

**VAASAN YLIOPISTO**

**TEKNILLINEN TIEDEKUNTA**

**ENERGIATEKNIikka**

Nelli Vanhala

**UUSIUTUVIEN DIESELPOLTTOAINEIDEN VAIKUTUS PAKO-  
KAASUN PIENHIUKKASTEN KOOSTUMUKSEEN**

Diplomityö, joka on jätetty tarkastettavaksi diplomi-insinöörin tutkintoa varten Vaasassa 24.08.2016

Työn valvoja

Professori Seppo Niemi

Työn ohjaaja

Kemisti Katriina Sirviö

## ALKUSANAT

Uusiutuvien dieselpolttoaineiden vaikutusta pakokaasun hiukkasten koostumukseen on tutkittu vielä suhteellisen vähän, vaikka niiden käytön toivotaan lisääntyvän merkittävässä määrin. Tätä tulevaisuuden kannalta merkittävää ja mielenkiintoista aihetta on tutkittu muun muassa Vaasan yliopistossa.

Diplomityö on tehty Vaasan yliopiston teknillisessä tiedekunnassa osana energiatekniikan diplomi-insinööritutkintoa. Tutkimusaiheen sain työni valvojana toimineelta professorilta, Seppo Niemeltä. Työni ohjaajana toimi Katriina Sirviö, jonka kanssa teimme yhdessä polttomoottorilaboratoriossa koejärjestelyitä ja suoritimme mittauksia. Haluan erityisesti kiittää Seppoa ja Katriinaa asiantuntevasta avusta sekä hyvistä ja selkeistä neuvoista koko diplomityön tekemisen aikana. Haluan kiittää Seppoa ja Jaakko Yli-Ojanperää työni tarkastamisesta.

Haluan kiittää laboratorioinsinööriä Olav Nilssonia, koska häneltä sain merkittävää teknillistä perehdytystä tutkimusten aikana. Hiukkasten alkuaineanalyyseistä haluan kiittää Ari Väliheikkiä ja Mika Huuhtasta.

Lisäksi kiitän vanhempiani ja avopuolisoani kannustuksesta ja avusta yliopisto-opiskeluni eri vaiheissa.

Vaasassa 24.08.2016

Nelli Vanhala

<b>SISÄLLYSLUETTELO</b>		<b>sivu</b>
	TIIVISTELMÄ	12
	ABSTRACT	13
1	JOHDANTO	14
2	PIENHIUKKASET	16
	2.1 Koko ja muoto	16
	2.2 Kokojakauma	20
	2.3 Koostumus	21
	2.3.1 Kiinteät jakeet	22
	2.3.2 Orgaaniset jakeet	24
	2.3.3 Sulfaattihiukkaset	25
	2.3.4 Nitraattijakeet	26
3	AIKAISEMPIA TUTKIMUSTULOKSIA	27
	3.1 Uusiutuva dieselpolttoaine	27
	3.2 Biodieselpolttoaine	29
	3.3 Tiivistelmä aikaisemmista tutkimustuloksista	37
4	KOEJÄRJESTELYT	38
	4.1 Koemoottori	40
	4.2 Koepolttoaineet ja voiteluöljy	41
	4.3 Mittalaitteet ja mittausten menetelmät	42
	4.3.1 PerkinElmer Optima 7000 DV ICP OES -spektrometri	42
	4.3.2 AVL 415S -savutusmittari	43
	4.3.3 Dekati DLPI -alipaineimpaktori	44
	4.3.4 Zeiss Sigma FE-SEM -kenttäemissiopyyhkäisyelektronimikroskoopi	50
	4.4 Tutkimuksen kulku	51
5	TULOKSET	52
	5.1 Polttoaine- ja voiteluöljynäytteiden alkuaineanalyysit	52
	5.2 Savutus	53
	5.3 Alkuaineiden prosentiosuudet hiukkasissa	54
	5.3.1 DFO	55
	5.3.2 B20	55
	5.3.3 B50	56
	5.3.4 B100	56
6	TULOSTEN VERTAILU JA TULKINTA	61
	6.1 Kaikki tarkastelupisteet	61
	6.2 Keräysfolioiden tarkastelu lukuun ottamatta alumiinia	72
	6.3 Suodattimien tarkastelu	76
	6.4 Jatkotutkimukset	78
7	JOHTOPÄÄTÖKSET	79

