaineista jäi moduulin sisälle ja ainoastaan 0,1 % kiintoaineista saatiin ulos moduulista. Nämä tulokset olivat varsin odotettavia kokeen aikana tehdyn havainnoinnin perusteella sekä kuvan 53 perusteella, jossa näkyy spiraalin ja ultraäänisauvan ympärille jääneet kiintoaineet kokeen jälkeen.



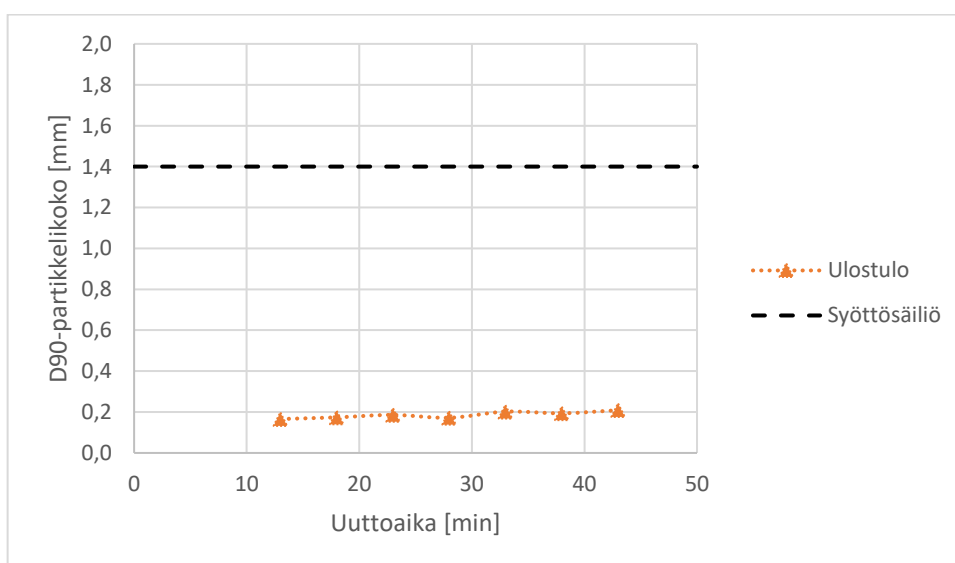
Kuva 54. Kuudennen pilot-mittakaavan kokeen jälkeen punnittujen kiintoaineiden jakauma.

Kuudennen pilot-mittakaavan kokeen näytteistä määritetyt tulokset on esitetty taulukossa XXXIII. Syöttösäiliöstä kerättiin näytteitä kymmenen minuutin välein ja moduulin ulostulosta kerättiin näytteitä viiden minuutin välein kokeen aikana. Ensimmäinen näyte syöttösäiliöstä otettiin 5 minuutin jälkeen ja ensimmäinen näyte ulostulosta otettiin 13 minuutin jälkeen. Näytteistä määritettiin karotenoidien pitoisuudet sekä karotenoidien uuttoaasteiden arvot yhtälön 8 mukaisesti. Samoista näytteistä määritettiin myös D90-partikkelikoot. Syöttösäiliöstä määritettiin yksi keskiarvo kaikkien syöttösäiliöstä kerättyjen näytteiden kesken, jolloin saatiin vertailuun karotenoidien pitoisuuksien ja D90-partikkelikoon yleistaso moduulin sisääntulossa sekä karotenoidien pitoisuudet ja D90-partikkelikoot eri ajanhetkillä moduulin ulostulossa.

Taulukko XXXIII. Karotenoidien pitoisuudet, karotenoidien uuttoaasteet sekä D90-partikkelikoot kuudennessa pilot-mittakaavan kokeessa.

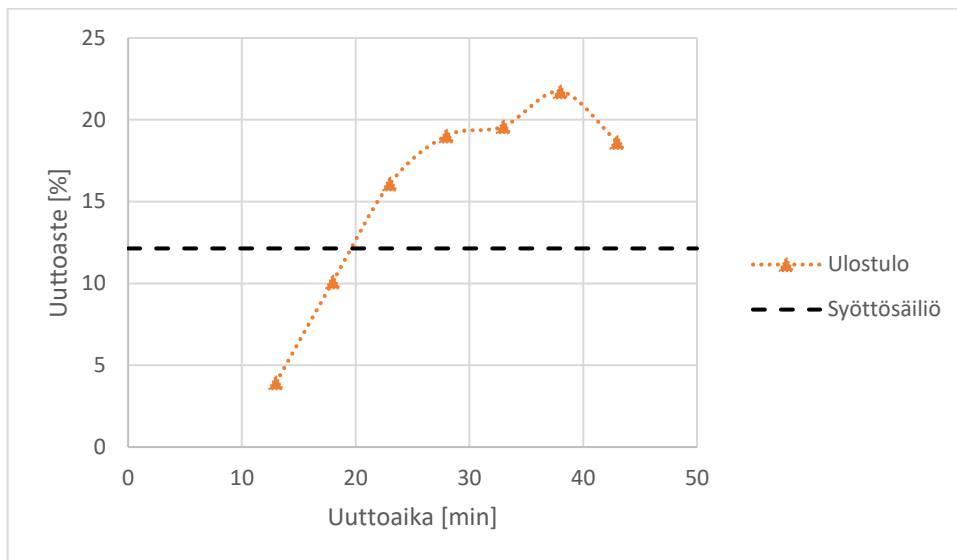
Näyte	Näytteenottoaika [min]	Karotenoidien pitoisuus [mg/L]	Uuttoaaste [%]	D90-partikkelikoko [mm]
Syöttösäiliön keskiarvo	5–35	2,3	12,1	1,4
Ulostulo #1	13	0,7	3,9	0,2
Ulostulo #2	18	1,9	10,1	0,2
Ulostulo #3	23	3,0	16,1	0,2
Ulostulo #4	28	3,5	19,0	0,2
Ulostulo #5	33	3,6	19,6	0,2
Ulostulo #6	38	4,0	21,7	0,2
Ulostulo #7	43	3,5	18,6	0,2

Taulukon XXXIII D90-partikkelikokojen arvot eri näytteille on esitetty kuvassa 55. Tuloksista nähdään, että tehostetun alkuhajotuksen seurauksena syöttösäiliön keskimääräinen D90-partikkelikoko oli jälleen suhteellisen pieni. Tähän verrattuna kuitenkin ulostulosta mitatut D90-partikkelikoot olivat mitättömän pieniä, eivätkä ne kasvaneet missään kohtaa kokeen aikana. Tämä oli varsin odotettavaa, sillä kokeen aikana ulostulossa ei havaittu selkeästi kiintoainepartikkeleita, jonka lisäksi kuvan 53 perusteella kiintoaineet jäivät moduulin sisälle ultraäänisauvan ja spiraalin ympärille.



Kuva 55. Kuudennessa pilot-mittakaavan kokeessa ulostulon ja syöttösäiliön näytteistä määritetyt D90-partikkelikoot.

Taulukon XXXIII uuttoaasteiden arvot syöttösäiliön keskiarvon ja moduulin ulostulon välillä on esitetty kuvassa 56. Tuloksista nähdään, että karotenoidien pitoisuus oli noin 20 minuutin jälkeen korkeampi ulostulossa, kuin syöttösäiliössä. Ulostulossa pitoisuus alkoi tasaantua noin 28 minuutista eteenpäin, joskin pientä heittelyä tapahtui vielä kokeen loppua kohden mennessä. Uuttoaste ulostulossa oli kokeen lopussa noin 19 % ja syöttösäiliössä uuttoaaste 12,1 %. Tämän perusteella uutun tehokkuus moduulissa kasvoi lähes 7 prosenttiyksikköä ja  $c(\text{ulostulo})/c(\text{syöttösäiliö})=1,57$ .



Kuva 56. Uuton tehokkuus kuudennessa pilot-mittakaavan kokeessa ulostulon ja syöttösäiliön näytteistä määritettyjen karotenoidien uuttoaasteiden arvojen perusteella.

Kuudennen pilot-mittakaavan kokeen lopputuloksista voitiin täten päätellä, että viidennen pilot-mittakaavan kokeen tehokas kiintoaineiden ulostulo johtui pääasiassa suuremmasta paineesta moduulin sisällä, eikä niinkään tehostetusta hajotuksesta tai loivemmasta spiraalista moduulin sisällä. Todennäköisesti kiintoaineiden liike moduulin sisällä oli voimakkainta pumpun luomien pulssien aikana, jolloin paine oli korkeimmillaan ja moduulin sisälle syntyi voimakas sysäys, joka liikutti kiintoaineita. Kuudennen pilot-mittakaavan kokeesta voitiin myös päätellä, että kiintoaineiden jäädessä moduulin sisälle uuttoaaste tehostui, koska kiintoaineiden viipymäaika moduulin sisällä kasvoi. Prosessin kannalta optimaalisinta olisikin tämän perusteella antaa kiintoaineiden aluksi kerääntyä moduulin sisälle, jonka jälkeen painetta kasvattamalla kiintoaineet alkaisivat virrata ulos moduulista. Tuolloin tehostettaisiin sekä uuttoa että kiintoaineiden ulostuloa kahdessa eri vaiheessa.



### 7.3.7 Seitsemäs pilot-mittakaavan koe

Seitsemännessä pilot-mittakaavan kokeessa prosessin ajotapaa muutettiin siten, että uutto koostui kahdesta päävaiheesta. Tarkoituksena oli yhdistää viidennen ja kuudennen pilot-mittakaavan kokeiden parhaat ominaisuudet, jotta sekä kiintoaineiden ulostulo että uutto olisi tehokasta. Moduulin ulostulon rakennetta muutettiin seitsemännessä pilot-mittakaavan kokeessa. Moduulin pohjakartion alapuolelle kiinnitettiin kartion jatkokappale sekä sen alapuolelle paineilmalla toiminut AKO VMC 25-letkuventtiili, jotka on esitetty kuvassa 57 A). Ulostulovirta ohjattiin letkuventtiilin jälkeen letkuun, joka kulki moduulin yläosan korkeudelle siten, että ulostulo toimi ylivuodolla ja nestepinta pysyi moduulin yläpään tasalla letkuventtiilin ollessa auki (kuva 57 B)).

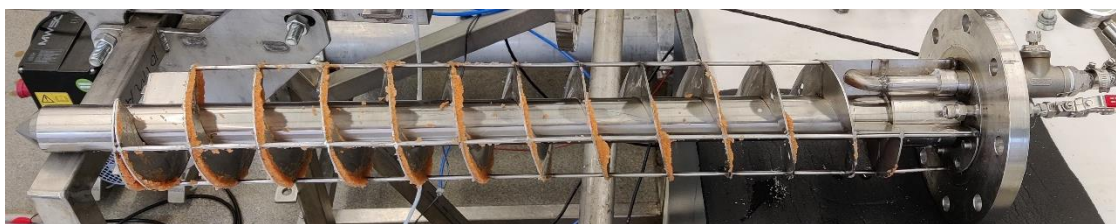
Seitsemännessä pilot-mittakaavan kokeessa kokeen kestoa pidennettiin noin 75 minuuttiin käyttämällä syöttösäiliötä 2. Tarkoituksena oli kokeen alussa, noin 45 minuutin ajan, pitää letkuventtiili auki ja antaa kiintoaineiden kasaantua moduulin sisälle. Samalla ultraääntä käytettiin, jolloin uutto tehostui. Tämän jälkeen ultraääni laitettiin pois päältä ja letkuventtiili suljettiin käyttäen paineilmaa, jolloin paine moduulissa kasvoi ja kiintoaineiden poisto moduulista tehostui. Seitsemännessä pilot-mittakaavan kokeen mukaisesta uuttolaitteistosta sekä siinä käytettyä ajotapaa hyödyntävästä uuttoprosessista tehtiin myös keksintöilmoitus ja patenttihakemus.

Moduulin ulostulo ohjattiin täryseulalle (kuva 15 A)), jossa suoritettiin prosessin ensimmäinen kiintoaine-neste-erotus suoraan moduulin jälkeen. Kokeen jälkeen täryseulalta kerätyt kiintoaineet syötettiin ruuvipuristimelle (kuva 16 A)), jossa suoritettiin prosessin jälkimmäinen kiintoaine-neste-erotus manuaalisesti varsinaisen kokeen jälkeen.



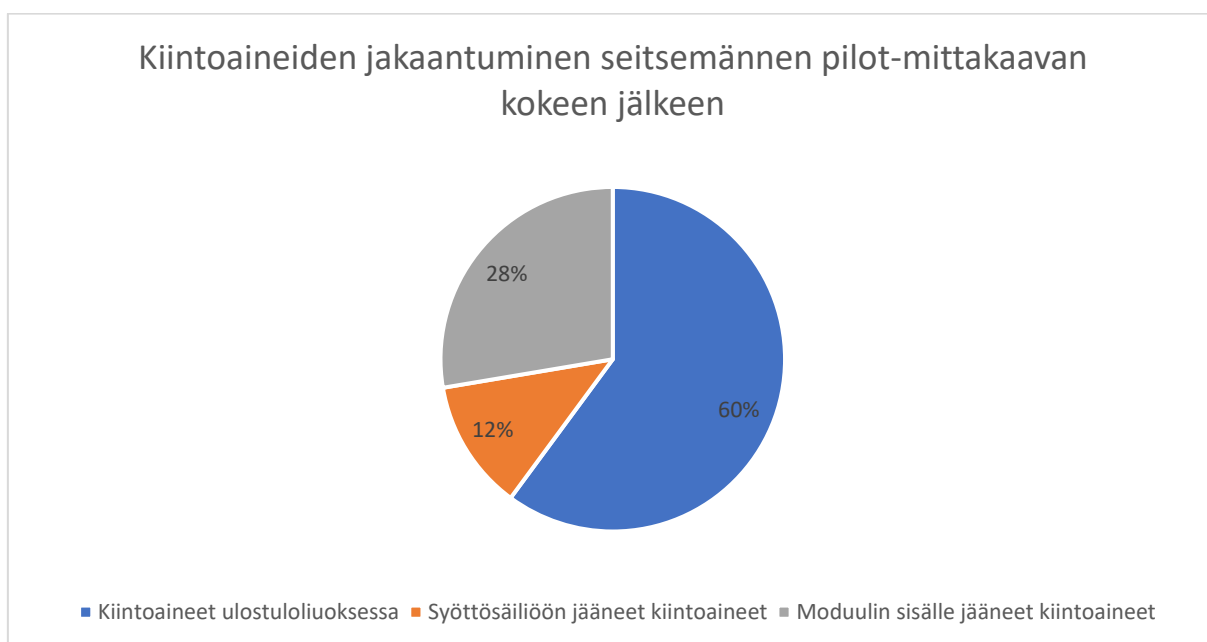
Kuva 57. Seitsemännessä pilot-mittakaavan kokeessa käytetty laitteisto. A) Moduulin alakartioon kiinnitetty kartion jatke sekä AKO VMC 25-letkuventtiili. B) Ulostulovirta ohjattiin ulos moduulin alapuolella olleen kartion jatkeen ja AKO VMC 25-letkuventtiilin kautta letkuun, joka kulki moduulin yläpinnan korkeudelle ja toimi täten ylivuodolla letkuventtiilin ollessa auki.

Ulostulon väriä ja kiintoaineiden ulostuloa seurattiin kokeen alussa. Väri alkoi muuttua 11 minuttin jälkeen. Ensimmäiset kiintoaineet havaittiin ulostulossa 46 minuttin kohdalla. Tämä oli juuri ennen ultraäänien ja letkuventtiilin sulkemista, jotka tehtiin 47 minuttin kohdalla. Letkuventtiilin sulkupaineeksi asetettiin noin 4,2 bar, sillä AKO VMC 25-letkuventtiilillä tehtyjen testausten perusteella venttiilin sulkupaineen tuli olla noin 1,5 bar enemmän, kuin Larox PVE 50 A6-202LUK-letkuventtiilin (kuva 48 A)) sulkupaine saadakseen moduulin sisäinen paine samalle tasolle. Letkuventtiilin sulkemisen jälkeen ulostulosta alkoi tulla huomattavasti kiintoaineita. Moduulin syötön paineen mitattu maksimi oli 3,7 bar(g) ja mitattu minimi oli 2,1 bar(g) letkuventtiilin sulkemisen jälkeen. Kokeen lopullinen kesto oli noin 80 minuuttia. Kokeen jälkeen 12-kierroksen spiraali ja ultraäänisauva poistettiin moduulin sisältä (kuva 58). Kiintoaineita oli jäänyt pieniä määriä spiraalin ympärille, mutta yksittäisiä selkeitä kasaumia ei havaittu. Tämän perusteella näytti siltä, että letkuventtiilin ollessa kiinni kiintoaineet poistuivat moduulista tehokkaasti, aivan kuten oli odotettavissakin.



Kuva 58. 12-kierteinen spiraali ja ultraäänisauva poistettuna moduulin sisältä seitsemännen pilot-mittakaavan kokeen jälkeen.

Kokeen jälkeen kiintoaineet kerättiin talteen ulostuloon jälkeen täryseulalta sekä moduulin sisältä ja syöttösäiliöstä. Kiintoaineet punnittiin ja niistä määritettiin jakauma kokeen jälkeisen sijainnin perusteella. Kiintoaineiden jakauma on esitetty kuvassa 59. Jakaumasta nähdään, että 60 % kaikista kiintoaineista saatiin talteen täryseulalta ulostulon jälkeen. Moduulin sisälle jäi melkein 30 % kiintoaineista, mutta tästäkin huolimatta kiintoaineiden ulostulo seitsemännessä pilot-mittakaavan kokeessa oli selkeästi tehokkaampaa kuin missään aiemmassa kokeessa.



Kuva 59. Seitsemännen pilot-mittakaavan kokeen jälkeen punnittujen kiintoaineiden jakauma.

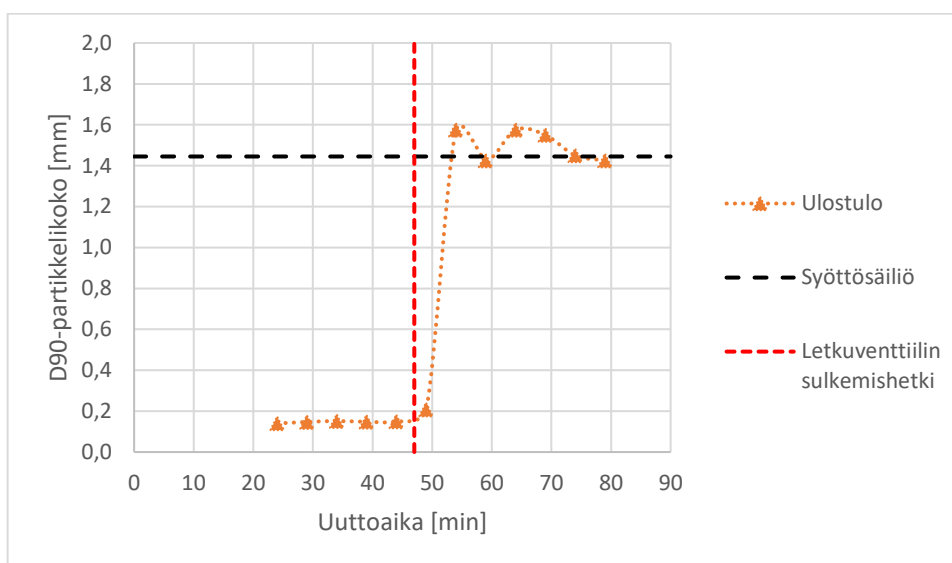
Seitsemännen pilot-mittakaavan kokeen näytteistä määritetyt tulokset on esitetty taulukossa XXXIV. Syöttösäiliöstä kerättiin näytteitä 15 minuutin välein ja moduulin ulostulosta kerättiin näytteitä viiden minuutin välein kokeen aikana. Ensimmäinen näyte syöttösäiliöstä otettiin 5 minuutin jälkeen ja ensimmäinen näyte ulostulosta otettiin 14 minuutin jälkeen. Lisäksi

ruuvipuristimen suodoksesta kerättiin kaksi näytettä kiintoaineiden puristuksen aikana. Ensimmäinen suodosnäyte kerättiin heti puristuksen alussa ja toinen suodosnäyte kerättiin juuri ennen puristuksen lopetusta. Näytteistä määritettiin karotenoidien pitoisuudet sekä karotenoidien uuttoasteiden arvot yhtälön 8 mukaisesti. Samoista näytteistä määritettiin myös D90-partikkelikoot. Ulostulosta 14 minuutin kohdalta otetusta näytteestä ei voitu määrittää partikkelikokoa, sillä se ei sisältänyt tarpeeksi kiintoainepartikkeleita analysoitavaksi. Syöttösäiliöstä määritettiin yksi keskiarvo kaikkien syöttösäiliöstä kerättyjen näytteiden kesken, jolloin saatiin vertailuun karotenoidien pitoisuuksien ja D90-partikkelikoon yleistaso moduulin sisääntulossa sekä karotenoidien pitoisuudet ja D90-partikkelikoot eri ajanhetkillä moduulin ulostulossa.

Taulukko XXXIV. Karotenoidien pitoisuudet, karotenoidien uuttoasteet sekä D90-partikkelikoot seitsemännessä pilot-mittakaavan kokeessa.

Näyte	Näytteenottoaika [min]	Karotenoidien pitoisuus [mg/L]	Uuttoaste [%]	D90-partikkelikoko [mm]
Syöttösäiliön keskiarvo	5–65	2,7	14,5	1,4
Ulostulo #1	14	0,8	4,4	-
Ulostulo #2	19	2,4	12,7	0,1
Ulostulo #3	24	4,2	22,4	0,1
Ulostulo #4	29	4,6	25,0	0,2
Ulostulo #5	34	5,4	29,3	0,1
Ulostulo #6	39	4,7	25,3	0,2
Ulostulo #7	44	3,7	20,2	0,2
Ulostulo #8	49	3,7	19,8	1,6
Ulostulo #9	54	3,7	19,7	1,4
Ulostulo #10	59	4,4	23,5	1,6
Ulostulo #11	64	3,5	18,7	1,6
Ulostulo #12	69	2,7	14,3	1,5
Ulostulo #13	74	3,3	17,8	1,4
Ulostulo #14	79	2,7	14,7	1,6
Ruuvipuristimen suodos #1	80→	6,2	33,4	0,5
Ruuvipuristimen suodos #2	80→	7,6	40,7	0,7

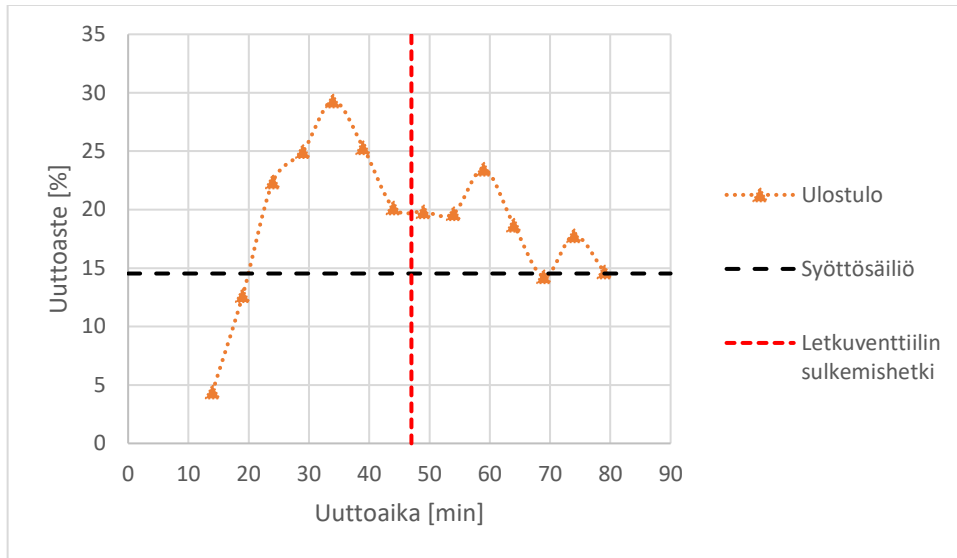
Taulukon XXXIV D90-partikkelikokojen arvot eri näytteille on esitetty kuvassa 60. Tuloksista nähdään, että kokeen alussa ulostulossa ei juurikaan ollut kiintoainepartikkeleita ja tämän seurauksena myös D90-partikkelikoko oli erittäin pieni. Ensimmäiset kiintoainepartikkelit havaittiin ulostulossa 46 minuutin kohdalla ja heti tämän jälkeen letkuventtiili suljettiin 47 minuutin kohdalla. Näiden seurauksena D90-partikkelikoko kasvoi välittömästi samalle tasolle ulostulossa, kuin syöttösäiliössä. D90-partikkelikoko ulostulossa pysyi syöttösäiliön tasolla myös kokeen loppuun asti.



Kuva 60. Seitsemännessä pilot-mittakaavan kokeessa ulostulon ja syöttösäiliön näytteistä määritetyt D90-partikkelikoot.

Taulukon XXXIV uuttoasteiden arvot syöttösäiliön keskiarvon ja moduulin ulostulon välillä on esitetty kuvassa 61. Tuloksista nähdään, että karotenoidien pitoisuus saavutti maksimiarvonsa 34 minuutin kohdalla, jonka jälkeen pitoisuus alkoi laskea jo ennen ultraäänen ja letkuventtiilin sulkemista. Maksimiarvo uuttoasteelle oli 29,3 % ja syöttösäiliön keskiarvo oli 14,5 %, jolloin uuton tehokkuus kasvoi ultraäänimoduulissa parhaimmillaan jopa 14,8 prosenttiyksikköä ja  $c(\text{ulostulo})/c(\text{syöttösäiliö})=2,02$ . Karotenoidien konsentraatio kuitenkin vaihteli jatkuvasti uuttovaiheen aikana, jolloin uuton tehokkuus kasvoi todellisuudessa noin 5–10 prosenttiyksikköä ultraäänen vaikutuksesta. Letkuventtiilin ja ultraäänen sulkemisen jälkeen karotenoidien pitoisuus ulostulossa väheni, mikä oli odotettavissa kiintoaineiden poistovaiheessa. Parhaimmillaan karotenoidien konsentraatio poistovaiheen aikana oli 59 minuutin kohdalla, jolloin se oli 23,5 %. Tämä tarkoittaisi, että uuton tehokkuuden kasvun maksimi kiintoaineiden poistovaiheen aikana oli 9 prosenttiyksikköä. Tässäkin tapauksessa

karotenoidien konsentraatio kuitenkin vaihteli jatkuvasti, jolloin todellinen ultraäänen vaikutus uuton tehokkuuden kasvuun oli noin 1–5 prosenttiyksikköä. Suodosnäytteiden tapauksessa uuttoaite oli parhaimmillaan 40,7 %, jolloin uuton tehokkuus kasvoi syöttösäiliöön verrattuna jopa 26,2 prosenttiyksikköä ja  $c(\text{suodos})/c(\text{syöttösäiliö})=2,81$ .



Kuva 61. Uuton tehokkuus seitsemännessä pilot-mittakaavan kokeessa ulostulon ja syöttösäiliön näytteistä määritettyjen karotenoidien uuttoaiteiden arvojen perusteella.

Seitsemännen pilot-mittakaavan kokeen lopputuloksista voitiin päätellä, että uuttoaite oli mahdollista suorittaa kahdessa vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa kiintoaineiden annettiin kasaantua ultraäänimoduulin sisälle, jolloin uuttoaite oli tehokkaimmillaan kiintoaineiden viipymääjan kasvaessa moduulin sisällä. Toisessa vaiheessa moduulin sisäistä painetta kasvatettiin, jolloin kiintoaineita alkoi poistua moduulin sisältä pumpun luomien pulssien painesykäyksien vaikutuksesta. Tällä prosessin ajotavalla saatiin luotua kompromissi kahden eri prosessilta tavoitellun ominaisuuden osalta, jolloin oli mahdollista tehostaa sekä uuttoaite että kiintoaineiden ulostuloa eri vaiheissa.

### 7.3.8 Kahdeksas pilot-mittakaavan koe

Kahdeksannessa pilot-mittakaavan kokeessa tarkoituksena oli tehostaa ultraäänen käyttöä kaksivaiheisessa uutossa. Moduulin ulostulon rakenne oli sama kuin seitsemännessä pilot-mittakaavan kokeessa (kuva 57 A), jossa käytettiin moduulin pohjassa kartion jatkokappaletta ja AKO VMC 25-letkuventtiiliä. Myös kahdeksannessa pilot-mittakaavan kokeessa

ulostulovirta ohjattiin letkuventtiilin jälkeen letkuun, joka kulki moduulin yläosan korkeudelle siten, että ulostulo toimi ylivuodolla suhteessa moduulin sisällä olleeseen pinnan korkeuteen letkuventtiilin ollessa auki (kuva 57 B)). Moduulin ulostulo ohjattiin täryseulalle, jossa suoritettiin prosessin ensimmäinen kiintoaine-neste-erotus suoraan moduulin jälkeen. Kokeen jälkeen täryseulalta kerätyt kiintoaineet syötettiin ruuvipuristimelle, jossa suoritettiin prosessin jälkimmäinen kiintoaine-neste-erotus manuaalisesti varsinaisen kokeen jälkeen.

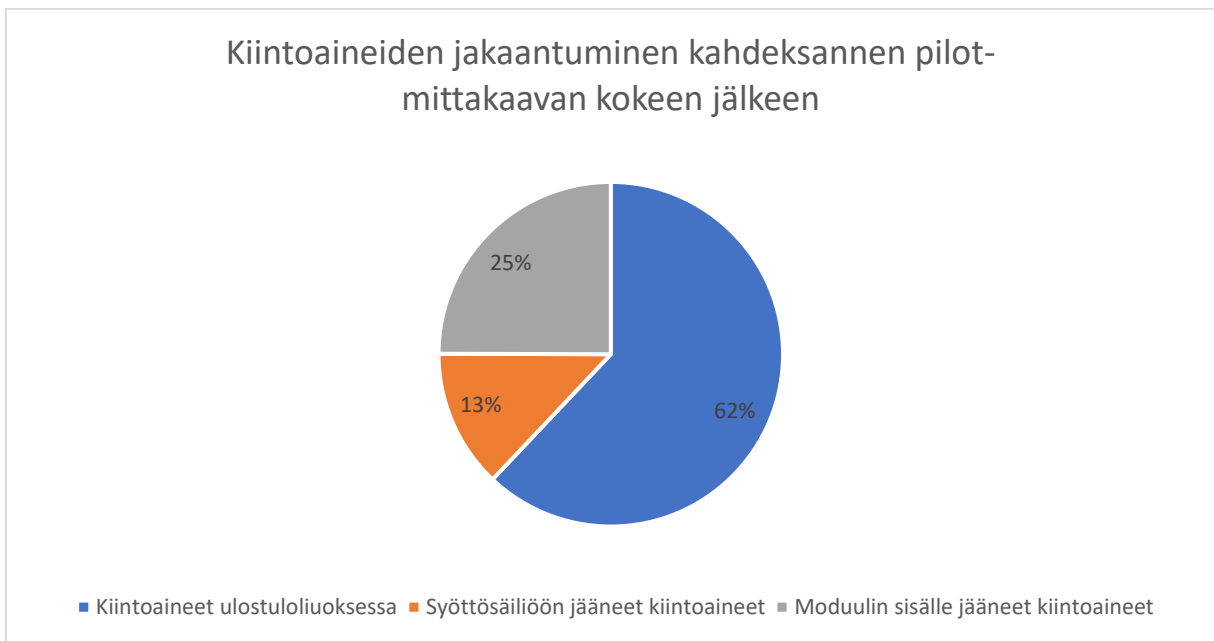
Kahdeksannessa pilot-mittakaavan kokeessa kokeen kesto oli seitsemännen pilot-mittakaavan kokeen tapaan noin 75 minuuttia. Tarkoituksena oli kokeen alussa, noin 45 minuutin ajan, pitää letkuventtiili auki ja antaa kiintoaineiden kasaantua moduulin sisälle. Tämän jälkeen letkuventtiili suljettiin käyttäen paineilmaa, jolloin oletettavasti letkuventtiilin läpi alkoi tulla selkeästi enemmän kiintoaineita moduulin sisäisen paineen kasvaessa. Kokeen aikana käytettiin ultraääntä letkuventtiilin ollessa auki sekä letkuventtiilin ollessa kiinni. Ultraääntä ei voitu pitää päällä koko kokeen ajan, sillä ultraäänisauva saattoi alkaa ylikuumentua ollessaan yli 45 minuuttia yhtäjaksoisesti käytössä. Tämän takia ultraääntä käytettiin pulssitettuna 2 minuutin sykleissä, joissa se oli päällä yhden minuutin ja sen jälkeen pois päältä yhden minuutin ajan.

Ulostulon väriä ja kiintoaineiden ulostuloa seurattiin kokeen alussa. Väri alkoi muuttua 11 minuutin jälkeen. Ensimmäiset kiintoaineet havaittiin ulostulossa 18 minuutin kohdalla. Tämä oli selkeästi ennen letkuventtiilin sulkemista, joka tehtiin 45 minuutin kohdalla. Letkuventtiilin sulkupaineeksi asetettiin noin 4,1 bar. Letkuventtiilin sulkemisen jälkeen ulostulosta alkoi tulla huomattavasti kiintoaineita. Moduulin syötön paineen mitattu maksimi oli 3,6 bar(g) ja mitattu minimi oli 2,3 bar(g) letkuventtiilin sulkemisen jälkeen. Kokeen lopullinen kesto oli noin 76 minuuttia. Kokeen jälkeen 12-kierroksen spiraali ja ultraäänisauva poistettiin moduulin sisältä (kuva 62). Kiintoaineita oli jäänyt pieniä määriä spiraalin ympärille, mutta yksittäisiä selkeitä kasaumia ei havaittu. Tämän perusteella näytti siltä, että letkuventtiilin ollessa kiinni kiintoaineet poistuivat moduulista tehokkaasti, aivan kuten oli odotettavissakin.



Kuva 62. 12-kierteinen spiraali ja ultraäänisauva poistettuna moduulin sisältä kahdeksannen pilot-mittakaavan kokeen jälkeen.

Kokeen jälkeen kiintoaineet kerättiin talteen ulostuloon jälkeen täryseulalta sekä moduulin sisältä ja syöttösäiliöstä. Kiintoaineet punnittiin ja niistä määritettiin jakauma kokeen jälkeisen sijainnin perusteella. Kiintoaineiden jakauma on esitetty kuvassa 63. Jakaumasta nähdään, että yli 60 % kaikista kiintoaineista saatiin talteen täryseulalta ulostulon jälkeen. Moduulin sisälle jäi noin yksi neljäsosa kiintoaineista, mutta tästäkin huolimatta kiintoaineiden ulostulo kahdeksansessa pilot-mittakaavan kokeessa oli erittäin tehokasta, aivan kuten seitsemännessäkin pilot-mittakaavan kokeessa.



Kuva 63. Kahdeksannen pilot-mittakaavan kokeen jälkeen punnittujen kiintoaineiden jakauma.

Kahdeksannen pilot-mittakaavan kokeen näytteistä määritetyt tulokset on esitetty taulukossa XXXV. Syöttösäiliöstä kerättiin näytteitä 15 minuutin välein ja moduulin ulostulosta kerättiin näytteitä viiden minuutin välein kokeen aikana. Ensimmäinen näyte syöttösäiliöstä otettiin 5 minuutin jälkeen ja ensimmäinen näyte ulostulosta otettiin 13 minuutin jälkeen. Ulostulosta otettiin vielä yksi ylimääräinen näyte 76 minuutin kohdalla juuri ennen kokeen päättymistä, vaikka 5 minuuttia ei ollut vielä kerennyt kuluä edellisestä näytteen keräämisestä. Lisäksi ruuvipuristimen suodoksesta kerättiin kaksi näytettä kiintoaineiden puristuksen aikana. Ensimmäinen suodosnäyte kerättiin heti puristuksen alussa ja toinen suodosnäyte kerättiin juuri ennen puristuksen lopetusta. Näytteistä määritettiin karotenoidien pitoisuudet sekä karotenoidien uuttoaosteiden arvot yhtälön 8 mukaisesti. Samoista näytteistä määritettiin myös D90-partikkelikoot. Ulostulosta 23, 33 ja 38 minuutin kohdalta otetuista näytteistä



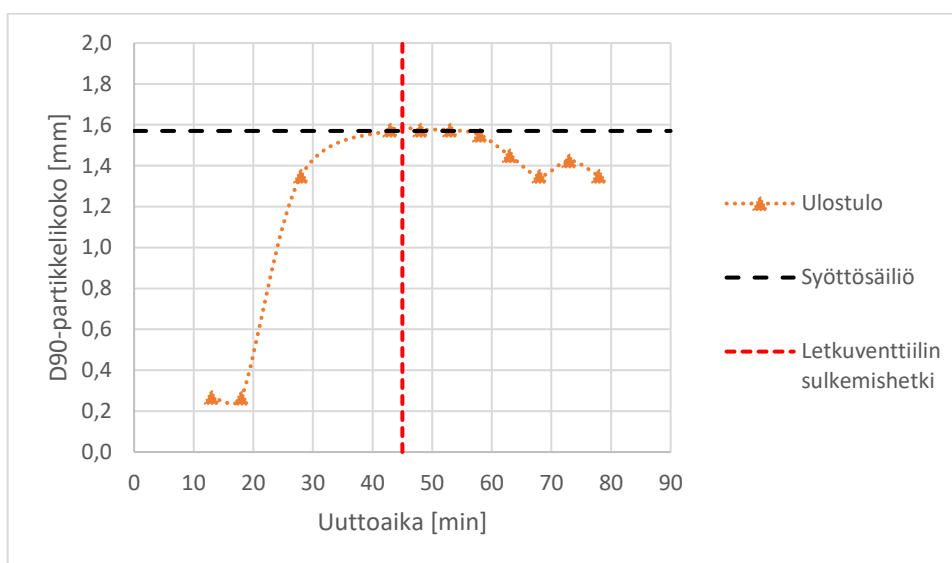
partikkelikokoanalyysi antoi virheellisen tuloksen, jonka takia ne on jätetty tyhjäksi taulukossa XXXV. Syöttösäiliistä määritettiin yksi keskiarvo kaikkien syöttösäiliöstä kerättyjen näytteiden kesken, jolloin saatiin vertailuun karotenoidien pitoisuuksien ja D90-partikkelikoon yleistaso moduulin sisääntulossa sekä karotenoidien pitoisuudet ja D90-partikkelikoot eri ajanhetkillä moduulin ulostulossa.

Taulukko XXXV. Karotenoidien pitoisuudet, karotenoidien uuttoasteet sekä D90-partikkelikoot kahdeksannessa pilot-mittakaavan kokeessa.

Näyte	Näytteenottoaika [min]	Karotenoidien pitoisuus [mg/L]	Uuttoaste [%]	D90-partikkelikoko [mm]
Syöttösäiliön keskiarvo	5–65	3,9	20,7	1,6
Ulostulo #1	13	0,8	4,3	0,3
Ulostulo #2	18	2,4	13,1	0,3
Ulostulo #3	23	3,1	16,9	-
Ulostulo #4	28	4,5	24,2	1,4
Ulostulo #5	33	4,2	22,5	-
Ulostulo #6	38	5,5	29,7	-
Ulostulo #7	43	4,9	26,4	1,6
Ulostulo #8	48	5,2	28,1	1,6
Ulostulo #9	53	4,3	23,3	1,6
Ulostulo #10	58	4,8	25,7	1,6
Ulostulo #11	63	4,2	22,6	1,5
Ulostulo #12	68	4,3	22,9	1,4
Ulostulo #13	73	5,1	27,3	1,4
Ulostulo #14	76	4,0	21,7	1,4
Ruuvipuristimen suodos #1	76→	8,4	45,4	0,5
Ruuvipuristimen suodos #2	76→	9,6	51,4	0,6

Taulukon XXXV D90-partikkelikokojen arvot eri näytteille on esitetty kuvassa 64. Tuloksista nähdään, että kokeen alussa ulostulossa ei juurikaan ollut kiintoainepartikkeleita ja tämän seurauksena myös D90-partikkelikoko oli erittäin pieni. Ensimmäiset kiintoainepartikkelit

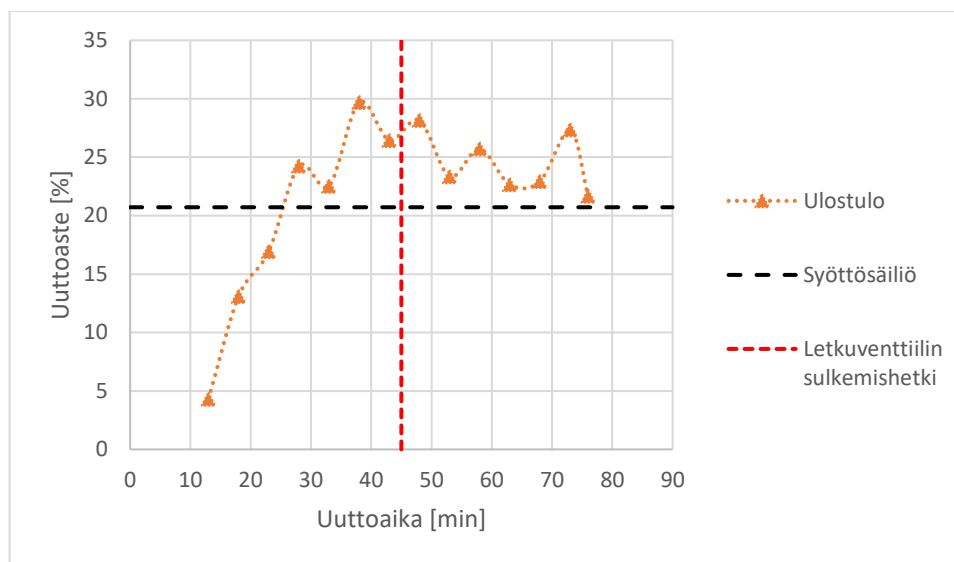
havaittiin ulostulossa 18 minuutin kohdalla, jonka jälkeen myös D90-partikkelikoko alkoi kasvaa. Ulostulossa D90-partikkelikoko saavutti syöttösäiliön tason lopullisesti 43 minuutin kohdalla. Tämän jälkeen letkuventtiili suljettiin ja D90-partikkelikoko pysyi lähestulkoon samana noin 63 minuuttiin asti, jonka jälkeen partikkelikoko pieneni kokeen loppua kohden mennessä. Partikkelikoon pieneneminen johtui todennäköisesti siitä, että letkuventtiili alkoi seuloa pois isompia partikkeleita ulostulossa tai ultraääni pilkkoi partikkeleita pienemmäksi moduulin sisällä.



Kuva 64. Kahdeksannessa pilot-mittakaavan kokeessa ulostulon ja syöttösäiliön näytteistä määritetyt D90-partikkelikoot.

Taulukon XXXV uuttoasteiden arvot syöttösäiliön keskiarvon ja moduulin ulostulon välillä on esitetty kuvassa 65. Tuloksista nähdään, että karotenoidien pitoisuus ulostulossa kasvoi 28 minuuttiin asti, jonka jälkeen pitoisuus heitteli noin 4,0–5,5 mg/L:n välillä kokeen loppuun asti. Erot letkuventtiilin sulkemista ennen sekä sulkemisen jälkeen olivat pieniä verrattuna seitsemänten pilot-mittakaavan kokeeseen. Tämä todennäköisesti johtui ultraäänen pulssituksesta, joka tehosti uuttoa myös letkuventtiilin sulkemisen jälkeen ja täten karotenoidien konsentraatio ei alkanut laskea yhtä voimakkaasti, kuin seitsemännessä pilot-mittakaavan kokeessa. Karotenoidien pitoisuus saavutti maksimiarvonsa 38 minuutin kohdalla, jolloin uuttoaste oli 29,3 %. Syöttösäiliön keskiarvo oli 20,7 %, jolloin uuttoa tehokkuus kasvoi ultraäänimoduulissa parhaimmillaan noin 8,6 prosenttiyksikköä ja  $c(\text{ulostulo})/c(\text{syöttösäiliö})=1,42$ . Letkuventtiilin sulkemisen jälkeen karotenoidien konsentraatio saavutti minimiarvonsa 76 minuutin kohdalla, jolloin uuttoaste oli 21,7 %. Täten

uuton tehokkuus kasvoi heikoimmillaankin 1 prosenttiyksikköä ja  $c(\text{ulostulo})/c(\text{syöttösäiliö})=1,05$ . Suodosnäytteiden tapauksessa uuttoaaste oli parhaimmillaan 51,4 %, jolloin uuton tehokkuus kasvoi syöttösäiliöön verrattuna jopa 30,7 prosenttiyksikköä ja  $c(\text{suodos})/c(\text{syöttösäiliö})=2,48$ .



Kuva 65. Uuton tehokkuus kahdeksansessa pilot-mittakaavan kokeessa ulostulon ja syöttösäiliön näytteistä määritettyjen karotenoidien uuttoaasteiden arvojen perusteella.