8	YHTEENVETO	81
	LÄHDELUETTELO	83
	LIITTEET	88

**KUVALUETTELO****sivu**

- Kuva 1. (a) Epäsäännöllisen muotoinen hiukkanen, jonka tilavuutta kuvataan ympyrän katkoviivoilla. (b) Stokesin lain mukainen pyöreä pallo, jolla on sama tiheys kuin kohdan (a) hiukkasella. (c) pyöreä pallo kuvaa hiukkasen aerodynaamista halkaisijaa, kun pallon tiheys on 1 g/cm<sup>3</sup>. Hiukkasella ja palloilla on sama putoamisnopeus. (Eastwood 2008: 11; Hiukkastieto 2015c.) 17
- Kuva 2. Dieselmoottorin tuottamien hiukkasten kokoluokat aerodynaamisten halkaisijoiden mukaan sekä massa- ja lukumääräosuudet (DieselNet 2002). 18
- Kuva 3. Dieselmoottorin hiukkasten nukleaatio- ja kertymämoodin hiukkasia (Majewski & Khair 2006: 127). 20
- Kuva 4. Hiukkasten log-normaali lukumäärä- ja massajakauma (Hiukkastieto 2015b). 21
- Kuva 5. Hiukkasten jakamismenetelmä eri jakeisiin: sulfaatti, nitraatti, orgaaninen, hiili ja tuhka (Eastwood 2008: 44–45). 22
- Kuva 6. Hiilen primäärihiukkasen rakenne (Majewski & Khair 2006: 129). 23
- Kuva 7. TEM-mikroskooppikuva (a) hiilen primäärihiukkasesta ja (b) kasautuneista hiilen primäärihiukkasista (Majewski & Khair 2006: 129). 23
- Kuva 8. Hiukkaskoostumus moottorin pyörimisnopeuden ja kuorman funktiona (Majewski & Khair 2006: 130). 25
- Kuva 9. Eri polttoaineiden ja katalysaattoriyhdistelmien vaikutus alkuaineiden määrään hiukkasmassassa. 28
- Kuva 10. Orgaanisen jakeen, kuivan noen ja sulfaatin määrät hiukkasissa (Zhu ym. 2009: 1054). 30

Kuva 11. Hiukkasten alkuainekoostumukset eri pyörimisnopeuksilla polttoaineittain (Ashraful ym. 2015: 470–471).	34–35
Kuva 12. DFO:n ja RSO:n muodostamien hiukkasten koostumus ilman SCR-järjestelmää ja sen kanssa (Pietikäinen ym. 2014: 382).	36
Kuva 13. Technobothnian polttomoottorilaboratorio.	39
Kuva 14. Koe- ja mittalaitteistokaavio.	39
Kuva 15. Tutkimuksessa käytetty AGCO POWER -koemoottori.	40
Kuva 16. ICP-OES Optima 7000 DV.	43
Kuva 17. AVL 415S -savutusmittari (AVL 2011: 1).	44
Kuva 18. Dekatin alipaineimpaktori koottuna ja purettuna.	45
Kuva 19. Impaktorin toimintaperiaate (Dekati 2014: 27).	46
Kuva 20. Kahden tason päälle asennetut keräysfoliot.	47
Kuva 21. Impaktorin suodatin.	47
Kuva 22. Hiukkasten keräystehokkuuskäyrä halkaisijan funktiona (Dekati 2014: 28).	48
Kuva 23. Impaktorin päälle asennettu lämmitysvaippa.	49
Kuva 24. Kenttäemissiopyyhkäisyelektronimikroskooppi (Väliheikki 2016).	50
Kuva 25. Hiukkasten alkuaineiden massa- ja atomiosuus, kun polttoaineena käytettiin DFO:ta.	57
Kuva 26. Hiukkasten alkuaineiden massa- ja atomiosuus, kun polttoaineena käytettiin B20:ta.	58