Kahdeksannen pilot-mittakaavan kokeen lopputuloksista voitiin päätellä, että uuttoa oli mahdollista tehostaa myös kiintoaineiden poistovaiheen aikana. Ultraäänen pulssituksella karotenoidien konsentraatio ulostulossa heitteli jonkin verran lähestulkoon koko kokeen aikana, mutta keskimääräisesti konsentraatio ei kuitenkaan laskenut yhtä selkeästi, kuin seitsemännessä pilot-mittakaavan kokeessa letkuventtiilin sulkemisen jälkeen. Uuton maksimihiyöty kahdeksannen pilot-mittakaavan kokeen aikana jäi kuitenkin alhaisemmaksi, kun ultraääni ei ollut jatkuvatoimisesti päällä uuttovaiheessa. Uuttoa voisi vielä tehostaa esimerkiksi lisäämällä ultraäänen käyttöaika esimerkiksi siten, että syklin aikana ultraääni on päällä 2–4 minuuttia ja sen jälkeen yhden minuutin pois päältä.

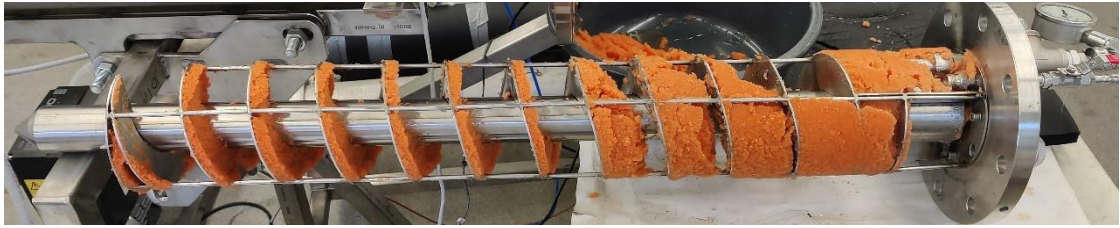
### 7.3.9 Yhdeksäs pilot-mittakaavan koe

Yhdeksännessä pilot-mittakaavan kokeessa testattiin kaksivaiheisen uuton soveltuvuutta korkeammalle kiintoainepitoisuudelle. Moduulin ulostulon rakenne oli sama kuin seitsemännessä ja kahdeksansessa pilot-mittakaavan kokeessa (kuva 57 A), joissa käytettiin

moduulin pohjassa kartion jatkokappaletta ja AKO VMC 25-letkuventtiiliä. Myös yhdeksännessä pilot-mittakaavan kokeessa ulostulovirta ohjattiin letkuventtiilin jälkeen letkuun, joka kulki moduulin yläosan korkeudelle siten, että ulostulo toimi ylivuodolla suhteessa moduulin sisällä olleeseen pinnan korkeuteen letkuventtiilin ollessa auki (kuva 57 B)). Moduulin ulostulo ohjattiin täryseulalle, jossa suoritettiin prosessin ensimmäinen kiintoaine-neste-erotus suoraan moduulin jälkeen. Kokeen jälkeen täryseulalta kerätyt kiintoaineet syötettiin ruuvipuristimelle, jossa suoritettiin prosessin jälkimmäinen kiintoaine-neste-erotus manuaalisesti varsinaisen kokeen jälkeen.

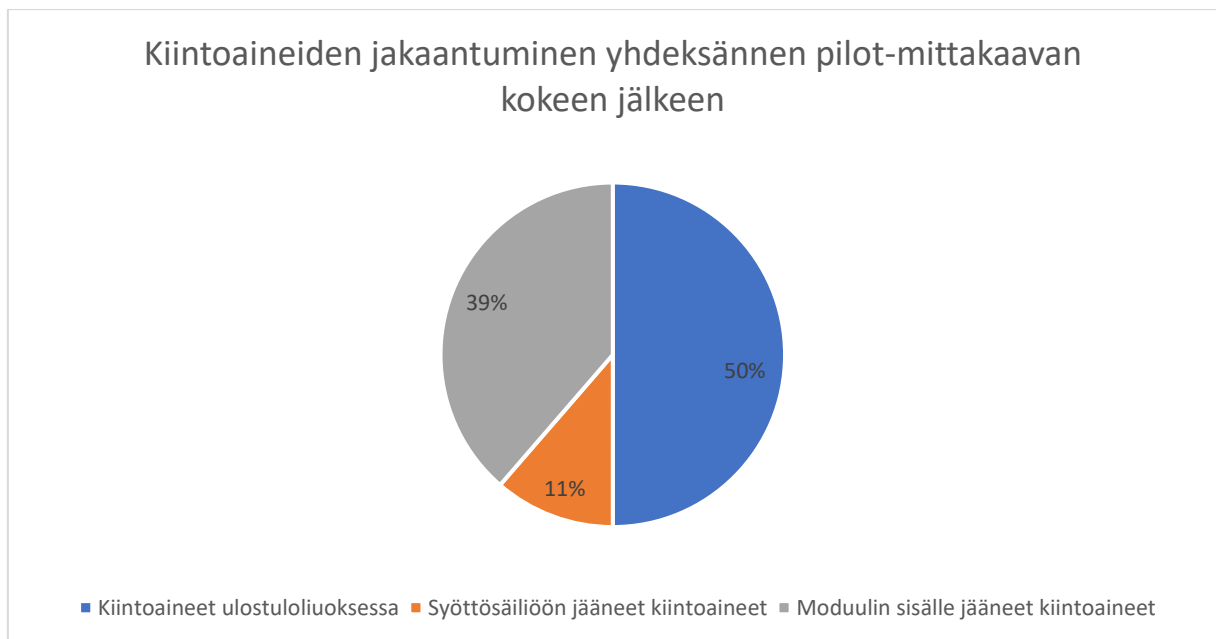
Yhdeksännessä pilot-mittakaavan kokeessa kokeen kesto oli seitsemännen ja kahdeksannen pilot-mittakaavan kokeen tapaan noin 75 minuuttia. Prosessin kulku oli sama, kuin kahdeksännessä pilot-mittakaavan kokeessa. Kokeen alussa, noin 45 minuutin ajan, letkuventtiiliä pidettiin auki ja kiintoaineiden annettiin kasaantua moduulin sisälle. Tämän jälkeen letkuventtiili suljettiin käyttäen paineilmaa, jolloin oletettavasti letkuventtiilin läpi alkoi tulla selkeästi enemmän kiintoaineita moduulin sisäisen paineen kasvaessa. Kokeen aikana käytettiin ultraääntä letkuventtiilin ollessa auki sekä letkuventtiilin ollessa kiinni. Ultraääntä käytettiin pulssitettuna 2 minuutin sykleissä, joissa se oli päällä yhden minuutin ja sen jälkeen pois päältä yhden minuutin ajan. Ainoa ero kahdeksanteen pilot-mittakaavan kokeeseen oli, että raaka-aineen lopulliseksi SLR-arvoksi asetettiin 0,2 kg/L. Tämä oli korkeampi pitoisuus, kuin missään aiemmassa pilot-mittakaavan kokeissa.

Ulostulon väriä ja kiintoaineiden ulostuloa seurattiin kokeen alussa. Väri alkoi muuttua 10 minuutin jälkeen. Ensimmäiset kiintoaineet havaittiin ulostulossa jo 14 minuutin kohdalla, jonka jälkeen ulostulosta alkoi tulla huomattavasti kiintoaineita. Letkuventtiili suljettiin 45 minuutin kohdalla. Letkuventtiilin sulkupaineeksi asetettiin noin 4,0 bar. Tämän jälkeen moduulin syötön paineen mitattu maksimi oli 3,6 bar(g) ja mitattu minimi oli 2,4 bar(g). Letkuventtiilin sulkemisen jälkeen moduulin ulostulovirtaus muuttui siten, että se ilmeni sykäyksissä. Tällöin ulostulovirta loppui hetkellisesti kokonaan ja moduulin sisäisen paineen kasvaessa tarpeeksi suureksi ulostulovirta purkautui ryöppynä, jonka jälkeen virtaus taas loppui. Tämä indikoi kiintoaineiden akkumuloitumisesta moduulin sisällä. Kokeen lopullinen kesto oli noin 76 minuuttia. Kokeen jälkeen 12-kierroksen spiraali ja ultraäänisauva poistettiin moduulin sisältä (kuva 66). Kiintoaineita oli jäänyt merkittävä määrä ultraäänisauvan ympärille koko matkalta, mutta erityisesti kiintoaineita oli jäänyt spiraalin ensimmäiselle viidelle kierteelle syötön jälkeen.



Kuva 66. 12-kierteinen spiraali ja ultraäänisauva poistettuna moduulin sisältä yhdeksännen pilot-mittakaavan kokeen jälkeen.

Kokeen jälkeen kiintoaineet kerättiin talteen ulostuloon jälkeen täryseulalta sekä moduulin sisältä ja syöttösäiliöstä. Kiintoaineet punnittiin ja niistä määritettiin jakauma kokeen jälkeisen sijainnin perusteella. Kiintoaineiden jakauma on esitetty kuvassa 67. Jakaumasta nähdään, että puolet kaikista kiintoaineista saatiin talteen täryseulalta ulostulon jälkeen. Moduulin sisälle jäi melkein 40 % kiintoaineista, mikä oli selkeästi enemmän, kuin seitsemännessä ja kahdeksannessa pilot-mittakaavan kokeessa. Tulos oli varsin odotettava kuvan 66 sekä kokeen aikana tehdyn havainnoinnin perusteella.



Kuva 67. Yhdeksännen pilot-mittakaavan kokeen jälkeen punnittujen kiintoaineiden jakauma.

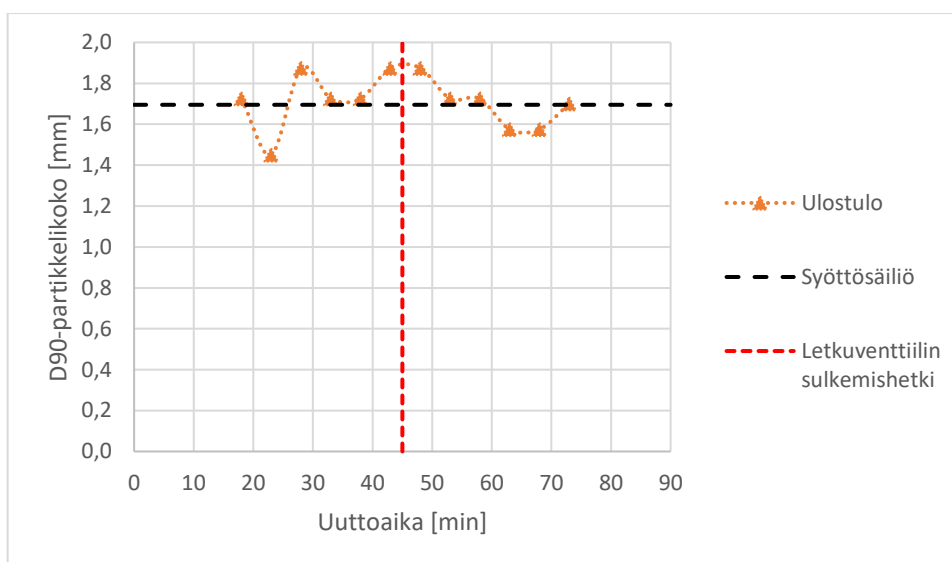
Yhdeksännen pilot-mittakaavan kokeen näytteistä määritetyt tulokset on esitetty taulukossa XXXVI. Syöttösäiliöstä kerättiin näytteitä 15 minuutin välein ja moduulin ulostulosta kerättiin näytteitä viiden minuutin välein kokeen aikana. Ensimmäinen näyte syöttösäiliöstä otettiin 5

minuutin jälkeen ja ensimmäinen näyte ulostulosta otettiin 13 minuutin jälkeen. Lisäksi ruuvipuristimen suodoksesta kerättiin kaksi näytettä kiintoaineiden puristuksen aikana. Ensimmäinen suodosnäyte kerättiin heti puristuksen alussa ja toinen suodosnäyte kerättiin juuri ennen puristuksen lopetusta. Näytteistä määritettiin karotenoidien pitoisuudet sekä karotenoidien uuttoasteiden arvot yhtälön 8 mukaisesti. Samoista näytteistä määritettiin myös D90-partikkelikoot. Ulostulosta 13 minuutin kohdalta otetusta näytteestä ei voitu määrittää partikkelikokoa, sillä se ei sisältänyt tarpeeksi kiintoainepartikkeleita analysoitavaksi. Syöttösäiliöstä määritettiin yksi keskiarvo kaikkien syöttösäiliöstä kerättyjen näytteiden kesken, jolloin saatiin vertailuun karotenoidien pitoisuuksien ja D90-partikkelikoon yleistaso moduulin sisääntulossa sekä karotenoidien pitoisuudet ja D90-partikkelikoot eri ajanhetkillä moduulin ulostulossa.

Taulukko XXXVI. Karotenoidien pitoisuudet, karotenoidien uuttoasteet sekä D90-partikkelikoot yhdeksännessä pilot-mittakaavan kokeessa.

Näyte	Näytteenottoaika [min]	Karotenoidien pitoisuus [mg/L]	Uuttoaste [%]	D90-partikkelikoko [mm]
Syöttösäiliön keskiarvo	5–65	6,4	34,5	1,7
Ulostulo #1	13	1,4	7,3	-
Ulostulo #2	18	4,0	21,3	1,7
Ulostulo #3	23	5,1	27,2	1,5
Ulostulo #4	28	7,4	39,9	1,9
Ulostulo #5	33	8,9	47,7	1,7
Ulostulo #6	38	7,0	37,4	1,7
Ulostulo #7	43	8,6	46,4	1,9
Ulostulo #8	48	7,7	41,2	1,9
Ulostulo #9	53	8,5	45,9	1,7
Ulostulo #10	58	7,8	41,8	1,7
Ulostulo #11	63	7,7	41,5	1,6
Ulostulo #12	68	6,7	35,9	1,6
Ulostulo #13	73	8,2	44,0	1,7
Ruuvipuristimen suodos #1	76→	11,8	63,6	0,4
Ruuvipuristimen suodos #2	76→	10,6	57,2	0,6

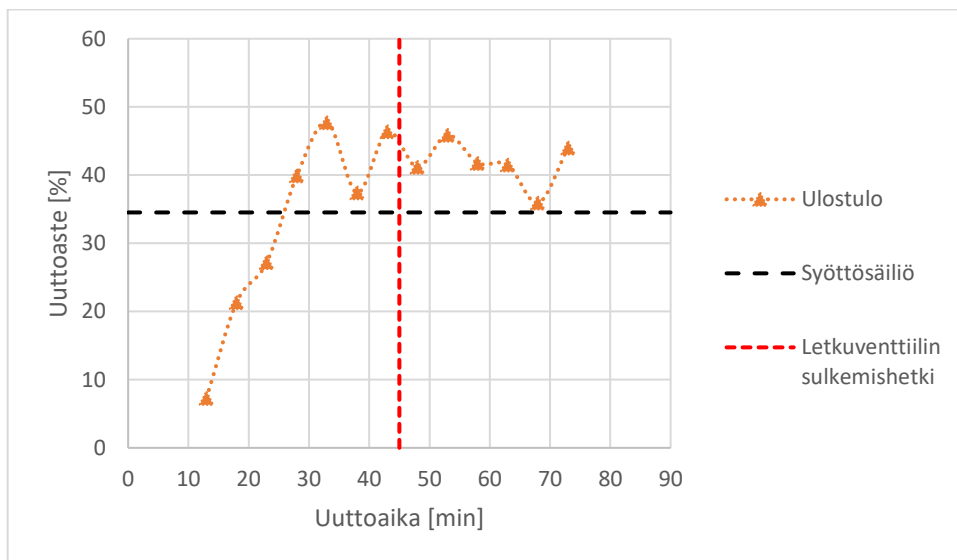
Taulukon XXXVI D90-partikkelikokojen arvot eri näytteille on esitetty kuvassa 68. Tuloksista nähdään, että ulostulossa D90-partikkelikoko oli jo 18 minuutin kohdalla samalla tasolla, kuin syöttösäiliön keskiarvo. Tämä oli varsin odotettavaa, sillä ensimmäiset kiintoaineet ulostulossa havaittiin 14 minuutin kohdalla. Tästä eteenpäin D90-partikkelikoko pysyi lähestulkoon samana, kunnes 63 minuutin kohdalla partikkelikoko alkoi pienentyä kokeen loppua kohden mennessä. Tämä sama ilmiö havaittiin myös kahdeksannessa pilot-mittakaavan kokeessa. Todennäköisesti partikkelikoon pieneneminen johtui tälläkin kertaa siitä, että letkuventtiili alkoi seuloa pois isompia partikkeleita ulostulossa tai ultraääni pilkkoi partikkeleita pienemmäksi moduulin sisällä.



Kuva 68. Yhdeksännessä pilot-mittakaavan kokeessa ulostulon ja syöttösäiliön näytteistä määritetyt D90-partikkelikoot.

Taulukon XXXVI uuttoasteiden arvot syöttösäiliön keskiarvon ja moduulin ulostulon välillä on esitetty kuvassa 69. Tuloksista nähdään, että karotenoidien pitoisuus ulostulossa kasvoi 33 minuuttiin asti, jonka jälkeen pitoisuus heitteli noin 7,0–8,5 mg/L:n välillä kokeen loppuun asti. Tämä tarkoitti sitä, että karotenoidien pitoisuus oli korkeampi, kuin missään aiemmissa pilot-mittakaavan kokeissa. Tämä oli varsin odotettavaa yhdeksännessä pilot-mittakaavan kokeessa käytetyn suuremman kiintoainemäärän johdosta. Erot letkuventtiilin sulkemista ennen sekä sulkemisen jälkeen olivat jälleen pieniä verrattuna seitsemänteen pilot-mittakaavan kokeeseen, aivan kuten kahdeksannessakin pilot-mittakaavan kokeessa, jossa käytettiin myös ultraäänen pulssitusta. Karotenoidien pitoisuus saavutti maksimiarvonsa 33 minuutin kohdalla, jolloin uuttoaste oli 47,7 %. Syöttösäiliön keskiarvo oli 34,5 %, jolloin uutun tehokkuus kasvoi

ultraäänimoduulissa parhaimmillaan noin 13,2 prosenttiyksikköä ja  $c(\text{ulostulo})/c(\text{syöttösäiliö})=1,38$ . Letkuventtiilin sulkemisen jälkeen karotenoidien uuttoasteen minimiarvo oli 68 minuutin kohdalla, jolloin se oli 35,9 %. Täten uuton tehokkuus kasvoi heikoimmillaankin 1,4 prosenttiyksikköä ja  $c(\text{ulostulo})/c(\text{syöttösäiliö})=1,04$ . Suodosnäytteiden tapauksessa uuttoaaste oli parhaimmillaan 63,6 %, jolloin uuton tehokkuus kasvoi syöttösäiliöön verrattuna 29,1 prosenttiyksikköä ja  $c(\text{suodos})/c(\text{syöttösäiliö})=1,84$ .



Kuva 69. Uuton tehokkuus yhdeksännessä pilot-mittakaavan kokeessa ulostulon ja syöttösäiliön näytteistä määritettyjen karotenoidien uuttoaasteiden arvojen perusteella.

Yhdeksännen pilot-mittakaavan kokeen lopputuloksista voitiin päätellä, että uuton tehokkuutta saatiin nostettua kiintoaineiden määrää kasvattamalla, mikä oli odotettavaa. Kuitenkin korkeammalla kiintoainemäärällä edes kiintoaineiden poistovaiheessa moduulin sisällä kasvatetun paineen aiheuttamat sykäykset eivät estäneet kiintoaineita akkumuloitumasta moduulin sisälle. Huomattava määrä kiintoaineita akkumuloitui moduulin yläpähän, jonka takia kiintoaineiden ulostulo moduulista oli liian tehotonta. Lopputulos ei täten ollut toivotunlainen.



## 8 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän diplomityön kokeellisessa osassa tutkittiin pinaatin, porkkanan ja auringonkukan siementen soveltuvuutta ultraääniuuttoon. Kokeellisen osuuden ensimmäisessä osassa kaikkia raaka-aineita testattiin hajotuskokeissa, joiden perusteella porkkana valittiin raaka-aineeksi uuttokokeisiin. Kokeellisen osan toisessa vaiheessa haettiin porkkanan ultraääniuuton optimiparametrejä laboratoriomittakaavan reaktorissa. Kokeellisen osan viimeisessä vaiheessa kehitettiin pilot-mittakaavan porkkanan ultraääniuuttoprosessia ja sen käyttöä.

Hajotuskokeissa testattiin eri raaka-aineiden virtausominaisuuksia suhteessa partikkelikokoon. Hajotuskokeissa pinaatin kanssa ongelmaksi muodostui pinaatinlehtien muodon aiheuttamat rajoitteet hajotuksessa. Auringonkukan siementen tapauksessa ongelmaksi muodostui siementen sisältämien lipidien aiheuttamat rajoitteet analyyseissä. Porkkanan kohdalla ongelmia ei ilmennyt missään vaiheessa hajotuskokeita tai analyysejä. Porkkanalla saavutettiin myös pienempi partikkelikoko, kuin pinaatinlehdillä tai auringonkukan siemenillä. Esimerkiksi hajotuskokeissa pienin mitattu D90-partikkelikoko porkkanalle oli 1,35 mm, kun pinaatille se oli 2,28 mm ja auringonkukan siemenille se oli 2,13 mm. Lisäksi porkkanalla todettiin selkeä yhteys partikkelikoon ja viskositeetin välillä, jolloin partikkelikokoa pienentämällä oli mahdollista parantaa porkkanan virtausominaisuuksia uuttoprosessilaitteistossa. Näistä syistä porkkana valittiin jatkotestauksiin ultraääniuuton laboratoriomittakaavan kokeissa sekä ultraääniuuton pilot-mittakaavan kokeissa.

Laboratoriomittakaavan kokeissa porkkanaa testattiin uuttoprosessin eri muuttujien suhteen. Kokeissa tutkittiin lämpötilan, nimellisen ultraäänitehon sekä liuottimena käytetyn etanolin pitoisuutta. Lopputulosten perusteella lämpötilan vaikutus ultraääniuuton saantoon oli varsin vähäinen tutkitulla vaihteluvälillä 20–40 °C. Sen sijaan nimellistä ultraäänitehoa sekä käytettyä etanolipitoisuutta kasvattamalla saatiin selkeästi lisättyä uuton saantoa. Porkkanalla suoritettujen uuttokokeiden lopputuloksista nähtiin, että ilman ultraääntä ja etanolipitoisuuden ollessa 0 % karotenoidien pitoisuus oli alle 5 mg/L, mutta kokeissa käytetyllä ultraäänien maksiminimellisteholla (80 W) ja liuottimen maksimietanolipitoisuudella (40 %) karotenoidien pitoisuus oli yli 10 mg/L.

Pilot-mittakaavan kokeissa kehitettiin laitteiston toimintaa sekä prosessin eri muuttujia porkkanan ollessa raaka-aineena. Tavoitteena oli optimoida prosessi uuttotehokkuuden ja kiintoaineiden ulostulon tehokkuuden suhteen. Lopputuloksena voitiin todeta, että nämä

molemmat saatiin maksimoitua, kun uutto suoritettiin kahdessa eri vaiheessa. Uuttoa saatiin tehostettua prosessin uuttovaiheessa, jolloin kiintoaineiden annettiin kerääntyä ultraäänimoduulin sisälle ja tällöin uuton saanto saatiin maksimoitua. Porkkanalla suoritetuissa pilot-mittakaavan kokeissa karotenoidien pitoisuus saatiin kasvatettua jopa yli 2 kertaa korkeammaksi moduulin ulostulossa kuin moduulin syötössä uuttovaiheen aikana. Uuttotulosta saatiin kasvatettua edelleen kiintoaine-neste-erotusvaiheessa, jonka jälkeen kerätyssä suodoksessa karotenoidien pitoisuus oli parhaimmillaan lähes 3 kertaa korkeampi verrattuna pitoisuuteen syöttösäiliössä. Uuttovaiheen jälkeen suoritettiin kiintoaineiden poistovaihe, jossa ultraäänimoduulin painetta kasvattamalla kiintoaineiden poistoa moduulista saatiin tehostettua. Yli 60 % kaikista kiintoaineista saatiin poistettua moduulin sisältä uuttoprosessissa, jossa suoritettiin kiintoaineiden poistovaihe.

## LÄHDELUETTELO

Altia Industrial, ETAX B, Ba. [ONLINE], [Viitattu 11.02.2021]. Saatavilla: <https://www.altiaindustrial.com/fi/etax-b-ba>.

Anderson, R.J., Bendell, D.J., Groundwater, P.W., 2004, Organic Spectroscopic Analysis, 3<sup>rd</sup> ed. Royal Society of Chemistry, p. 7–23.

Apple Presses, Electric fruit crusher ESE-055 – Apple mill. [ONLINE], [Viitattu 15.07.2021]. Saatavilla: <https://apple-presses.com/electric-fruit-crusher-ese-055-apple-mill>.

Atiemo-Obeng, V.A., Calabrese, R.V., 2003. Rotor–Stator Mixing Devices. Kirjassa: Paul, E.L., Atiemo-Obeng, V.A., Kresta, S.M., Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice. John Wiley & Sons, Inc. p. 479–505.

Baines, D., Seal, R., 2012, Natural Food Additives, Ingredients and Flavourings, 1<sup>st</sup> ed. Woodhead Publishing, p. 1–22.

Baysal, T., Demirdoven, A., 2012. Ultrasound in Food Technology. Kirjassa: Chen, D., Sharma, S.K., Mudhoo, A., Handbook on Applications of Ultrasound: Sonochemistry for Sustainability, 1<sup>st</sup> ed. Taylor & Francis Group. p. 163–182.

Belwal, T., Ezzat, S.M., Rastrelli, L., Bhatt, I.D., Daglia, M., Baldi, A., Devkota, H.P., Orhan, I.E., Patra, J.K., Das, G., Anandharamakrishnan, C., Gomez-Gomez, L., Nabavi, S.F., Nabavi, S.M., Atanasov, A.G., A critical analysis of extraction techniques used for botanicals: Trends, priorities, industrial uses and optimization strategies. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 100, 2018, p. 82–102.

Berg, J., ETL:n jäte- ja sivuvirtaselvitys 2016. Elintarviketeollisuusliitto ETL, 2016.

Bermúdez-Aguirre, D., Mobbs, T, Barbosa-Cánovas, G.V., 2011. Ultrasound Applications in Food Processing. Kirjassa: Feng, H., Barbosa-Cánovas, G.V., Weiss, J., Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing, 1<sup>st</sup> ed. Springer. p. 66–105.

Brummer, R., 2006, Rheology Essentials of Cosmetic and Food Emulsions, 1<sup>st</sup> ed. Springer Laboratory, p. 25–30.

Cavitus, Home. [ONLINE], [Viitattu 21.01.2021]. Saatavilla: <https://cavitus.com/>.

Central American Nickel, Innovation in Ore Extraction. [ONLINE], [Viitattu 20.01.2021].  
Saatavilla: <https://www.centralamericanickeluaex.com/>.

Chhabra, R.P., 2010. Non-Newtonian Fluids: An Introduction. Kirjassa: Krishnan, J.M.,  
Deshpande, A.P., Kumar, P.B.S., Rheology of Complex Fluids, 1<sup>st</sup> ed. Springer. p. 11.

Chemat, F., Rombaut, N., Sicaire, A-G., Meullemiestre, A., Fabiano-Tixer, A-S., Abert-Vian,  
M., Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques,  
combinations, protocols and applications. A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 34, 2017,  
p. 540–560.

Dell'Acqua, G., Garbage to Glamour: Recycling Food by-products for Skin Care (06.02.2017),  
[ONLINE], Cosmetics & Toiletries, [Viitattu 22.12.2020], Saatavilla:  
[https://www.cosmeticsandtoiletries.com/research/methodsprocesses/Garbage-to-Glamour-  
Recycling-Food-by-products-for-Skin-Care-412910643.html](https://www.cosmeticsandtoiletries.com/research/methodsprocesses/Garbage-to-Glamour-Recycling-Food-by-products-for-Skin-Care-412910643.html).

Di Cesare, E., Gauthier, P., 2017, Recovery of scandium and vanadium values from feedstocks  
using ultrasound-assisted extraction, US2020224292A1.

Di Cesare, E., Gauthier, P., 2020, Recovery of gold and silver values from feedstocks using  
ultrasound-assisted extraction, WO2020118446A1.

Dukane, Products. [ONLINE], [Viitattu 21.01.2021]. Saatavilla:  
<https://www.dukane.com/plastic-welding-products/>.

EUR-Lex, Euroopan Parlamentti ja Euroopan Unionin Neuvoston Asetus (EY) N:o 1334/2008  
(Konsolidoitu 13.11.2020). [ONLINE], [Viitattu 21.12.2020], Saatavilla: [https://eur-  
lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=CELEX%3A02008R1334-20201203](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=CELEX%3A02008R1334-20201203).

Emerson, Branson. [ONLINE], [Viitattu 21.01.2021]. Saatavilla:  
<https://www.emerson.com/en-us/automation/branson>.

Esclapez, M.D., García-Pérez, J.V., Mulet, A., Cárcel J. A., Ultrasound-Assisted Extraction of  
Natural Products, *Food Engineering Reviews*, Vol. 3, 2011, p. 108–120.

Espacenet, Patentihaku, Tuloluettelo haulla "*ultrasound assisted extraction*", [ONLINE],  
[Viitattu 20.01.2021]. Saatavilla:  
[https://fi.espacenet.com/searchResults?ST=singleline&locale=fi\\_FI&submitted=true&DB=&  
query=%22ultrasound+assisted+extraction%22](https://fi.espacenet.com/searchResults?ST=singleline&locale=fi_FI&submitted=true&DB=&query=%22ultrasound+assisted+extraction%22).

Gil-Chávez, G.J., Villa, J.A., Ayala-Zavala, J.F., Heredia, J.B., Sepulveda, D., Yahia, E.M., González-Aguilar, G.A., Technologies for Extraction and Production of Bioactive Compounds to be Used as Nutraceuticals and Food Ingredients: An Overview, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, Vol. 12 (1), 2013, p. 5–23.

Gong, X., Zhang, Y., Pan, J., Qu., H., Optimization of the Ethanol Recycling Reflux Extraction Process for Saponins Using a Design Space Approach, *PLoS One*, Vol. 9 (12), 2014.

González-García, J., Sáez V., Tudela I., Díez-García, M.I., Esclapez, M.D., Louisnard, O., Sonochemical Treatment of Water Polluted by Chlorinated Organocompounds. A Review, *Water*, Vol. 2 (1), 2010, p 28–74.

González-Pérez, S., Vereijken, J.M., Sunflower proteins: overview of their physicochemical, structural and functional properties, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Vol. 87 (12), 2007, p. 2173–2191.

Ha, G-S., Kim, J-H., Kinetic and thermodynamic characteristics of ultrasound-assisted extraction for recovery of paclitaxel from biomass, *Process Biochemistry*, Vol. 51 (10), 2016, p. 1664–1673.

Ha, G-S., Kim, J-H., 2017, Extraction method of paclitaxel using ultrasound-assisted extraction, KR20170106660A.

Handa, S.S., 2008. An Overview of Extraction Techniques for Medicinal and Aromatic Plants. Julkaisussa: Handa, S.S., Khanuja, S., Longo, G., Rakesh, D.D., Extraction Technologies for Medicinal and Aromatic Plants, International Centre For Science and High Technology, United Nations Industrial Development Organization, Trieste, Italy.

Hemrajani, R.R., Tatterson, G.B., 2003. Mechanically Stirred Vessels. Kirjassa: Paul, E.L., Atiemo-Obeng, V.A., Kresta, S.M., Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice. John Wiley & Sons, Inc. p. 345–390.

Hielscher Ultrasound Technology (a), Ultrasonic Extraction and its Working Principle. [ONLINE], [Viitattu 13.01.2021]. Saatavilla: <https://www.hielscher.com/ultrasonic-extraction-and-its-working-principle.htm>.

Hielscher Ultrasound Technology (b), Ultrasonic Homogenizers for Liquid Processing. [ONLINE], [Viitattu 21.01.2021]. Saatavilla: <https://www.hielscher.com/ultrasonic-homogenizers-for-liquid-processing-3.htm>.

Hielscher Ultrasound Technology (c), UP400St Powerful Ultrasonicator. [ONLINE], [Viitattu 11.02.2021]. Saatavilla: <https://www.hielscher.com/up400st-powerful-ultrasonicator.htm>.

Hiranvarachat, B., Devahastin, S., Chiewchan, N., Raghavan, G.S.V., Structural modification by different pretreatment methods to enhance microwave-assisted extraction of  $\beta$ -carotene from carrots, *Journal of Food Engineering*, Vol. 115 (2), 2013, p. 190–197.

Kentish, S., Ashokkumar, M., 2011. The Physical and Chemical Effects of Ultrasound. Kirjassa: Feng, H., Barbosa-Cánovas, G.V., Weiss, J., *Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing*, 1<sup>st</sup> ed. Springer. p. 1–12.

Khan, I.A., Abourashed, E.A., 2010, *Leung's Encyclopedia of Common Natural Ingredients Used in Food, Drugs and Cosmetics*, 3<sup>rd</sup> ed. John Wiley & Sons, Inc. p. 1–3.

Khoo, H-E., Prasad, K.N., Kong, K-W., Jiang, Y., Ismail, A., Carotenoids and Their Isomers: Color Pigments in Fruits and Vegetables, *Molecules*, Vol. 16 (2), 2011, p. 1710–1738.

Kumar, K., Srivastav, S., Sharanagat, V.S., Ultrasound assisted extraction (UAE) of bioactive compounds from fruit and vegetable processing by-products: A review, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 70, 2021, Article 105325.

Lichtenthaler, H., Buschmann, C., 2001, Chlorophylls and Carotenoids: Measurement and Characterization by UV-VIS Spectroscopy, *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, Supplement 1, p. F4.3.1–F4.3.8.

McHugh, T., Putting Ultrasound to Use in Food Processing, *Food Technology Magazine*, Vol. 70 (12), 2016, p. 72–74.

Miller, C., Predicting Non-Newtonian Flow Behavior in Ducts of Unusual Cross Section, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, Vol. 11 (4), 1972, p. 524–528.

Qvintus, P., Huittinen, H., Pure and natural, organic Finnish bio-based ingredients for cosmetics introduced at in-cosmetics Global 2017 in London (03.04.2017), [ONLINE], Business Finland, [Viitattu 21.12.2020], Saatavilla: <https://www.businessfinland.fi/en/whats-new/news/cision->

releases/2017/pure-and-natural-organic-finnish-bio-based-ingredients-for-cosmetics-introduced-at-in-cosmetics-global-2017-in-london.

Poole, C.F., 2020. Ultrasound and Microwave as Green Tools for Solid-Liquid Extraction. Kirjassa: *Liquid-Phase Extraction*, 1<sup>st</sup> ed. Elsevier. p. 355–374.

Raso, J., Mañas, P., Pagán, R., Sala, F.J., Influence of different factors on the output power transferred into medium by ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry*, 5 (4), 1999, p. 157–162.

Ravindran, R., Jaiswal, A.K., Exploitation of Food Industry Waste for High-Value Products, *Trends in Biotechnology*, Vol. 34 (1), 2016, p. 58–69.

Richardson, J.F., Harker, J.H., Backhurst, J.R., 2002, *Chemical Engineering Volume 2: Particle Technology and Separation Processes*, 5<sup>th</sup> ed. Butterworth-Heinemann. p. 502–507.

Roberts, J.L., Moreau, R., Functional properties of spinach (*Spinacia oleracea* L.) phytochemicals and bioactives, *Food & Function*, Vol. 7 (8), 2016, p. 3337–3353.

Sharma, K.D., Karki, S., Thakur, N.S., Attri, S., Chemical composition, functional properties and processing of carrot—a review, *Journal of Food Science and Technology*, Vol. 49 (1), 2012, p. 22–32.

Silverson, Pilot Scale Batch Mixers. [ONLINE], [Viitattu 23.06.2021]. Saatavilla: <https://www.silverson.com/us/products/pilot-scale-batch-mixers/>.

Sonics & Materials, About. [ONLINE], [Viitattu 21.01.2021]. Saatavilla: <https://www.sonics.com/liquid-processing/about/>.

Sonimat. [ONLINE], [Viitattu 21.01.2021]. Saatavilla: <https://www.sonimat.com/en/>.

Telsonic Ultrasonics, Industrial ultrasonic solutions [PDF], [Viitattu 21.01.2021]. Saatavilla: [https://www.telsonic.com/fileadmin/Brochures/666001900\\_Image\\_Brochure\\_EN.pdf](https://www.telsonic.com/fileadmin/Brochures/666001900_Image_Brochure_EN.pdf).

Toledo, R.T., Singh, R.K., Kong, F., 2018, *Fundamentals of Food Process Engineering*, 4<sup>th</sup> ed. Springer. p. 355–386.

Vilkhu, K., Manasseh, R., Mawson, R., Ashokkumar, M., 2011. *Ultrasound Applications in Food Processing*. Kirjassa: Feng, H., Barbosa-Cánovas, G.V., Weiss, J., *Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing*, 1<sup>st</sup> ed. Springer. p. 355–356.

Weber Ultrasonics, Industries. [ONLINE], [Viitattu 21.01.2021]. Saatavilla: <https://www.weber-ultrasonics.com/en/industry-diversity/>.

Zhang, Q.W., Lin, L.G., Ye, W.C., Techniques for extraction and isolation of natural products: a comprehensive review, *Chinese Medicine*, Vol. 13 (20), 2018, p. 1–26.



**LIITTEET**

- LIITE I Raaka-aineiden eri ainesosien pitoisuuksia
- LIITE II Analyysimenetelmät ja näytteiden käsittely
- LIITE III Pilot-prosessin laitteiden käyttöohjeet
- LIITE IV Pumpun minimi- ja maksimivirtaamaa vastaavia näennäisten viskositeettien tuloksia hajotuskokeissa
- LIITE V Laboratoriomittakaavan kokeiden tuloksista MODDE Pro:lla luodun mallin kuvaajia ennen mallin optimointia

## LIITE I Raaka-aineiden eri ainesosien pitoisuuksia

Liitetaulukko I. Auringonkukan siementen ytimien, porkkanoiden ja pinaatin vesipitoisuudet 100 grammaa kohden (FoodData Central (a), (b), (c), 2021.)

	Yksikkö / 100 g raaka-ainetta	Auringonkukan siementen ydin	Porkkana	Pinaatti
Vesi	g	4,7	88,3	91,4

Liitetaulukko II. Auringonkukan siementen ytimien, porkkanoiden ja pinaatin ravintoarvot 100 grammaa kohden (FoodData Central (a), (b), (c), 2021.)

Ravintoarvo	Yksikkö / 100 g raaka-ainetta	Auringonkukan siementen ydin	Porkkana	Pinaatti
Energia	kcal	584	41	23
	kJ	2445	173	97
Proteiini	g	20,8	0,9	2,9
Lipidit	g	51,5	0,2	0,4
Tuhka	g	3,0	1,0	1,7
Hiilihydraatit	g	20,0	9,6	3,6
Kuidut	g	8,6	2,8	2,2

Liitetaulukko III. Auringonkukan siementen ytimien, porkkanoiden ja pinaatin kivennäis- ja hivenainepitoisuudet 100 grammaa kohden (FoodData Central (a), (b), (c), 2021.)

Kivennäis- /hivenaine	Yksikkö / 100 g raaka-ainetta	Auringonkukan siementen ydin	Porkkana	Pinaatti
Kalsium	mg	78,0	33,0	99,0
Rauta	mg	5,3	0,3	2,7
Magnesium	mg	325,0	12,0	79,0
Fosfori	mg	660,0	35,0	49,0
Kalium	mg	645,0	320,0	558,0
Natrium	mg	9,0	69,0	79,0
Sinkki	mg	5,0	0,2	0,5
Kupari	mg	1,8	0,0	0,1
Mangaani	mg	2,0	0,1	0,9
Seleeni	mg	53,0	0,1	1,0

Liitetaulukko IV. Auringonkukan siementen ytimien, porkkanoiden ja pinaatin vitamiinipitoisuudet 100 grammaa kohden (FoodData Central (a), (b), (c), 2021.)

Vitamiini	Yksikkö / 100 g raaka-ainetta	Auringonkukan siementen ydin	Porkkana	Pinaatti
Askorbiinihappo	mg	1,4	5,9	28,1
Tiamiini	mg	1,5	0,1	0,1
Riboflaviini	mg	0,4	0,1	0,2
Niasiini	mg	8,3	1,0	0,7
Pantoteenihappo	mg	1,1	0,3	0,1
B6-vitamiini	mg	1,3	0,1	0,2
Folaatti	µg	227,0	19,0	194,0
Koliini	mg	55,1	8,8	19,3
Betaiini	mg	35,4	0,4	102,6
B12-vitamiini	µg	0,0	0,0	0,0
A-vitamiini	µg	3,0	835,0	469,0
Retinoli	µg	0,0	0,0	0,0
β-karoteeni	µg	30,0	8285,0	5626,0
α-karoteeni	µg	0,0	3477,0	0,0
β-kryptoksantiini	µg	0,0	0,0	0,0
Lykopeeni	µg	0,0	1,0	0,0
Luteiini + zeaksantiini	µg	0,0	256,0	12198,0
α-tokoferoli	mg	35,2	0,7	2,0
β-tokoferoli	mg	1,2	0,0	0,0
γ-tokoferoli	mg	0,4	0,0	0,2
δ-tokoferoli	mg	0,0	0,0	0,0
D-vitamiini (D2 + D3)	µg	0,0	0,0	0,0
Fyllokinoni	µg	0,0	13,2	482,9

Liitetaulukko V. Auringonkukan siementen ytimien, porkkanoiden ja pinaatin aminohappopitoisuudet 100 grammaa kohden (FoodData Central (a), (b), (c), 2021.)

Aminohappo	Yksikkö / 100 g raaka-ainetta	Auringonkukan siementen ydin	Porkkana	Pinaatti
Tryptofaani	g	0,35	0,01	0,04
Treoniini	g	0,93	0,19	0,12
Isoleusiini	g	1,14	0,08	0,15
Leusiini	g	1,66	0,10	0,22
Lysiini	g	0,94	0,10	0,17
Metioniini	g	0,49	0,02	0,05
Systiini	g	0,45	0,08	0,04
Fenyylialaniini	g	1,17	0,06	0,13
Tyrosiini	g	0,67	0,04	0,11
Valiini	g	1,32	0,07	0,16
Arginiini	g	2,40	0,09	0,16
Histidiini	g	0,63	0,04	0,06
Alaniini	g	1,12	0,11	0,14
Asparagiinihappo	g	2,45	0,19	0,24
Glutamiinihappo	g	5,58	0,37	0,34
Glysiini	g	1,46	0,05	0,13
Prolini	g	1,18	0,05	0,11
Seriini	g	1,08	0,05	0,10

## **LIITE I LÄHDELUETTELO**

FoodData Central (a), Seeds, sunflower seed kernels, dried – SR Legacy data. [ONLINE], U.S. Department of Agriculture, [Viitattu 09.03.2021]. Saatavilla: <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/170562/nutrients>.

FoodData Central (b), Carrots, raw – SR Legacy data. [ONLINE], U.S. Department of Agriculture, [Viitattu 09.03.2021]. Saatavilla: <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/170393/nutrients>.

FoodData Central (c), Spinach, raw – SR Legacy data. [ONLINE], U.S. Department of Agriculture, [Viitattu 09.03.2021]. Saatavilla: <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/168462/nutrients>.

## LIITE II Analyysimenetelmät ja näytteiden käsittely

Hajotuskokeiden näytteistä analysoitiin partikkelikokojakaumat kuva-analyysin avulla, jonka lisäksi saman kokeen rinnakkaisnäytteistä määritettiin reologiset ominaisuudet reometrillä. Laboratoriomittakaavan kokeiden näytteet sekä pilot-mittakaavan kokeiden näytteet analysoitiin UV-Vis-spektrofotometrillä, jonka avulla määritettiin näytteiden klorofylli a-, klorofylli b- sekä karotenoidipitoisuudet. Tämän lisäksi pilot-mittakaavan kokeista kerätyistä rinnakkaisnäytteistä määritettiin partikkelikokojakaumat joko käyttäen kuva-analyysiä tai partikkelikokoanalysointia.

Näytteet kerättiin 60 mL:n näytepurkkeihin kokeista analyysijä varten (liitekuva 1). Hajotuskokeissa useita näytteitä otettiin hajotuksen aikana sekoitussäiliöstä. Laboratoriomittakaavan kokeissa näytettä otettiin talteen virtausreaktorin ulostulotuksesta kokeen jälkeen. Pilot-mittakaavan kokeissa näytteitä kerättiin hajotuksen aikana sekoitussäiliöstä sekä kokeen aikana syöttösäiliöstä ja moduulin ulostulosta. Osassa pilot-mittakaavan kokeista näytteitä otettiin myös ruuvipuristimen suodoksesta.



Liitekuva 1. Porkkanakokeesta kerätyjä näytteitä 60 mL:n näytepurkkeissa.