Kuva 27. Hiukkasten alkuaineiden massa- ja atomiosuus, kun polttoaineena käytettiin B50:tä.	59
Kuva 28. Hiukkasten alkuaineiden massa- ja atomiosuus, kun polttoaineena käytettiin B100:aa.	60
Kuva 29. Alkuaineiden massaosuudet prosentteina polttoaineittain.	68
Kuva 30. Alkuaineiden atomiosuudet prosentteina polttoaineittain.	69
Kuva 31. Alkuaineiden määrä polttoaineittain suuruusjärjestyksessä sekä hiukkasista löytyneiden alkuaineiden lähteet.	71
Kuva 32. Alkuaineiden massaosuudet prosentteina polttoaineittain, kun alumiinia ei oteta huomioon.	74
Kuva 33. Alkuaineiden atomiosuudet prosentteina polttoaineittain, kun alumiinia ei oteta huomioon.	75
Kuva 34. Suodattimista analysoitujen hiukkasten alkuaineiden massaosuudet prosentteina polttoaineittain.	77
Kuva 35. Suodattimista analysoitujen hiukkasten alkuaineiden atomiosuudet prosentteina polttoaineittain.	77

<b>TAULUKKOLUETTELO</b>	<b>sivu</b>
Taulukko 1. Hiukkasten kokoluokat ja halkaisijat (Majewski & Khair 2006: 134).	18
Taulukko 2. Eri polttoaineiden hiukkaskoostumuksen massaosuudet prosentteina.	31
Taulukko 3. Koemoottorin teknisiä tietoja.	41
Taulukko 4. Käytetyt polttoaineet ja niiden ominaisuuksia.	42
Taulukko 5. Impaktorin tietoja (Dekati 2014: 2).	45
Taulukko 6. Impaktorin kanavien erittely (Dekati 2014: 3).	49
Taulukko 7. Eri polttoaineille suoritettujen ajojen asetukset ja kestot.	51
Taulukko 8. Polttoainenäytteiden alkuaineanalyysit.	53
Taulukko 9. Voiteluöljynäytteiden alkuaineanalyysit ennen ajoja ja ajojen jälkeen.	53
Taulukko 10. Mittauksien aikana saadut savutuksen vaihteluvälit.	54
Taulukko 11. Tutkitut alkuaineet polttoaine- ja voiteluöljynäytteistä sekä hiukkasista löytyneet alkuaineet.	62
Taulukko 12. Alkuaineiden esiintyminen hiukkasissa polttoaineittain.	72

## SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

### *Kreikkalaiset symbolit*

$\eta$	Kaasun dynaaminen viskositeetti
$\rho_0$	Hiukkasen yksikkömassatiheys (1g/cm <sup>3</sup> )
$\rho_p$	Hiukkasen massatiheys
$\chi$	Dynaaminen muotokerroin ei-pallomaisille hiukkasille

### *Muut symbolit*

$D_{50\%}$	Hiukkasen halkaisija
$D_j$	Suuttimen reiän halkaisija
$D_p$	Hiukkasen halkaisija
$d_{ae}$	Aerodynaaminen halkaisija
$d_e$	Ekvivalenttinen volymetrinen halkaisija
$g$	Putoamiskiihtyvyys
$U$	Hiukkassuihkun nopeus
$v_{ts}$	Putoamisnopeus

### *Lyhenteet*

Ag	Hopea
Al	Alumiini
B	Boori
Ba	Barium
Be	Beryllium
BMEP	Tehollinen keskipaine (Brake Mean Effective Pressure)
C	Hiili
Ca	Kalsium
CaSO <sub>4</sub>	Kalsiumsulfaatti

Cd	Kadmium
Ce	Cerium
CH <sub>2</sub>	Metyleeni
CH <sub>4</sub>	Metaani
C <sub>8</sub> H	Oktohiilivety
C <sub>9</sub> H	Enneahiilivety
Cl	Kloori
CNG	Paineistettu maakaasu (Compressed Natural Gas)
Co	Koboltti
CO	Hiilimonoksidi eli häkä
CO <sub>2</sub>	Hiilidioksidi
Cr	Kromi
Cu	Kupari
DFO	Dieselpolttoaine (Diesel Fuel Oil)
DLPI	Matalapaineinen impaktori (Low Pressure Impactor)
EC	Alkuainehiili (Elemental Carbon)
EDS	Energia dispersiivinen röntgenspektrometri (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy)
F	Fluori
Fe	Rauta
FE-SEM	Kenttäemissiopyyhkäiselektronimikroskooppi (Field Emission Scanning Electron Microscope)
FSN	Savutusluku (Filter Smoke Number)
HC	Hiilivety
HNO <sub>3</sub>	Typpihappo
H <sub>2</sub> O	Vesi
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Rikkihappo
HVO	Vetykäsittely kasviöljy (Hydrotreated Vegetable Oil)
ICP OES	Induktiivinen plasma-optinen emissiospektrometri (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)