UV-Vis-spektrofotometrillä näytteet analysoitiin samana päivänä, kun kokeet oli suoritettu, sillä näytteiden klorofylli- ja karotenoidipitoisuudet olivat korkeimmillaan näytteiden ollessa tuoreita. Myös reometrillä tehdyt analyysit pyrittiin tekemään viimeistään kokeiden jälkeisenä

päivänä, jotta säilytyksen vaikutukset näytteiden virtausominaisuuksiin saatiin minimoitua. Partikkelikokojakaumat määritettiin näytteistä alle viikon kuluessa kokeista. Näytteitä säilytettiin jääkaapissa ja ennen jääkaappiin siirtämistä näytepurkkien sisälle laskettiin typpeä vähentämään näytteen hapettumista säilytyksen aikana.

### UV-Vis-spektroskopia

UV-Vis-spektroskopia perustuu ultraviolettivalon (UV) sekä näkyvän valon (Vis=Visible light) aallonpituuksilla tapahtuvaan energian absorboitumiseen molekyyliin. UV-valoksi luokitellaan aallonpituudet välillä 200–400 nm ja näkyväksi valoksi luokitellaan aallonpituudet välillä 400–800 nm. Valkoista valoa, eli kaikkia aallonpituuksia sisältävää valoa, kulkee näytettä sisältävän liuoksen läpi, jolloin liuos absorboi valoa sille luontaisilla aallonpituuksilla. Tuolloin elektronit virittyvät ja jäljelle jäävä valo heijastuu takaisin. Ihmissilmän havaitsema valo on heijastunutta valoa, jonka väri on absorboituneen valon vastaväri (Anderson et al., 2004.)

Näyte liuotetaan yleensä sopivan liuottimen kanssa UV-Vis-spektroskooppisia analyyseja varten. Esimerkiksi etanolia käytetään usein liuottimena UV-Vis-spektroskopiassa, sillä se on väritöntä yli 200 nm aallonpituuksilla. UV-Vis-spektrofotometrejä on olemassa erityyppisiä, mutta kaikissa niissä on kuitenkin sama toimintaperiaate, jossa detektori mittaa läpäisevän valon intensiteetin puhtaasta liuottimesta ja vertaa sitä näytettä sisältävästä liuoksesta mitattuun intensiteettiin. Mitattujen intensiteettien suhdeluvusta voidaan määrittää absorbanssi yhtälön 1X mukaisesti (Anderson et al., 2004.):

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (1X)$$

,jossa	A	absorbanssi
	$I_0$	puhtaan liuottimen intensiteetti
	I	näytettä sisältävän liuoksen intensiteetti



Absorbanssi on mahdollista määrittää myös Lambert-Beerin lain mukaisesti käyttäen yhtälöä 2X (Lichtenthaler & Buschmann, 2001):

$$A = \alpha \cdot c_w \cdot d \quad (2X)$$

,jossa	$\alpha$	massa-absorptiokerroin
	$c_w$	massakonsentraatio
	$d$	kyvetin pituus

Massa-absorptiokerroin ilmoitetaan yksikössä  $\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  ja massakonsentraatio yksikössä  $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Kyvetin pituus ilmoitetaan senttimetreinä ja se on yleensä 1 cm (Lichtenthaler & Buschmann, 2001.)

Uutenäytteet analysoitiin Agilent Cary 8454 UV-Vis-spektrofotometrillä, joka oli yksisäteinen spektrofotometri. Valonlähteitä laitteessa oli kaksi, joista deuteriumlamppu säteili valoa UV-alueella ja hehkulamppu säteili valoa näkyvän valon sekä lyhytaaltoisen infrapunan alueella. Mitattava aallonpituusalue oli kokonaisuudessaan 190–1100 nm välillä ja laitteella se oli mahdollista mitata 1 nm tarkkuudella. Tästä deuteriumlampun säteilyalue oli noin 190–800 nm välillä ja hehkulamppun säteilyalue noin 370–1100 nm välillä. Agilent Cary 8454 UV-Vis-spektrometrin käyttämästä Agilent ChemStation -ohjelmistosta voitiin määrittää mittauksissa käytetty mittaussuunnitelma sekä tarkastella tuloksia jälkikäteen (Agilent Technologies, 2021.) Mitatut absorbanssit ja spektrit tallennettiin ChemStation -ohjelmasta tekstitiedostoina tulosten laskentaa ja myöhempää tarkastelua varten.

UV-Vis-spektroskopiassa määritettiin uutenäytteistä klorofylli a:n, klorofylli b:n sekä karotenoidien, kuten ksantofyllien ja karoteenien, pitoisuudet laskentamenetelmällä, joka perustuu Lambert-Beerin lakiin (yhtälö 2X). Tätä varten näytteistä määritettiin klorofyllien ja karotenoidien maksimiabsorbanssit niitä vastaavilla aallonpituuksilla. Klorofylli a:n ja klorofylli b:n absorptiomaksimi riippuu käytetystä liuottimesta sekä käytetystä spektrofotometrillä. Karotenoidien maksimiabsorbanssi sijaitsee 470 nm kohdalla riippumatta käytetystä liuottimesta. Kasvipäriset näytteet ovat usein sameita, jolloin on tarpeen suodattaa tai sentrifugoida ne ennen analyysia. Sameuden ja valon sironnan vaikutuksesta absorbanssi on korkeampi 400–800 nm välillä. Etenkin pienemmillä aallonpituuksilla sameudesta johtuva absorbanssin kasvu lisääntyy. Sameuden vaikutus otettiin huomioon taustankorjauksella, jossa

mitatuista absorbansseista vähennettiin 750 nm:n aallonpituudella mitattu absorbanssi. Tällä aallonpituusalueella klorofyllit ja karotenoidit eivät myöskään absorboi valoa (Lichtenthaler & Buschmann, 2001.)

Asetonia käytettiin liuottimena pitoisuusanalyysissä. Käytetty laimennuskerroin 1:5, jolloin analysoiduissa näytteissä asetonin tilavuusosuus oli 80 %. Näytteet laimennettiin, jonka jälkeen ne sentrifugoitiin vielä 5 minuutin ajan 4000 rpm:ssä jäännössameuden poistamiseksi. Käytetyllä liuottimella ja seossuhteella klorofylli a:n absorbanssin maksimi oli aallonpituudella 663,2 nm, klorofylli b:n absorbanssin maksimi aallonpituudella 646,8 nm. Klorofylli a:n konsentraatio voitiin määrittää yhtälön 3X mukaisesti (Lichtenthaler & Buschmann, 2001.):

$$c_a = 12,25 \cdot A_{663,2} - 2,79 \cdot A_{646,8} \quad (3X)$$

,jossa  $c_a$  klorofylli a:n konsentraatio  
 $A_{663,2}$  absorbanssi aallonpituudella 663,2 nm  
 $A_{646,8}$  absorbanssi aallonpituudella 646,8 nm

Klorofylli b:n konsentraatio saatiin käyttämällä yhtälöä 4X (Lichtenthaler & Buschmann, 2001.):

$$c_b = 21,50 \cdot A_{646,8} - 5,10 \cdot A_{663,2} \quad (4X)$$

,jossa  $c_b$  klorofylli b:n konsentraatio

Lopuksi määritettiin karotenoidien kokonaiskonsentraatio yhtälön 5X mukaisesti. Kokonaiskonsentraatioon sisältyi ksantofyllit (x) ja karoteenit (c) (Lichtenthaler & Buschmann, 2001.):

$$c_{(x+c)} = \frac{(1000 \cdot A_{470} - 1,82 \cdot c_a - 85,02 \cdot c_b)}{198} \quad (5X)$$

,jossa  $c_{(x+c)}$  karotenoidien kokonaiskonsentraatio

Kaikki lasketut konsentraatiot olivat yksikössä mg/L. Käytetyn UV-Vis-spektrofotometrin tarkkuudesta johtuen absorbanssit mitattiin klorofyllien konsentraatioita varten 663 ja 647 nm

kohdalta. Karotenoideja varten absorbanssi mitattiin 470 nm kohdalta. Kaikista mitatuista absorbanssilukemista vähennettiin vielä 750 nm kohdalla mitattu absorbanssi, jolloin sameudesta johtuva absorbanssi saatiin huomioitua ja sen avulla tehtiin taustankorjaus.

### Partikkelikokojakauma

Näytteiden partikkelikokojakauman määrittämiseen käytettiin kahta eri menetelmää. Pienemmät partikkelit mitattiin käyttäen Malvernin valmistamaa Mastersizer 3000-partikkelikokoanalysointilaitetta, joka soveltuu alle 3500 µm-kokoisille kiintoainepartikkeleille (Malvern Panalytical (a), 2021). Tätä suuremmat kiintoainepartikkelit mitattiin käyttäen kuva-analyysiä, jossa kiintoaineet kuvattiin tasaisella alustalla ja niiden dimensiot määritettiin kuvista ImageJ-ohjelman avulla.

Partikkelikooltaan pienempien näytteiden kanssa käytetty Malvern Mastersizer 3000-partikkelikokoanalysointilaitte on esitetty liitekuvasssa 2 A). Kiintoainepartikkeleita kaadettiin ensin liuottimen sekaan dekanterilasiin, johon oli upotettu Mastersizer 3000:n lisätarvikkeena ollut Hydro EV-dispersioyksikön näytteenottopää. Liitekuvasssa 2 B) esitettynä Hydro EV-dispersioyksikkö ja yksikön näytteenottopää upotettuna dekanterilasiin analyysien mukaisissa järjestyksissä. Analyysissä käytetty liuotin oli sama kuin uuttokokeissa käytetty liuotin. Veden ollessa liuottimena analyysissä käytettiin ionivaihdettua vettä hanaveden sijasta, sillä hanaveden seassa olleet suolat saattoivat mahdollisesti aiheuttaa virhettä lopputuloksissa.



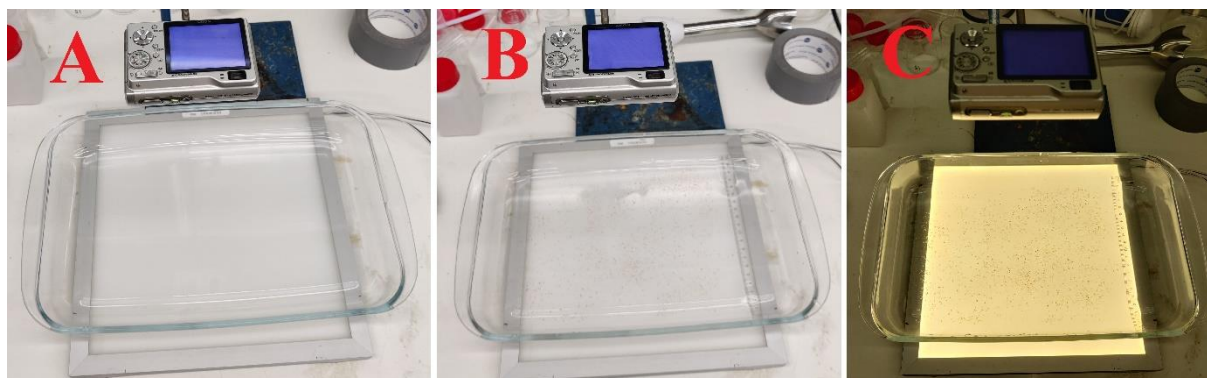
Liitekuva 2. A) Pienempien kiintoainepartikkelien partikkelikokoanalyysiä varten käytetty Malvern Mastersizer 3000-partikkelikokoanalysointilaitte. B) Malvern Mastersizer 3000-partikkelikokoanalysointilaitteen lisätarvikkeena ollut Hydro EV-dispersioyksikkö, jonka näytteenottopää oli liuotinta sisältävässä dekanterilasissa ennen mittauksen aloitusta.

Hydro EV:n näytteenottopää sisälsi keskipakopumpun ja sekoittimen, jotka mahdollistivat kiintoainepartikkelien tasaisen jakaantumisen liuottimessa (Malvern Panalytical (b), 2021). Hydro EV-dispersioyksikkö ja Mastersizer 3000-partikkelikokoanalysaattori olivat yhdistettynä toisiinsa letkulla, jonka sisällä näytettä liikkui dispersioyksiköstä partikkelikokoanalysaattorille ja sieltä takaisin dekantterilasiin.

Partikkelikokoanalysaattorin toiminta perustui laserdiffraktioon. Laite mittasi tasaisesti liuottimeen jakaantuneista kiintoainepartikkeleista sironnutta laservalon intensiteettiä optisen penkin mittausalueella. Useat detektorit määrittivät intensiteetit punaisen ja sinisen valon aallonpituuksilla eri kulmissa. Mittausdatan perusteella partikkelikokoanalysaattori määrittä partikkelikoot mitatuista sirontakuvioista. Mastersizer 3000-ohjelmisto laski jokaisesta mittauksesta näytteen partikkelikokojakaumat. Sama ohjelmisto kontrolloi myös laitteistoa mittauksen aikana (Malvern Panalytical (a), 2021.)

Jokaisesta näytteestä otettiin viisi rinnakkaismittausta ja yksittäisen mittauksen kestoksi oli asetettu 15 sekuntia. Tulokset saatiin käyttämällä Fraunhoferin analyysimenetelmää. Tuloksia oli mahdollista tarkastella jälkikäteen Mastersizer 3000-ohjelmalla, jonka lisäksi data oli mahdollista siirtää myös Microsoft® Excel-ohjelmaan sopivaan muotoon.

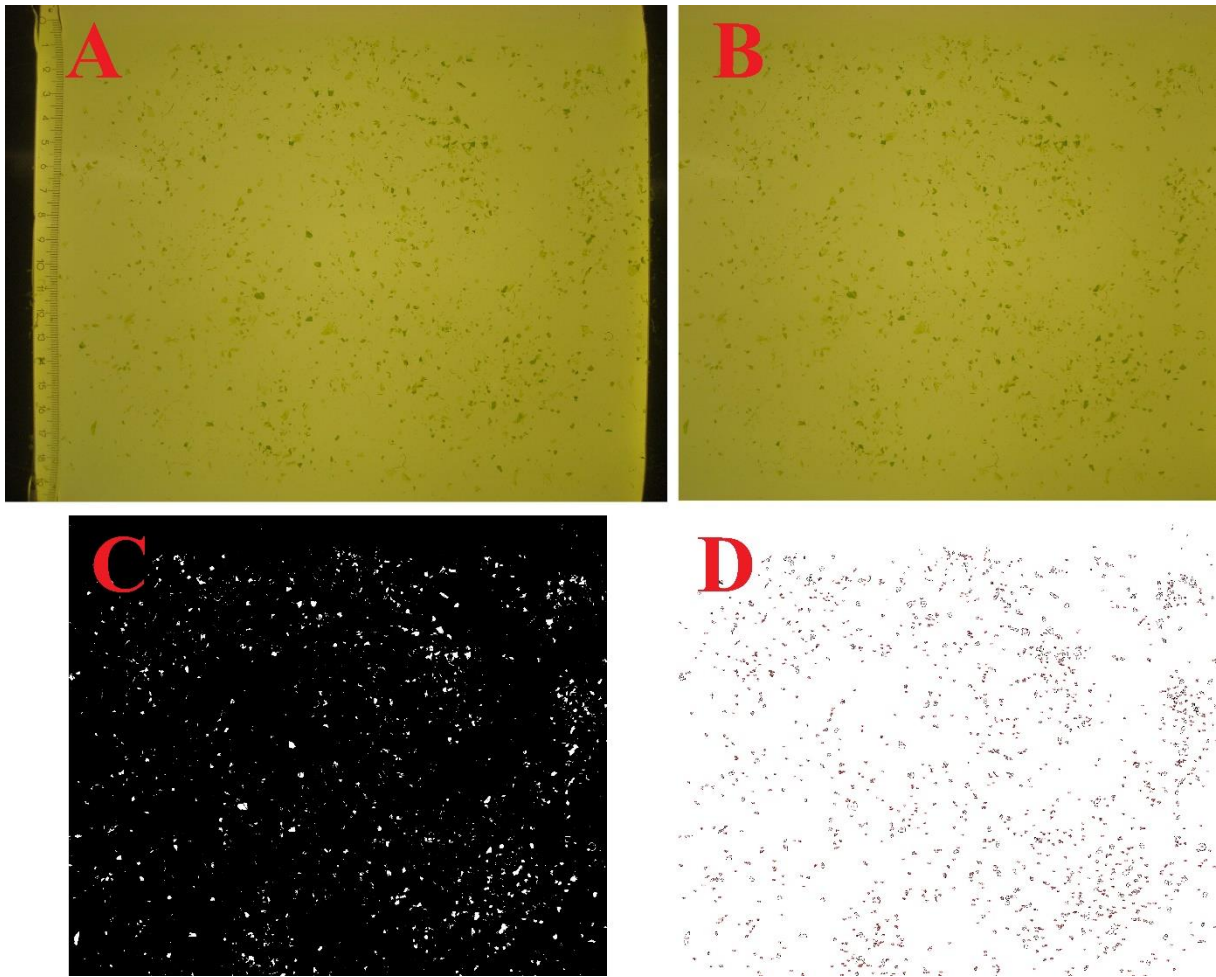
Kaikki näytteet, joiden suurin partikkelikoko oli oletettavasti yli 3,5 mm, analysoitiin kuva-analyysien avulla. Näytteen kiintoainepartikkelit kuvattiin käyttäen Sony DSC-W90-digikameraa, joka oli asetettu vakiokorkeudelle läpinäkyvän lasiastian yläpuolelle (liitekuva 3 A)). Kameran linssin ja astian välinen etäisyys oli 27 cm. Kiintoainepartikkelit asetettiin lasiastialle ja tämän jälkeen niistä otettiin kuva. Ennen kiintoaineiden lisäämistä astialle laitettiin n. 200 mL vettä, jotta kiintoainepartikkelit erottuivat toisistaan. Lisäksi astiaalle asetettiin läpinäkyvä mitta-asteikko ennen kiintoaineiden lisäämistä, jotta kuvista voitiin analysoida partikkelien koko suhteessa kuvassa näkyneeseen mitta-asteikkoon. Lopulta kiintoaineita lisättiin astialle yhteensä noin 1 g ja kiintoaineet levitettiin ympäriinsä mahdollisimman tasaisesti siten, että ne eivät olleet toisissaan kiinni ja täten eivät aiheuttaneet virhettä partikkelikokoanalyyseissä (liitekuva 3 B)). Läpinäkyvän lasiastian alla oli neliönmuotoinen led-valo, joka sytytettiin ennen kuvan ottamista, jotta kiintoainepartikkelit erottuivat paremmin taustasta (liitekuva 3 C)).



Liitekuva 3. Kiintoainepartikkelien kuvaukseen käytetty laitteisto kuva-analyysijä varten. Laitteisto koostui Sony DSC-W90-digikamerasta, läpinäkyvästä lasiastiasta, astian alla olleesta valaisimesta sekä mitta-asteikosta astian päällä. A) Kuva ennen näytteen ja mitta-asteikon lisäämistä. B) Kuva näytteen ja mitta-asteikon lisäämisen jälkeen. C) Kuva valaisimen sytyttämisen jälkeen.

Liitekuvan 3 C) mukaisella asettelulla saatu esimerkkikuva pinaattinäytteen kiintoainepartikkeleista on esitetty liitekuvasa 4 A). Alkuperäiset kuvat analysoitiin ImageJ:llä, jota on käytetty kuva-analyysiin erilaisissa sovelluskohteissa (Schneider et al., 2012; Schindelin et al., 2012). Kuvien analysoinnissa käytettiin R-ohjelmointikielellä luotua ohjelmaa (R Core Team, 2020). Käytetyllä ohjelmalla partikkelikokoanalyysi toteutettiin näytteestä vaiheittain. Alkuperäisestä kuvasta määritettiin mitta-asteikko ennen kuvan analysointia.

Kuva-analyysin ensimmäisessä vaiheessa alkuperäinen kuva rajattiin siten, että rajatussa kuvassa näkyi pelkästään kiintoainepartikkeleita (liitekuva 4 B)). Tämän jälkeen rajatusta kuvasta luotiin kahta väriä sisältävä mustavalkoinen binäärikuva, jossa kiintoainepartikkelien rajat näkyivät alkuperäistä kuvaa selkeämmin (liitekuva 4 C)). Binäärikuvasta tunnistettiin valkoisina pisteinä näkyneet kiintoainepartikkelit, joista jokaisesta ImageJ analysoi partikkelin pinta-alan (liitekuva 4 D)).



Liitekuva 4. Kuvankäsittelyvaiheet kuva-analyyseissä. A) Pinaattinäytteen kiintoainepartikkeleista otettu alkuperäinen kuva. B) Alkuperäinen kuva rajattuna. C) Mustavalkoinen binäärikuva rajatusta kuvasta. D) Binäärikuvasta tunnistetut partikkelit.

Kuvista määritetyistä partikkelien pinta-aloista voitiin estimoida partikkelien halkaisijat ja tilavuudet. Partikkelien halkaisijat saatiin määritettyä laskemalla mitattua pinta-alaa vastaava ympyrän halkaisija käyttäen yhtälöä 6X:

$$d_p = 2 \cdot \sqrt{\frac{A_p}{\pi}} \quad (6X)$$

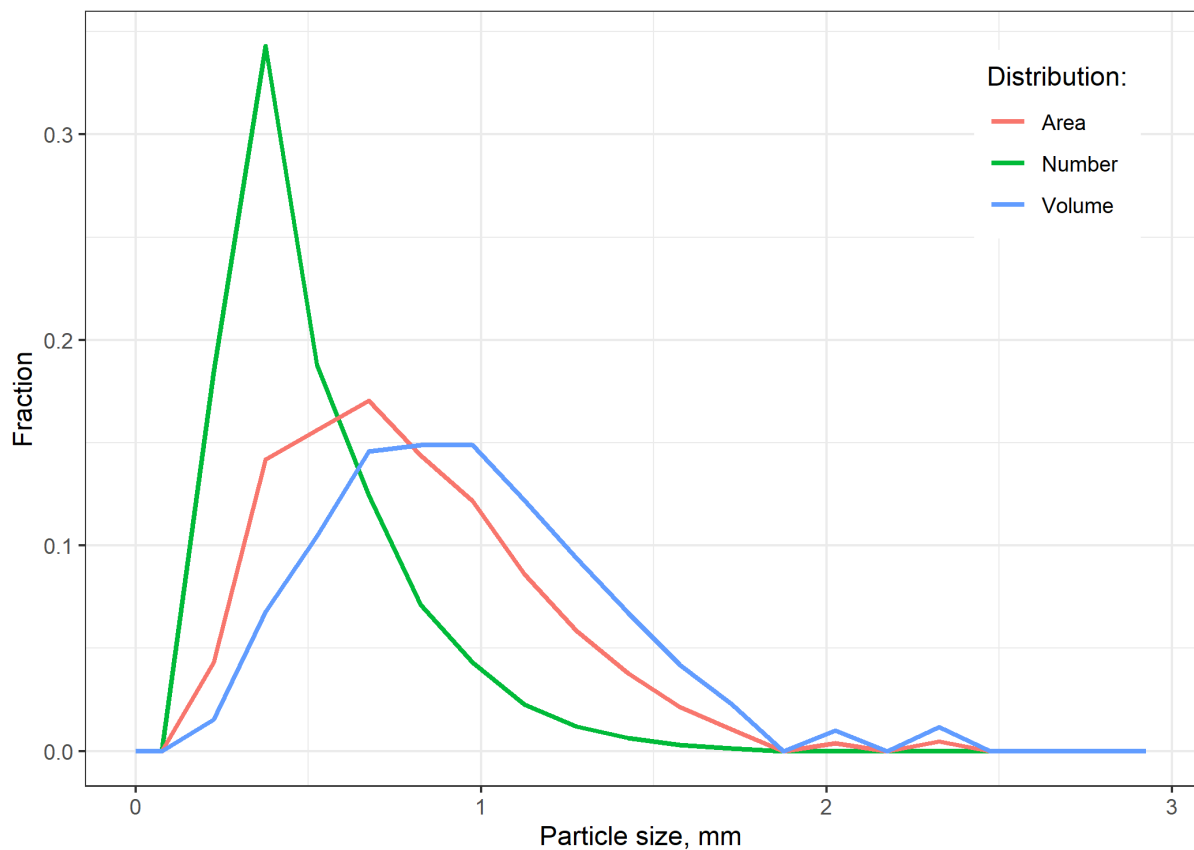
,jossa  $d_p$  partikkelin halkaisija  
 $A_p$  partikkelin pinta-ala

Halkaisijaa määritettäessä laskennan oletuksena täten oli, että partikkelit olivat ympyrän muotoisia, vaikka todellisuudessa partikkelit olivat epäsäännöllisiä muodoltaan. Tämän myötä tilavuutta määritettäessä oletuksena oli, että partikkelit olivat muodoltaan palloja. Poikkeuksena oli pinaatti, jonka tilavuutta määritettäessä laskennan oletuksena puolestaan oli, että partikkelit olivat 3D-muodoltaan lieriöitä, joiden korkeus vastasi määritettyä halkaisijaa. Todellisuudessa partikkelit olivat muodoltaan levyjäisiä, jolloin niiden korkeus ei kasvanut loputtomasti lasketun halkaisijan kasvaessa. Ohjelmalla määritettiin täten partikkelien korkeudelle yläarvo, joka määräytyi pinaatinlehden paksuuden mukaan. Yläarvoksi asetettiin 1 mm, joka vastasi suunnilleen pinaatinlehden paksuutta. Partikkelien tilavuudet saatiin halkaisijan ja pinta-alan avulla käyttäen yhtälöä 7X:

$$V_p = A_p \cdot d_p \quad (7X)$$

,jossa  $V_p$  partikkelin tilavuus

Yhdestä näytteestä piti ottaa noin 3–8 kuvaa riippuen sen sisältämien kiintoaineiden määrästä. Kaikki saman näytteen kuvista analysoitu partikkelikokodata yhdistettiin yhdeksi jakaumaksi, jolloin tulokset laskettiin näytteen kaikkien kuvien kesken. Jokaisesta mitatusta partikkelista laskettiin halkaisija yhtälön 7X mukaisesti ja tästä saadut arvot ryhmiteltiin tasaisesti 20:een eri kokoluokkaan näytteestä määritetyn halkaisijan minimiarvon ja maksimiarvon välille. Määritettyä halkaisijaa vastaava partikkelien lukumäärä, pinta-ala sekä tilavuus määritettiin kaikista partikkeleista. Näistä määritettiin jokaiselle kokoluokalle niiden suhteelliset osuudet minimin ja maksimin muodostamalla kokonaisvaihteluvälillä. Liitekuvassa 5 esitettynä kuva-analyysillä saatu esimerkkikuvaaja porkkanalle, jossa näkyy eri kokoluokista partikkelien lukumäärää, pinta-alaa sekä tilavuutta vastaavat suhteelliset osuudet kokonaismäärästä määritetyllä vaihteluvälillä.



Liitekuva 5. Porkkananäytteen kiintoainepartikkelien halkaisijaa vastaava partikkelien lukumäärä (vihreällä), pinta-ala (punaisella) sekä tilavuus (sinisellä) eri kokoluokissa suhteutettuna kokonaisuun mitattujen partikkelikokojen vaihteluvälillä.

Kiintoaineiden kumulatiivisista partikkelikokojakaumista tarkasteltiin D10-, D50- sekä D90-arvoja, jotka kuvastivat partikkelien halkaisijoita eri kokoluokissa. Partikkelikokoanalysointilaitteella nämä oli mahdollista tarkastella suoraan Mastersizer 3000-ohjelman lopputuloksista ja kuva-analyseissa käytetty ohjelma määrittä eri kokoluokkien arvot. D10 vastasi partikkelikokoa, jota pienempiä 10 % kaikista mitatuista partikkeleista oli. Vastaavasti D50 ja D90 vastasivat partikkelikokoja, joita pienempiä 50 % ja 90 % kaikista mitatuista partikkeleista oli. Yleisimmin lopputuloksissa tarkasteltiin D90-partikkelikokoa, joka kuvasti melko tarkasti näytteen maksimipartikkelikokoa, sillä siihen sisältyi lähestulkoon kaikki mitatut partikkelit kuitenkin siten, että yksittäiset satunnaiset selkeästi muita isommat partikkelit jäivät tarkastelun ulkopuolelle. Myös D50-partikkelikokoa tarkasteltiin joissain tapauksissa, sillä se kuvasti melko tarkasti näytteen keskimääräistä partikkelikokoa.



### Reologiset mittaukset

Reologia on tieteenala, joka tutkii aineiden muodonmuutoksia ja virtauksia. Reologiset ominaisuudet määräytyvät leikkausjännityksen ja aineen muodonmuutoksen välisestä suhteesta erityyppisissä virtauksissa. Leikkausjännitys on tietyllä alueella vaikuttava voima  $F$ . Reologinen mittausta suoritetaan asettamalla materiaalille tietty leikkausjännitys ja mittaamalla syntyneitä muodonmuutoksia. Vaihtoehtoisesti voidaan mitata muodonmuutokseen vaadittavan leikkausjännityksen suuruus. Näiden kahden fysikaalisen ominaisuuden vaikutuksista syntyy materiaalin reologiset ominaisuudet (Dogan & Kokini, 2006.)

Reologian keskeisimmät muuttujat ovat leikkausjännitys, leikkausnopeus sekä viskositeetti. Kaikki nämä linkittyvät toisiinsa. Leikkausjännitys lasketaan käyttämällä yhtälöä 8X (Brummer, 2006):

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (8X)$$

,jossa	$\tau$	leikkausjännitys
	$A$	pinta-ala
	$F$	vaikuttava voima pinta-alalla $A$

Voima  $F$  ilmoitetaan newtoneina (N) ja pinta-ala neliömetreinä ( $m^2$ ). Tällöin leikkusjännitys on yksikössä  $N/m^2$  tai Pa. Leikkausnopeus puolestaan saadaan yhtälöllä 9X (Brummer, 2006):

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} \quad (9X)$$

,jossa	$\dot{\gamma}$	leikkausnopeus
	$v$	materiaalin nopeus
	$h$	materiaalin paksuus

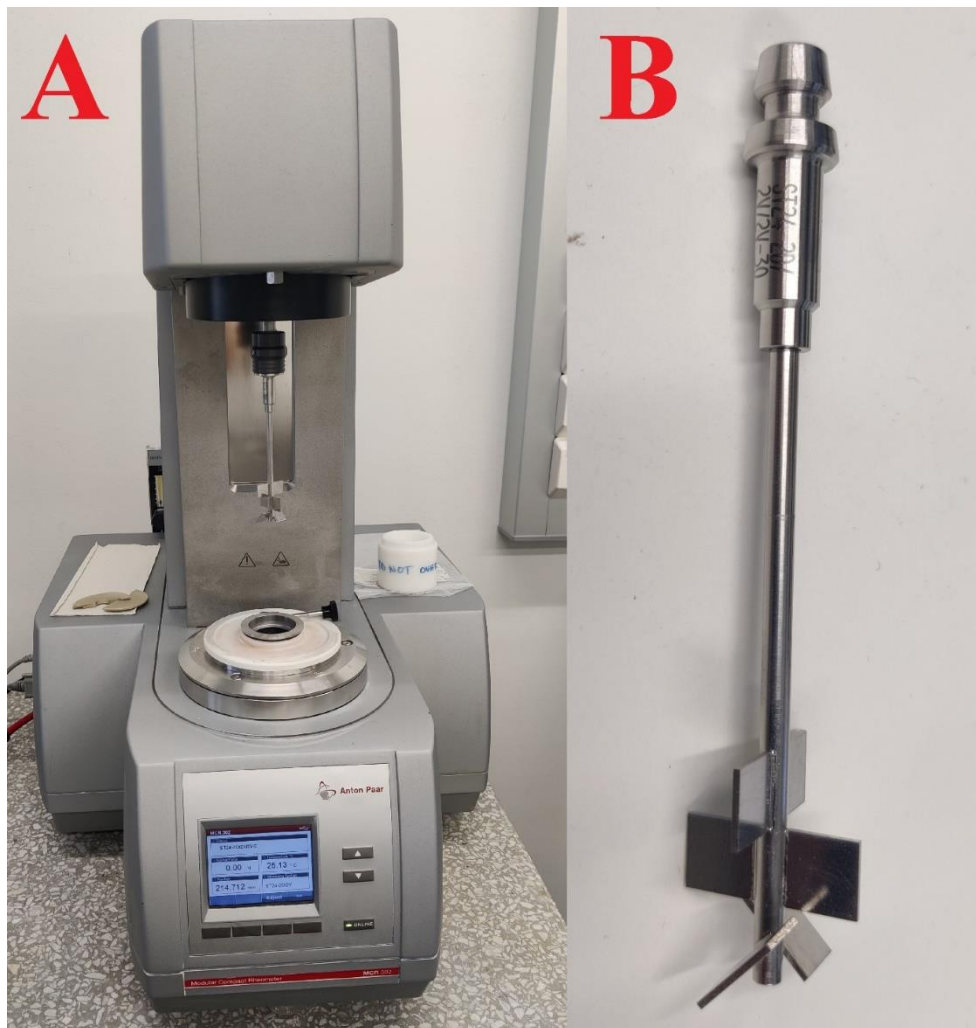
Materiaalin nopeus  $v$  ilmoitetaan yksikössä m/s ja paksuus  $h$  ilmoitetaan metreinä (m). Tällöin leikkausnopeuden  $\dot{\gamma}$  yksikkö on 1/s. Lopulta materiaalin viskositeetti voidaan määrittää leikkausjännityksen ja leikkausnopeuden avulla käyttäen yhtälöä 10X (Brummer, 2006):

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (10X)$$

,jossa  $\eta$  viskositeetti

Viskositeetin yksikkö on täten Pa·s (Brummer, 2006).

Reologisissa mittauksissa käytettiin Anton Paar MCR 302-reometriä, joka on esitetty liitekuvassa 6 A). Reometrissä käytettiin mittauksissa ST24-2D/2V/2V-30/109-mittapäätä, joka on esitetty liitekuvassa 6 B). Laite mittasi näytteistä leikkausjännityksen ja viskositeetin arvoja eri leikkausnopeuksilla. Mittaukset suoritettiin siten, että näytettä laitettiin noin 50 mL reometrin mitta-astiaan ja mittapää laskettiin astian sisälle. Astian lämpötilaa oli mahdollista muuttaa siihen yhdistetyn lämpöhauteen avulla. Lähtökohtaisesti haude oli säädetty 20 °C:seen, kun mittaukset suoritettiin huoneen lämmössä. Leikkausnopeus oli säädetty muuttumaan logaritmisesti laskevasti välillä 100–1 1/s mittauksen aikana. Leikkausnopeus ja viskositeetti mitattiin tällä leikkausnopeusvälillä yhteensä 21:stä pisteestä. Näytteistä otettiin yhteensä kolme rinnakkaismittausta, jonka jälkeen mittapää nostettiin ylös mitta-astiasta. Mittapää ja mitta-astia puhdistettiin vedellä ja kuivattiin huolellisesti ennen seuraavan näytteen mittausta.



Liitekuva 6. A) Reologisissa mittauksissa käytetty Anton Paar MCR 302-reometri. B) Mittauksissa käytetty ST24-2D/2V/2V-30/109-mittapää.

**LIITE II LÄHDELUETTELO**

Agilent Technologies, 2014, Agilent Cary 8454 UV-Visible Spectroscopy System – Operator’s Manual. 8<sup>th</sup> ed.

Anderson, R.J., Bendell, D.J., Groundwater, P.W., 2004, Organic Spectroscopic Analysis, 3<sup>rd</sup> ed. Royal Society of Chemistry, p. 7–23.

Brummer, R., 2006, Rheology Essentials of Cosmetic and Food Emulsions, 1<sup>st</sup> ed. Springer Laboratory, p. 25–30.

Dogan, H., Kokini, J.L., 2006, Rheological Properties of Foods, 2<sup>nd</sup> ed. Taylor & Francis Group, p. 3.

Lichtenthaler, H., Buschmann, C., 2001, Chlorophylls and Carotenoids: Measurement and Characterization by UV-VIS Spectroscopy, *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, Supplement 1, p. F4.3.1–F4.3.8.

Malvern Panalytical (a), Mastersizer 3000. [ONLINE], [Viitattu 29.06.2021]. Saatavilla: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-3000>.

Malvern Panalytical (b), Hydro EV. [ONLINE], [Viitattu 29.06.2021]. Saatavilla: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-3000e/accessories/hydro-ev/>.

R Core Team (2020). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. Available online at <https://www.r-project.org/>.

Schindelin, J., Arganda-Carreras, I., Frise, E., Kaynig, V., Longair, M., Pietzsch, T., Preibisch, T., Rueden, C., Saalfeld, S., Schmid, B., Tinevez, J-Y., White D.J., Hartenstein V., Eliceiri K., Tomancak, P., Cardona, A., Fiji: an open-source platform for biological-image analysis, *Nature Methods*, Vol. 9, 2012, p. 676–682.

Schneider, C., Rasband, W., Eliceiri, K., NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nature Methods*, Vol. 9, 2012, p. 671–675.

## LIITE III Pilot-prosessin laitteiden käyttöohjeet

**Apple Press ESE-055-silppuri**

Raaka-aineiden silppuamistoimenpide suoritettiin seuraavanlaisten ohjeiden mukaisesti:

1. Varmista, että kaikki silppurin liikkuvat osat sekä etupaneeli ja siihen kuuluva syöttösuppilo ovat asianmukaisesti kiinnitetty.
2. Laita silppurin alapuolelle valmiiksi keräysastia silputulle raaka-aineelle.
3. Käynnistä silppurin terä moottorin päällä olevasta katkaisijasta.
4. Lisää raaka-ainetta syöttösuppilon kautta silppuriin. Älä lisää raaka-ainetta liian paljon kerralla, jotta silppuri ei tukkeudu. Syöttösuppilo kannattaa suojata esimerkiksi sopivan kokoisella pressulla tai muovikannella, jotta syöttösuppilosta satunnaisesti lentävät raaka-ainepartikkelit eivät sotke ympäröiviä tiloja.
5. Kun tarvittava määrä raaka-ainetta on silputtu, sammuta silppurin virta moottorin päällä olevasta katkaisijasta ja ota tämän jälkeen myös virtajohto pois pistorasiasta.
6. Silppurin puhdistusta varten avaa etupaneelin kulmissa olevat kiristyspultit (4 kpl). Tämän jälkeen poista etupaneeli ja syöttösuppilo nostamalla ne pois paikaltaan. Poista terä avaamalla pyörimisakselin keskellä oleva kiinnityspultti. Avaamista varten akselia pitää tukea, jotta se ei pääse liikkumaan vapaasti pultin avaamisen aikana.
7. Puhdista silppurin takaseinä vedellä siten, että raaka-aineita ei jää silppurin takaseinään tai reunoille. Varo kuitenkin, että vettä ei pääse menemään akselin kautta silppurin sähköosiin. Huuhtelee vedellä silppurin etupaneeli, syöttösuppilo, terä sekä kaikki pienet osat siten, että niihin ei jää yhtään raaka-aineita kiinni. Jätä osat kuivumaan siksi aikaa, kunnes kaikki huuhteluvesi on haihtunut.
8. Laita terä, etupaneeli ja syöttösuppilo takaisin paikalleen asianmukaisella tavalla.

**Silverson AX5-roottori-staattorisekoitin**

Raaka-aineiden hajotustoimenpide suoritettiin seuraavanlaisten ohjeiden mukaisesti:

1. Aseta sekoitusastia sekoittimen terän alapuolelle. Suositeltavaa on myös asettaa astian alle sekoittimen mukana tullut kumimatto, joka estää astiaa liikkumasta sekoituksen

- aikana. Sekoitusastia tulisi asettaa siten, että terä ei ole aivan astian keskellä, jotta sekoituksessa syntyvä pyörre ei kasva liian suureksi eikä seos ala roiskumaan.
2. Käynnistä sekoitin virtakytkimestä, joka sijaitsee sekoittimen takapuolella. Laske sekoittimen terä sopivalle korkeudelle käyttämällä sekoittimen etupuolella olevan ohjauspaneelin suuntanäppäimiä.
  3. Lisää nesteet sekoitusastiaan ja aloita sekoitus kääntämällä sekoittimen etupuolella olevan ohjauspaneelin säätönappi pois nolla-asennosta. Sekoittimen kierrosnopeus tulisi asettaa säätönupin avulla siten, että pyörre ei kasva liian suureksi eikä seosta ala roiskumaan. Sekoittimen kierrosnopeus on rajoitettu 6000 rpm:ään ja virta on rajoitettu 5 A:iin. Käytettävä kierrosnopeus tulee asettaa näiden raja-arvojen puitteissa. Sekoitinta ei saa missään nimessä pyörittää kuivana, vaan sekoittimen tulee aina käytettäessä olla upotettuna nesteseokseen.
  4. Lisää raaka-aineet säiliöön vähitellen. Varo kaatamasta raaka-aineita suoraan terän päälle, vaan pyri kaatamaan raaka-aineet astian reunalle. Halutessaan hajotukselle voi asettaa ajanoton painamalla sekoittimen etupuolella olevan ohjauspaneelin ajastinnäppäintä, jolloin ohjauspaneelissa näkyvä sekuntikello nollaantuu ja alkaa ottaa aikaa automaattisesti.
  5. Kun hajotus on ohi, laita sekoitus pois päältä kääntämällä sekoittimen etupuolella olevan ohjauspaneelin säätönappi nolla-asentoon. Nosta terä pois seoksesta käyttämällä sekoittimen etupuolella olevan ohjauspaneelin suuntanäppäimiä. Nosta sekoitusastia pois sekoittimen terän alapuolelta.
  6. Sekoittimen terän puhdistusta varten aseta vettä sisältävä astia sekoittimen terän alapuolelle. Laske sekoittimen terä alas käyttämällä sekoittimen etupuolella olevan ohjauspaneelin suuntanäppäimiä. Aloita sekoitus vedellä kääntämällä sekoittimen etupuolella olevan ohjauspaneelin säätönappi pois nolla-asennosta. Sekoitusnopeus tulisi asettaa niin korkealle kuin mahdollista, jotta terään ja sitä ympäröivään rakenteeseen kiinni jääneet raaka-ainepartikkelit irtoaisivat. Sekoita usean minuutin ajan, jonka jälkeen laita sekoitus pois päältä kääntämällä sekoittimen etupuolella olevan ohjauspaneelin säätönappi nolla-asentoon. Nosta terä pois seoksesta käyttämällä sekoittimen etupuolella olevan ohjauspaneelin suuntanäppäimiä. Nosta vesiastia pois sekoittimen terän alapuolelta.

7. Tarvittaessa toista puhdistus asettamalla uusi vettä sisältävä astia sekoittimen terän alapuolelle ja suorita loput puhdistukseen liittyvät toimenpiteet siten, että sekoittimen terään ja sen tukirakenteeseen ei jää yhtään raaka-aineita kiinni.
8. Kun puhdistus on suoritettu, jätä terä yläasentoon ja sammuta sekoitin virtakytkimestä, joka sijaitsee sekoittimen takapuolella. Jätä sekoittimen terä kuivumaan.

### **Syöttösäiliö 1**

Syöttöseosta sekoitettiin syöttösäiliössä 1 seuraavien ohjeiden mukaisesti:

1. Varmista, että syöttösäiliön pohjaventtiili on kiinni, sekoitin on tukevasti kiinnitetty moottorin alapuolella olevaan istukkaan ja sekoituksenestolevyt ovat tukevasti kiinnitetty säiliön ulkoreunoille.
2. Kaada syöttöseos syöttösäiliöön. Mikäli seos laimennetaan syöttösäiliössä, niin kaada ensin liuotin ja sen jälkeen vasta kiintoaine-nestesuspensio.
3. Käynnistä sekoittimen moottori taajuusmuuttajan sivussa olevasta virtakytkimestä. Aseta sekoittimen kierrosnopeus sopivaan arvoon kääntämällä taajuusmuuttajan säätönappia ja käynnistä sekoitus painamalla taajuusmuuttajan Start-nappia.
4. Sekoita noin 10 minuuttia ja avaa pohjaventtiili, jonka jälkeen syöttöseoksen pumppaus voidaan aloittaa. Sekoittimen kierrosnopeutta voidaan muuttaa tarvittaessa kokeen aikana kääntämällä taajuusmuuttajan säätönappia.
5. Kokeen lopussa sekoitus lopetetaan painamalla taajuusmuuttajan Stop-nappia. Syöttösäiliön pohjalle jäänyt seos poistetaan pohjaventtiilin kautta joko laskemalla seos letkun läpi erilliseen astiaan tai pumppaamalla seos pois syöttösäiliöstä.
6. Syöttösäiliö puhdistetaan käyttämällä vesilettoa, pesuainetta ja harjaa. Tarkoituksena on harjata kaikki syöttöseoksesta jääneet tahrat pois syöttösäiliöstä. Lopuksi syöttösäiliö huuhdellaan vedellä huolellisesti, jotta sinne ei jää yhtään pesuvettä.