K	Kalium
Kr	Krypton
Li	Litium
Mg	Magnesium
Mn	Mangaani
Mo	Molybdeeni
N	Typpi
N <sub>2</sub>	Typpimolekyyli
Na	Natrium
Ni	Nikkeli
NO <sub>2</sub>	Typpidioksidi
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitraatti-ioni
NO <sub>x</sub>	Typen oksidit
N <sub>y</sub> O <sub>x</sub>	Typen oksidit
O	Happi
O <sub>2</sub>	Happimolekyyli
P	Fosfori
PAH	Moniytiminen aromaattinen hiilivety-yhdiste (Polynuclear Aromatic Hydrocarbons)
PB	Palmubiodieselpolttoaine (Palm Biodiesel)
PM	Hiukkasmassa (Particulate Matter)
PM <sub>10</sub>	Karkeat hiukkaset (PM10)
PM <sub>2.5</sub>	Pienhiukkaset (Fine Particles)
PM <sub>0.1</sub>	Ultrapienet hiukkaset (Ultrafine Particles)
PME	Palmuöljy metyyliesteriä (Palm Methyl Ester)
PN	Hiukkaslukumäärä (Particulate number)
RME	Rypsimetyyliesteri (Rapeseed Methyl Ester)
RSO	Käsittelemätön rapsiöljy (untreated Rape Seed Oil)
S	Rikki
Sb	Antimoni
SCR	Selektiivinen katalyyttinen pelkistys (Selective Catalytic

	Reduction)
Si	Pii
SO <sub>2</sub>	Rikkidioksidi
SO <sub>3</sub>	Rikkitrioksidi
SO <sub>4</sub>	Sulfaatti
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sulfaatti-ioni
SOF	Orgaaninen jae (Soluble Organic Fraction)
SOL	Kiinteä jae (Solid Fraction)
Sr	Strontium
TGA	Termogravimetrinen analyysi (Thermogravimetric analysis)
TEM	Transmissioelektronimikroskooppi (Transmission Electron Microscope)
Ti	Titaani
ULSD	Matalarikkinen dieselöljy (Ultra Low Sulfur Diesel)
VOF	Haihtuva orgaaninen jae (Volatile Organic Fraction)
W	Volframi
Zn	Sinkki
Zr	Zirkonium

---

**VAASAN YLIOPISTO****Teknillinen tiedekunta**

<b>Tekijä:</b>	Nelli Vanhala
<b>Diplomityön nimi:</b>	Uusiutuvien dieselpolttoaineiden vaikutus pakokaasun pienhiukkasten koostumukseen
<b>Valvoja:</b>	Professori Seppo Niemi
<b>Ohjaaja:</b>	Kemisti Katriina Sirviö
<b>Tutkinto:</b>	Diplomi-insinööri
<b>Yksikkö:</b>	Sähkö- ja energiatekniikan yksikkö
<b>Koulutusohjelma:</b>	Sähkö- ja energiatekniikan koulutusohjelma
<b>Suunta:</b>	Energiatekniikka
<b>Opintojen aloitusvuosi:</b>	2014
<b>Diplomityön valmistumisvuosi:</b>	2016

**Sivumäärä: 89**

---

**TIIVISTELMÄ**

Fossiilisten polttoaineiden, kuten hiilen, öljyn ja kaasun palaminen aiheuttaa pakokaasupäästöjä, jotka koostuvat kaasuista ja hiukkasista. Pakokaasupäästöt edistävät kasvihuoneilmiötä ja ovat vaarallisia ihmisen terveydelle.