### **Syöttösäiliö 2**

Syöttöseosta sekoitettiin syöttösäiliössä 2 seuraavien ohjeiden mukaisesti:

1. Varmista, että syöttösäiliön pohjaventtiili on kiinni, sekoitin on tukevasti kiinnitetty tukivarteen ja sekoituksenestolevyt ovat tukevasti kiinnitetty säiliön ulkoreunoille.

2. Kaada syöttöseos syöttösäiliöön. Mikäli seos laimennetaan syöttösäiliössä, niin kaada ensin liuotin ja sen jälkeen vasta kiintoaine-nestesuspensio.
3. Käynnistä sekoittimen moottori taajuusmuuttajan alapuolella olevasta virtakytkimestä. Aseta sekoittimen kierrosnopeus sopivaan arvoon kääntämällä taajuusmuuttajan sivussa olevaa säätönuppia ja käynnistä sekoitus säätönupin vieressä olevasta katkaisijasta.
4. Sekoita noin 10 minuuttia ja avaa pohjaventtiili, jonka jälkeen syöttöseoksen pumppaus voidaan aloittaa. Sekoittimen kierrosnopeutta voidaan muuttaa tarvittaessa kokeen aikana kääntämällä taajuusmuuttajan sivussa olevaa säätönuppia.
5. Kokeen lopussa sekoitus lopetetaan taajuusmuuttajan säätönupin vieressä olevasta katkaisijasta. Syöttösäiliön pohjalle jäänyt seos poistetaan pohjaventtiilin kautta joko laskemalla seos letkun läpi erilliseen astiaan tai pumppaamalla seos pois syöttösäiliöstä.
6. Syöttösäiliö puhdistetaan käyttämällä vesiletkua, pesuainetta ja harjaa. Tarkoituksena on harjata kaikki syöttöseoksesta jääneet tahrat pois syöttösäiliöstä. Lopuksi syöttösäiliö huuhdellaan vedellä huolellisesti, jotta sinne ei jää yhtään pesuvettä.

### **Flowrox LPP-D15-letkupumppu**

Flowrox LPP-D15-letkupumppua operoitiin seuraavien ohjeiden mukaisesti:

1. Varmista, että letkuliitännät pumpusta syöttösäiliöön ja ultraäänimoduuliin ovat asianmukaisesti kiinnitetty, eivätkä ne vuoda mistään kohtaa. Varmista myös, että syöttösäiliön poistoventtiili on auki, ennen kuin aloitat pumppauksen.
2. Käynnistä pumppu laittamalla virtajohto pistorasiaan. Pumpun asetettu tilavuusvirtaus voidaan asettaa haluttuun arvoon välillä 0–2,5 L/min taajuusmuuttajassa olevan säätönupin avulla.
3. Avaa pumppuun yhdistetyllä tietokoneella LabVIEW-ohjelma. Avaa pumpun käyttöön tarkoitettu ohjelma, klikkaa ”Start to measure” ja sen jälkeen ”To measure”, jonka jälkeen pumppua on mahdollista operoida LabVIEW-ohjelman avulla. Pumppua on mahdollista operoida ”Manual”-tilassa joko taajuusmuuttajaan asetetulla tilavuusvirtauksella f1 tai pumpun maksimitilavuusvirtauksella f2, joka on 2,5 L/min. Pumppua voidaan myös operoida ”Ramping”-tilassa käyttäen molempia



tilavuusvirtauksia vuoroperään siten, että molempien tilavuusvirtausten kestoaika voidaan määrittää LabVIEW:ssä. Aseta halutut asetukset ja klikkaa ”RUN”, jonka jälkeen pumppaus syöttösäiliöstä ultraäänimoduuliin alkaa.

4. Kokeen loputtua lopeta pumppaaminen klikkaamalla LabVIEW:stä ”Running”. Varmista, että letkupumpun sisälle ei jää syöttöseosta pumppaamalla vettä letkujen läpi kokeen jälkeen. Lopuksi sulje LabVIEW tietokoneella ja katkaise virta pumpusta ottamalla virtajohto pois pistorasiasta.

### **Ultraäänimoduuli ja Weber Ultrasonics MG-ultraäänigeneraattori**

Ultraäänimoduulin ja Weber Ultrasonics MG-ultraäänigeneraattorin operointi suoritettiin seuraavien käyttöohjeiden mukaisesti:

1. Varmista, että moduulin kansi on pultattu tiukasti kiinni moduuliin. Varmista myös, että kaikki moduulin venttiilit ovat kiinni, lukuun ottamatta mahdollista ulostulon yhteydessä käytettävää venttiiliä. Lisäksi varmista, että moduulin ulostulo on asetettu asianmukaisesti ja seos pääsee liikkumaan hallitusti ulos moduulista. Ulostuloletku tulee asettaa joko täryseulan syöttöaukon tai erillisen keräysastian yläpuolelle, riippuen mihin ulostulo halutaan ohjata moduulista.
2. Kiinnitä lämpömittarit moduulin syöttöön ja ulostuloon. Lämpötiladataa voidaan tallentaa LabVIEW-ohjelman avulla samalla, kun pumppua operoidaan.
3. Täytä moduuli vedellä ennen kokeen aloitusta. Vettä voidaan syöttää moduuliin pumppaamalla vettä syöttösäiliöstä tai kiinnittämällä vesijohtoletku suoraan moduulin syöttöyhteeseen ja laskemalla moduuli täyteen vesijohtovettä.
4. Kiinnitä pumppuun yhteydessä oleva syöttöletku asianmukaisesti ultraäänimoduulin syöttöyhteeseen ja varmista, että liitäntä vuoda mistään kohtaa.
5. Mikäli kokeessa käytetään ultraääntä, käynnistä Ultrasonics MG-ultraäänigeneraattori sen etupuolella olevasta virtakatkaisijasta. Generaattorin päävalikko aukeaa, josta voidaan muuttaa ultraäänien käyttöön liittyviä asetuksia. Generaattorin etupuolella olevaa säätönappia kääntämällä voidaan kelata läpi eri parametrejä. Painamalla säätönappi pohjaan parametrin asetusarvo aukeaa ja tämän jälkeen säätönappia kääntämällä voidaan muuttaa parametrin asetusarvoa. Esimerkiksi nimellinen ultraääniteho voidaan asettaa haluttuun arvoon välillä 50–100 % generaattorin

- maksimitehosta, joka on 2000 W. Ultraääntä voidaan myös käyttää pulssitetusti valitsemalla ultraäänigeneraattorin päävalikosta ultraäänen ajastusasetukset, josta voidaan asettaa ultraäänen vuoronperäinen käyttöaika ja käyttämätön aika.
6. Aloita syöttöseoksen pumppaaminen moduulin sisälle. Aloita myös moduulin syötön ja ulostulon lämpötilan tallennus klikkaamalla LabVIEW:llä käytetyn ohjelman ”Save”-kohdasta ”No”, jolloin tekstiksi muuttuu ”Yes” ja tallennus alkaa. LabVIEW tallentaa myös ympäröivän tilan lämpötilan arvoja erillisen lämpömittarin avulla. Asetetulla ohjelmalla lämpötiladataa tallennetaan sekunnin välein kaikista LabVIEW:iin yhdistetyistä lämpömittareista niin pitkään, kun tallennus on päällä.
  7. Suojaa kuulosi, mikäli ultraääntä käytetään kokeessa. Käynnistä ultraääni painamalla generaattorin etupuolella olevaa ON/OFF-nappulaa noin minuutti sen jälkeen, kun syöttöseoksen pumppaaminen on aloitettu. Tuolloin syöttöseos on liikkunut syöttöletkujen sisällä tarpeeksi, jotta kiintoaineita alkaa ilmaantua moduulin syöttöön.
  8. Kokeen loppuessa sammuta ultraääni painamalla generaattorin etupuolella olevaa ON/OFF-nappulaa, mikäli ultraääntä on käytetty kokeessa. Sammuta myös pumppu ja lopeta lämpötiladatan tallennus LabVIEW:ssä. Lämpötilan tallennus loppuu klikkaamalla LabVIEW:n ”Save”-kohdasta ”Yes”, jolloin tekstiksi muuttuu ”No” ja tallennus loppuu.
  9. Kokeen jälkeen irrota syöttöletku moduulin syöttöyhteestä ja avaa moduulin kannessa oleva paineentasausventtiili. Laske moduuli tyhjäksi ja kerää sisälle jäänyt seos erilliseen astiaan moduulin ulostulosta. Poista lämpömittarit moduulin syötöstä ja ulostulosta.
  10. Puhdistusta varten avaa moduulin ja kehikon välillä olevassa alemmassa kiinnityskohdassa oleva kiinnityspultti sekä kiristysmutteri. Poista pultti ja mutteri. Kallista moduuli vaaka-asentoon ja kiinnitä kiinnityspultti ja kiristysmutteri vaaka-asennossa olevaan kehikon kiinnityskohtaan. Avaa kannen kiinnityspulttien kiristysmutterit. Poista kaikki pultit ja mutterit.
  11. Poista moduulin sisällä oleva ultraäänisauva sekä sitä ympäröivä spiraali vetämällä moduulin kantta pois päin moduulista. Aseta ultraäänisauva ja spiraali varoen tasaiselle alustalle. Huuhtelee sauva ja spiraali huolellisesti puhtaaksi vedellä siten, että syöttöseosta tai kiintoaineita ei jää niihin yhtään kiinni.
  12. Avaa kehikon ja moduulin vaaka-asennon kiinnityskohdassa oleva kiinnityspultti ja kiristysmutteri. Poista pultti ja mutteri kehikon kiinnityskohdasta. Nosta moduuliputki

takaisin pystyasentoon ja kiinnitä kiinnityspultti ja kiristysmutteri paikalleen pystyasennon alempaan kiinnityskohtaan. Aseta moduulin ulostulo keräysastian päälle, johon voidaan laskea moduulin sisältä tulevat nesteet. Huuhtelee moduuliputken sisäpinnat vedellä huolellisesti puhtaaksi siten, että syöttöseosta tai kiintoaineita ei jää yhtään moduulin sisälle.

13. Avaa jälleen kiinnityspultti ja kiristysmutteri. Poista pultti ja mutteri. Nosta moduuli vaaka-asentoon ja kiinnitä kiinnityspultti sekä kiristysmutteri vaaka-asennon kiinnityskohtaan. Laita ultraäänisauva ja sitä ympäröivä spiraali takaisin moduuliputken sisälle. Työnnä kansi aivan kiinni ja laita kaikki kannen kiinnityspultit ja kiristysmutterit takaisin paikalleen. Varmista, että pultit ovat kiinnitetty tasaisesti ja tiukasti.
14. Avaa kehikon ja moduulin vaaka-asennon kiinnityskohdassa oleva kiinnityspultti ja kiristysmutteri. Poista pultti ja mutteri kehikon kiinnityskohdasta. Nosta moduuliputki takaisin pystyasentoon ja kiinnitä kiinnityspultti ja kiristysmutteri paikalleen pystyasennon alempaan kiinnityskohtaan.

### **Virto VPB 450-täryseula**

Virto VPB 450-täryseulaa operoitiin seuraavien ohjeiden mukaisesti:

1. Varmista, että seula sekä sen alapuolella olevat irralliset osat ovat asetettu asianmukaisesti paikalleen. Kiristä täryseulan kansi ennen kokeen aloitusta kannen reunoilla olevien sormimuttereiden (5 kpl) avulla. Kiristä jokainen sormimutteri tasaisesti käsineen niin tiukalle, kuin mahdollista, jotta kansi on suorassa ja tukevasti täryseulan päällä.
2. Aseta moduulin ulostuloletku täryseulan syöttöaukon yläpuolelle laittamalla letku esimerkiksi statiivin ja kouran muodostamaan tukirakenteeseen kiinni. Aseta letku siten, että sen suuaukko ei ole aivan täryseulan keskikohdan päällä, vaan hieman reunalla. Suuntaa myös letku siten, että se syöttää seosta täryseulan kiintoaineiden ulostulosta pois päin. Ulostuloletku sekä sen kanssa käytetyt tukirakenteet tulisi asettaa vähintään 5 cm päähän täryseulan liikkuvista osista, jotta täryseula ei käynnissä ollessaan osu letkuun tai sen tukirakenteisiin.

3. Aseta keräysastiat nesteen ja kiintoaineiden ulostulojen alapuolelle. Nesteiden ulostulon ympärille kannattaa laittaa esimerkiksi molemmista päistä avonainen muovipussi tai jokin muu suoja, jotta nesteet eivät roisku ympäriinsä. Keräysastiat tulee myös asettaa vähintään 5 cm päähän täryseulan liikkuvista osista, jotta täryseula ei käynnissä ollessaan osu astioihin.
4. Käynnistä täryseula taajuusmuuttajassa olevaa käynnistysnappia painamalla, kun moduulin ulostulosta alkaa tulla seosta. Seuraa kokeen aikana, että kiintoaineet ja nesteet tulevat jatkuvasti omista ulostuloistaan pois täryseulalta, eikä täryseulan päälle ala akkumuloitua seosta.
5. Kokeen loputtua sammuta täryseula taajuusmuuttajassa olevaa sammutusnappia painamalla.
6. Puhdistusta varten avaa täryseulan kannen kiristysmutterit ja poista kansi täryseulan päältä. Poista myös kannen alla oleva seula sekä sen alapuolella olevat irralliset osat. Huuhtelee kansi, kaikki irralliset osat sekä täryseulan pohja ja reunat huolellisesti vedellä siten, että niihin ei jää yhtään syöttöseosta tai kiintoaineita kiinni. Jätä osat kuivumaan siksi aikaa, kunnes kaikki huuhteluvesi on haihtunut.
7. Kiinnitä kaikki osat asianmukaisesti takaisin paikoilleen.

### **Angel 20K-GS-ruuvipuristin**

Angel 20K-GS-ruuvipuristinta operoitiin seuraavien ohjeiden mukaisesti:

1. Ennen kokeen aloitusta varmista ruuvipuristimesta, että kaikki irralliset osat ovat kiinnitetty tiukasti ja asianmukaisesti paikalleen. Irrallisiin osiin sisältyy ruuvit, puristimen kansi, suodatuskotelo, roiskekansi, erotuskansi sekä paineyksikkö.
2. Aseta keräysastiat suodosnesteeseen ja kiintoainekakun ulostulojen alapuolelle.
3. Käynnistä ruuvipuristin ohjausyksikön päävirtakytkimestä.
4. Ruuvit alkavat pyöriä ohjausyksikön Start-nappia painamalla. Syötä kiintoaineseosta ruuvipuristimelle ruuvien yläpuolella olevan syöttösuppilon kautta. Älä pidä ruuvipuristinta päällä tyhjiltään pitkiä aikoja, vaan sammuta se pikimmiten, kun syöttösuppilo on tyhjenee kiintoaineseoksesta. Sammuttaminen tapahtuu painamalla ohjausyksikön Stop-nappia.
5. Kokeen jälkeen sammuta ruuvipuristin kääntämällä päävirtakytkin nolla-asentoon.

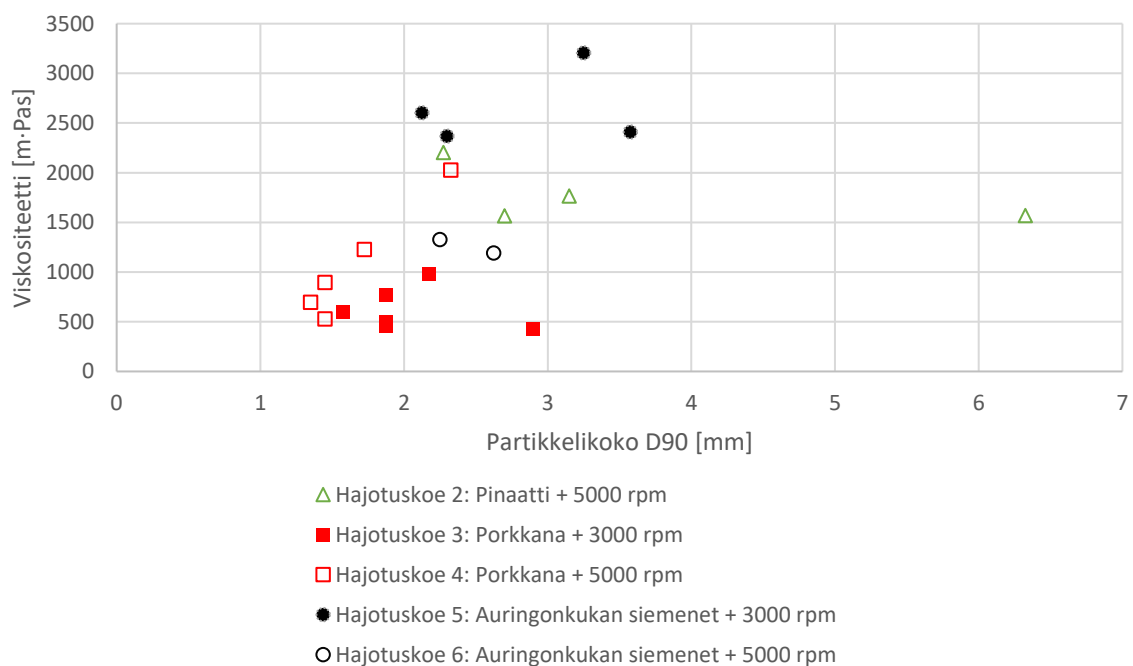
6. Puhdistusta varten irroita kaikki irralliset osat. Huuhtelee kaikki irralliset osat sekä syöttösuppilo ja ruuvipesä huolellisesti vedellä siten, että niihin ei jää yhtään syöttöseosta tai kiintoaineita kiinni. Jätä osat kuivumaan siksi aikaa, kunnes kaikki huuhteluvesi on haihtunut.
7. Kiinnitä kaikki osat asianmukaisesti takaisin paikalleen.

LIITE IV Pumpun minimi- ja maksimivirtaamaa vastaavia näennäisten viskositeettien tuloksia hajotuskokeissa

Liitetaulukko VI. Hajotuskokeista eri ajanhetkillä kerättyjen näytteen näennäisten viskositeettien arvot pumpun minimivirtaamaa (0,53 L/min) vastaavalla leikkausnopeudella.

Raaka-aine	Pinaatti	Porkkana		Auringonkukan siemenet	
Hajotuskoe	2	3	4	5	6
Sekoitusnopeus [rpm]	5000	3000	5000	3000	5000
Viskositeetti [mPa·s], 5 min	-	430	2028	-	1195
Viskositeetti [mPa·s], 10 min	-	981	1228	3206	1328
Viskositeetti [mPa·s], 15 min	1570	499	896	2410	1654
Viskositeetti [mPa·s], 20 min	1766	463	698	2371	1488
Viskositeetti [mPa·s], 25 min	2204	770	-	-	-
Viskositeetti [mPa·s], 30 min	1568	602	531	2604	1792

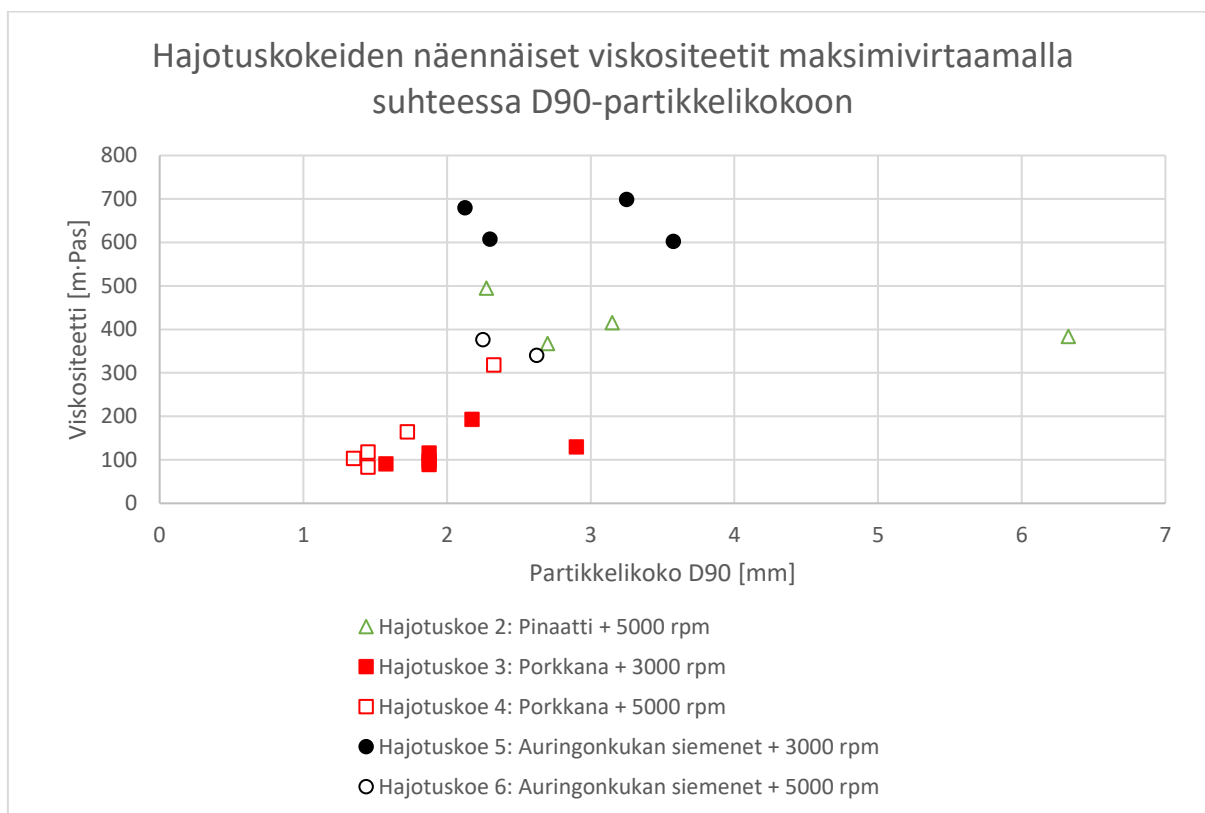
Hajotuskokeiden näennäiset viskositeetit minimivirtaamalla suhteessa D90-partikkelikokoon



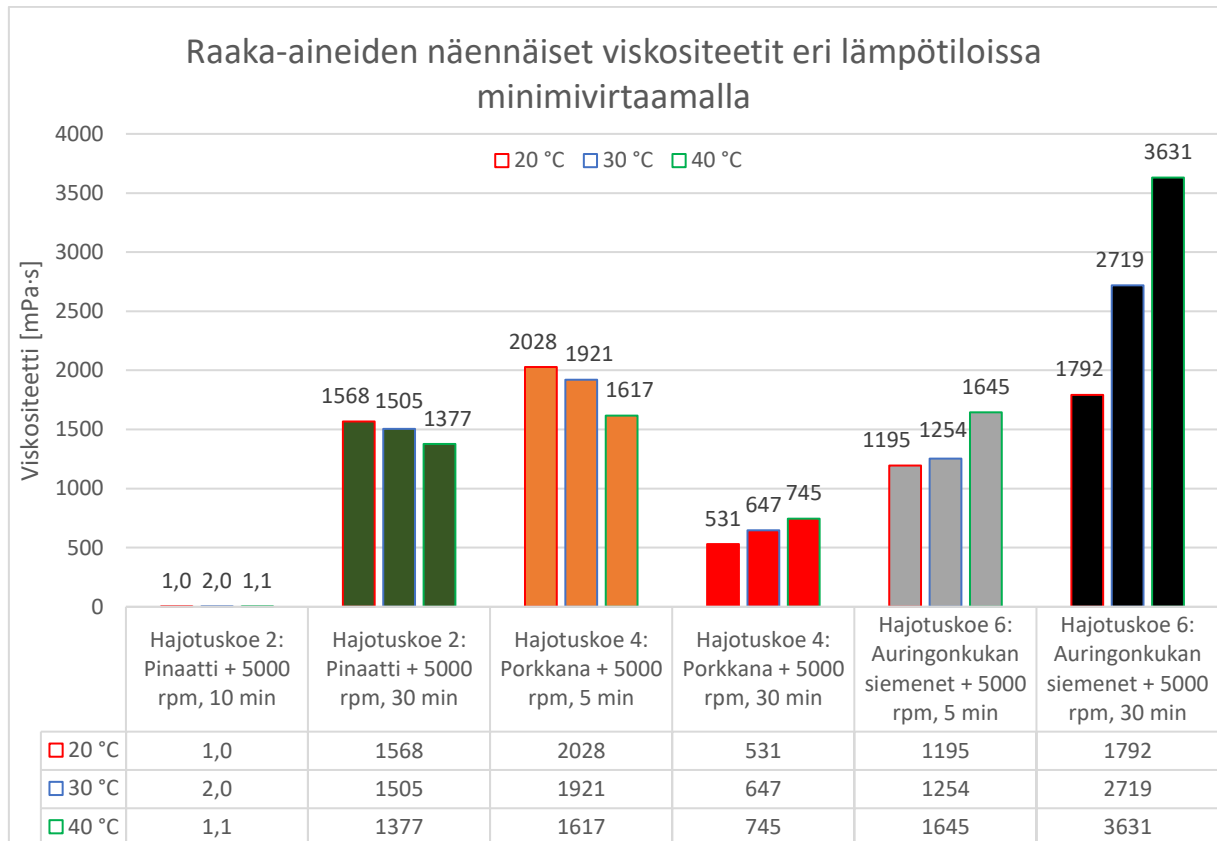
Liitekuva 7. Hajotuskokeiden näytteistä pumpun asetetulla minimivirtaamalla (0,53 L/min) määritetyt näennäiset viskositeetit samoista näytteistä määritettyihin D90-partikkelikokoihin verrattuna.

Liitetaulukko VII. Hajotuskokeista eri ajanhetkillä kerättyjen näytteiden näennäisten viskositeettien arvot pumpun maksimivirtaamaa (2,5 L/min) vastaavalla leikkausnopeudella.

Raaka-aine	Pinaatti	Porkkana		Auringonkukan siemenet	
Hajotuskoe	2	3	4	5	6
Sekoitusnopeus [rpm]	5000	3000	5000	3000	5000
Viskositeetti [mPa·s], 5 min	-	130	318	-	340
Viskositeetti [mPa·s], 10 min	-	193	164	699	376
Viskositeetti [mPa·s], 15 min	383	97	118	602	453
Viskositeetti [mPa·s], 20 min	415	89	103	607	407
Viskositeetti [mPa·s], 25 min	495	116	-	-	-
Viskositeetti [mPa·s], 30 min	367	90	83	680	441

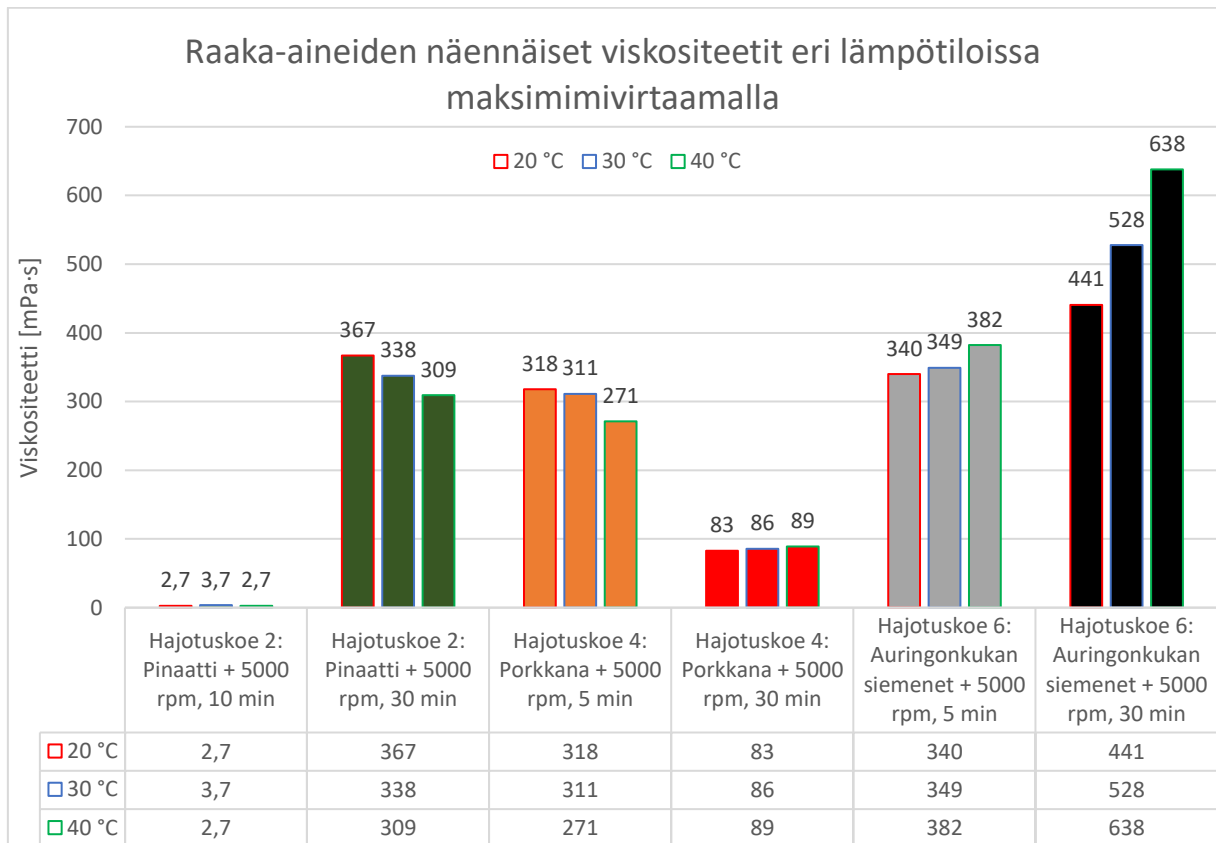


Liitekuva 8. Hajotuskokeiden näytteistä pumpun asetulla maksimivirtaamalla (2,5 L/min) määritetyt näennäiset viskositeetit samoista näytteistä määritettyihin D90-partikkelikokoihin verrattuna.



Liitekuva 9. Hajotuskokeissa 2,4 ja 6 hajotuksen alussa sekä hajotuksen lopussa kerätyistä näytteistä pumpun asetulla minimivirtaamalla (0,53 L/min) määritetyt näennäiset viskositeetit eri lämpötiloissa.

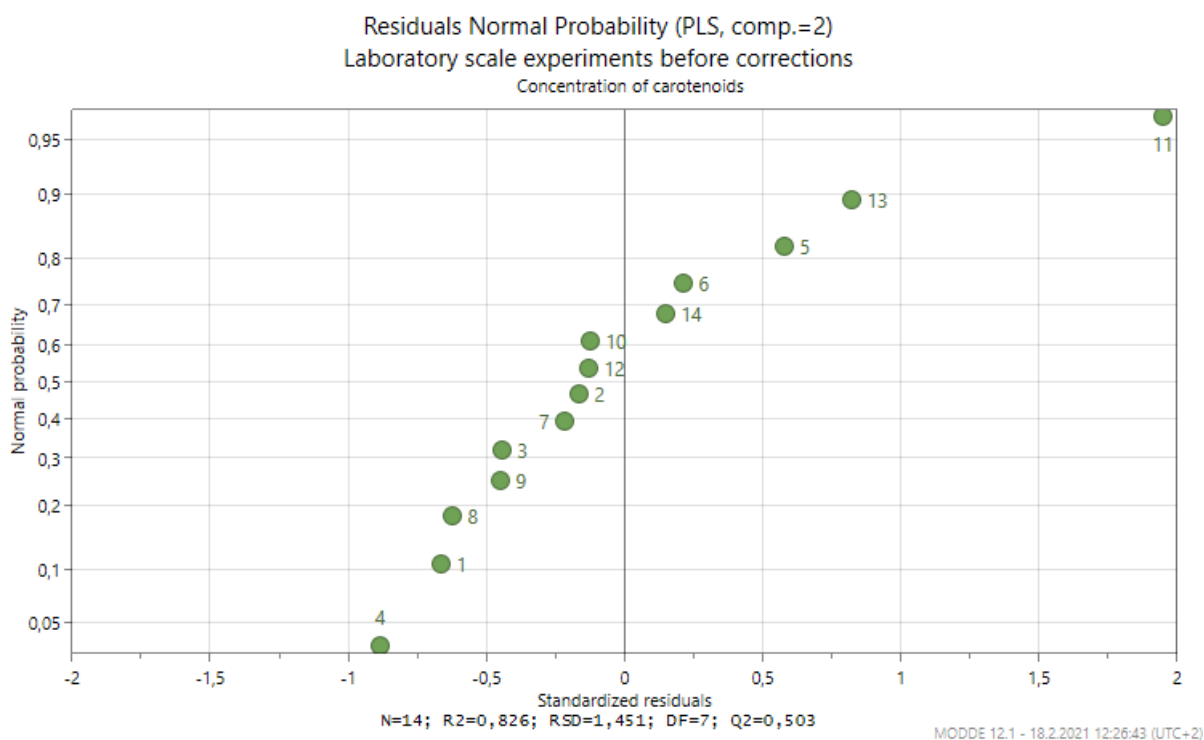




Liitekuva 10. Hajotuskokeissa 2,4 ja 6 hajotuksen alussa sekä hajotuksen lopussa kerätyistä näytteistä pumpun asetetulla maksimivirtaamalla (2,5 L/min) määritetyt näennäiset viskositeetit eri lämpötiloissa.

LIITE V Laboratoriomittakaavan kokeiden tuloksista MODDE Pro:lla luodun mallin kuvaajia ennen mallin optimointia

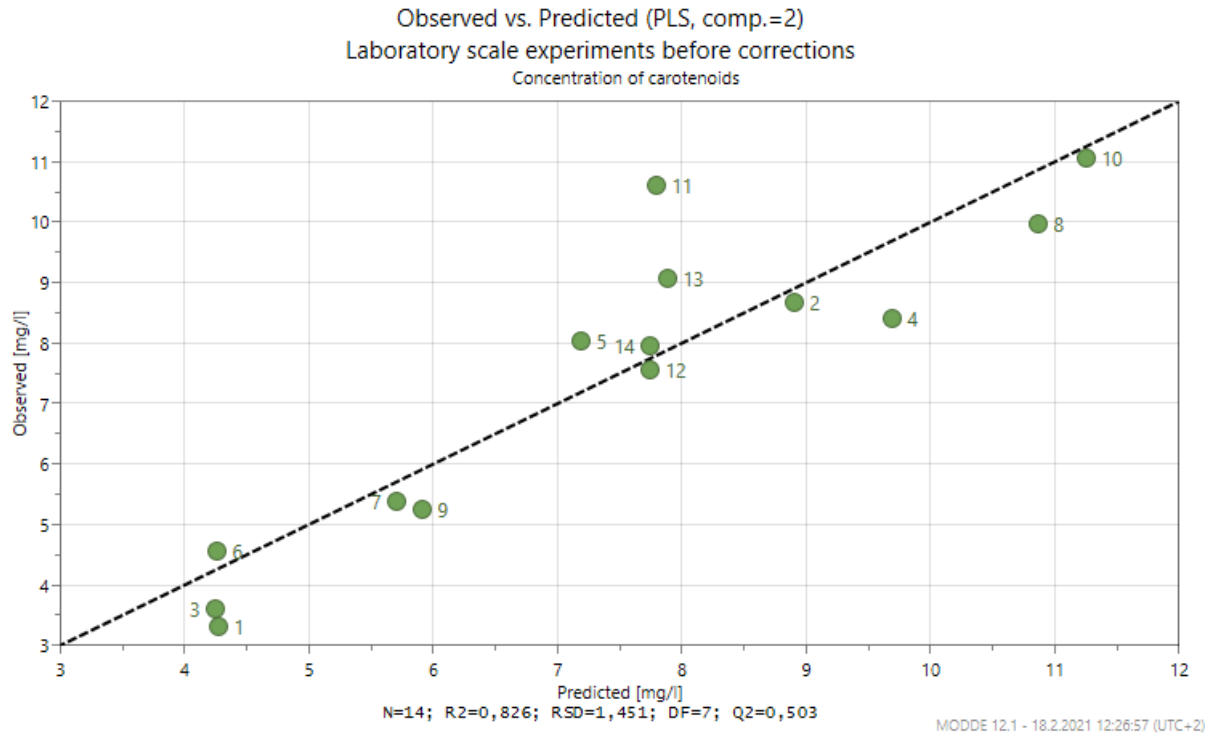
Liitekuvassa 11 esitettynä jäännösarvojen normaalijakauma välittömästi mallin luomisen jälkeen. Mallin tarkkuus paranee, kun kaikki koepisteet lähestyvät nollaa. Liitekuvasta 11 nähdään, että kaikki muut koepisteet olivat  $\pm 1$ :n keskihajonnan sisällä nolasta lukuun ottamatta koepistettä 11, jonka poikkeama nolasta oli hieman alle +2. Tämä saattaa olla merkki harharvosta, joka voidaan poistaa lopullisesta mallista.



Liitekuva 11. MODDE Pro:n tekemä jäännösarvojen normaalijakauma alussa.

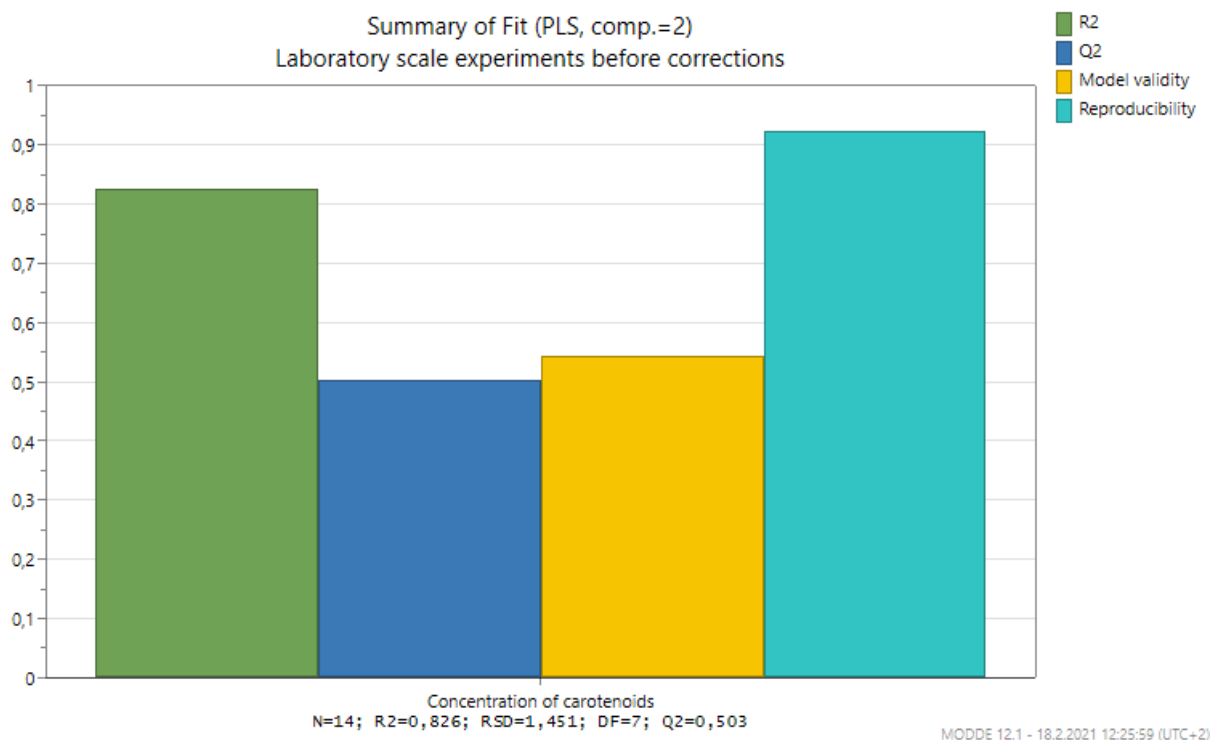
Liitekuvassa 12 esitettynä mallin ennustamien arvojen sekä mitattujen arvojen vastaavuudet mallin luomisen jälkeen. Jäännösarvojen normaalijakauman kuvaajassa (liitekuva 11) miinuspuolella olleet koepisteet tarkoittivat, että mallin tekemä ennustus oli mitattua arvoa suurempi. Lähellä nolaa olleet koepisteet puolestaan tarkoittivat, että mallin ennustama arvo oli lähellä mitattua arvoa ja suhteellinen etäisyys nolasta oli sama kuin etäisyys suorasta ennustettujen ja mitattujen arvojen kuvaajassa. Nämä kuvaajat korreloivat täten suoraan

toistensa kanssa ja liitekuvasta 12 voidaankin nähdä, että kaikki muut koepisteet olivat lähellä suoraa lukuun ottamatta jälleen koepistettä 11.



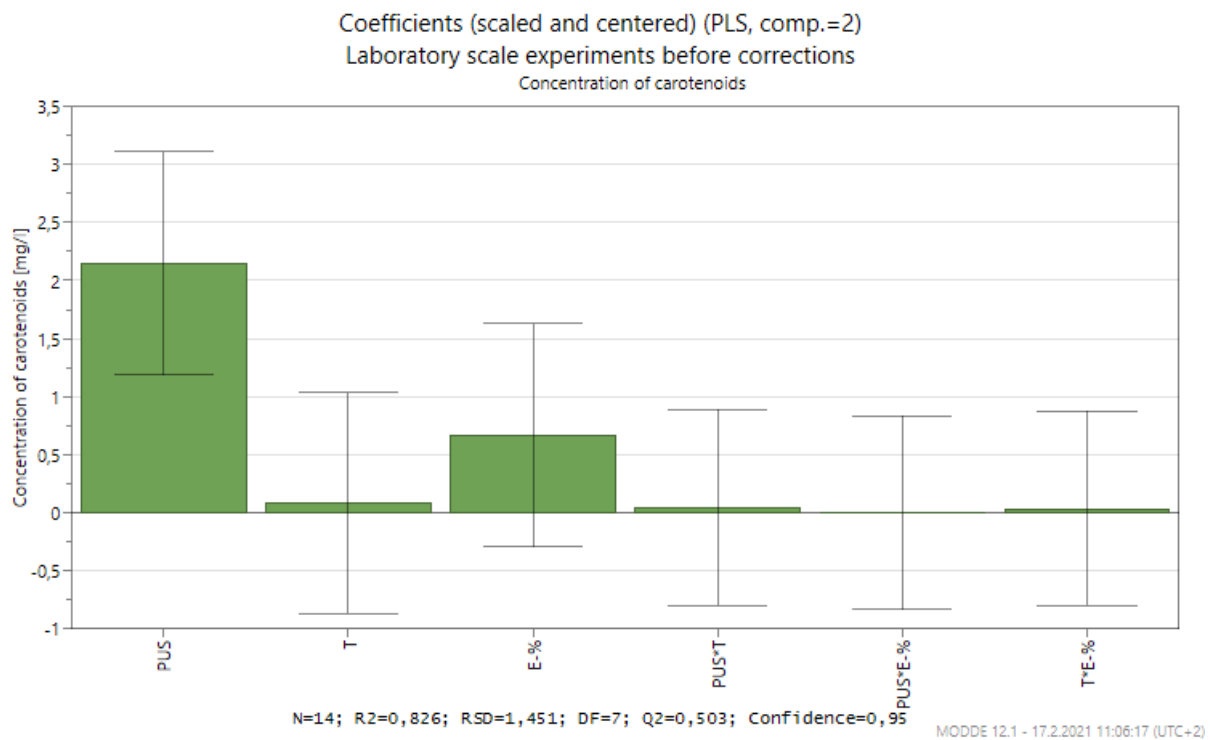
Liitekuva 12. MODDE Pro:n tekemä ennustettujen arvojen ja mitattujen arvojen vastaavuus alussa.

Liitekuvassa 13 esitettynä mallin sovituksen yhteenveto heti mallin luomisen jälkeen. Liitekuvasta 13 nähdään, että yhteensopivuuden aste  $R^2$  oli alussa 0,826 ja ennustusaste  $Q^2$  oli 0,503. Mallin tarkkuus paranee, kun näiden suureiden arvot lähestyvät 1:tä.



Liitekuva 13. MODDE Pro:n tekemä sovituksen yhteenveto alussa.

Skaalatut ja keskitetyt muuttujien kertoimet mallin luomisen jälkeen on esitetty liitekuvasssa 14. Vertailussa yksittäisten muuttujien sekä muuttujien välisten neliöiden vaikutusten suuruus karotenoidien kokonaiskonsentraatioon. Hyvään malliin sisällytetään muuttujat, joiden kertoimet poikkeavat selkeästi nolasta ja joiden virhepalkki ei mene nollan yli. Liitekuvassta 14 nähdään, että ultraäänen nimellisteho ( $P_{US}$ ) vaikutti selkeästi enemmän karotenoidien konsentraatioon, kuin lämpötila (T), liuottimen etanolipitoisuus (E-%) tai muuttujien keskinäiset neliöt. Ultraäänen nimellisteho oli myös ainut muuttuja, jonka virhepalkki ei mennyt nollan yli.



Liitekuva 14. MODDE Pro:n tekemät skaalatut ja keskitetyt muuttujien kertoimet alussa.