Tämän diplomityön tavoitteena oli tutkia, vaikuttaako uusiutuva dieselpolttoaine pakokaasun sisältämien hiukkasten alkuainekoostumukseen ja löytyykö hiukkasten sisältämistä alkuainepitoisuuksista trendiä eri polttoaineiden välillä. Polttoaineina käytettiin fossiilista ja uusiutuvaa dieselpolttoainetta sekä kahta niiden seosta. Koemoottorina käytettiin nopeakäyntistä nelitahtista turboahdettua työkonedieselmoottoria. Hiukkaset kerättiin moottorin raa'asta pakokaasusta (eli pakokaasunjälkikäsitteilyä ei käytetty) impaktorin keräystasoille, minkä jälkeen ne analysoitiin kenttäemissiopyyhkäisyelektronimikroskoopilla (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM).

Polttoainenäytteiden alkuaineanalyysien tuloksista voitiin päätellä, että polttoaineet olivat erittäin puhtaita, joten pakokaasuista löytyneiden hiukkasten sisältämät alkuaineet olivat pääosin peräisin voiteluöljystä tai moottorin kulumisesta. Hiukkasista löytyneiden alkuaineiden määrissä havaittiin trendejä polttoaineiden välillä. Selkeimpiä trendejä muodostivat raudan (Fe), kloorin (Cl), kaliumin (K) ja kromin (Cr) prosentuaaliset määrät hiukkasissa.

---

**AVAINSANAT:** Dieselmoottori, pakokaasu, pienhiukkanen, hiukkasten alkuainekoostumus, uusiutuva dieselpolttoaine

---

**UNIVERSITY OF VAASA****Faculty of Technology**

<b>Author:</b>	Nelli Vanhala
<b>Topic of the Thesis:</b>	Effect of a renewable diesel fuel and its blend on the exhaust particulate matter composition
<b>Supervisor:</b>	Professor Seppo Niemi
<b>Instructor:</b>	Chemist Katriina Sirviö
<b>Degree:</b>	Master of Science in Technology
<b>Department:</b>	Department of Electrical Engineering and Energy Technology
<b>Degree Programme:</b>	Degree Programme in Electrical and Energy Engineering
<b>Major of Subject:</b>	Energy Technology
<b>Year of Entering the University:</b>	2014
<b>Year of Completing the Thesis:</b>	2016

**Pages: 89**

---

**ABSTRACT**

Combustion of fossil fuels as coal, oil and gas causes exhaust emissions which consists of gases and particles. Exhaust emissions promote the greenhouse effect and are harmful for the human health.

The aim of this thesis was to find out if renewable diesel fuel affects the particle chemical composition of the exhaust and if there are trends in the concentration of chemical compositions between the different fuels. The adopted fuels were diesel fuel oil, renewable diesel fuel and two blends of those fuels. The test engine was a high-speed four-stroke turbocharged non-road diesel engine. Particles were collected on the impactor bins from raw engine exhaust gas (exhaust gas aftertreatment was not used). The collected particles were analyzed with Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM).

The chemical composition analyses of the fuel samples indicated that the selected fuels were very clean. Due to this, it was concluded that the chemical compositions of exhaust particles mostly originated from lubricating oil and engine wear.

Trends between the fuels were detected after analyzing the particle compositions. The percentage amounts of iron (Fe), chlorine (Cl), potassium (K) and chromium (Cr) formed the clearest trends.

---

**KEYWORDS:** Diesel engine, exhaust, particulate matter, particle chemical composition, renewable diesel fuel

## 1 JOHDANTO

Suurena huolenaiheena oleva ilmastonmuutos vaikuttaa elämään maapallolla. Tiedetään, että muutokseen on vaikuttanut ihmisen toiminta, joka on lisännyt kasvihuonekaasupäästöjä. Yksi huomattava tekijä kasvihuonekaasujen lisääntymisessä on fossiilisten polttoaineiden eli hiilen, öljyn ja kaasun käyttö (esim. IPCC 2007). Polttoaineiden palaminen esimerkiksi moottorin palotilassa aiheuttaa pakokaasupäästöjä, jotka lisäävät kasvihuonekaasu- ja pienhiukkaspäästöjä. Dieselmootoreissa käytetty polttoaine, voiteluöljy sekä moottorin kuluminen vaikuttavat pakokaasupäästöihin. Pakokaasupäästöille on jouduttu asettamaan päästörajoituksia ilmaston lämpenemisen ja negatiivisten terveysvaikutusten takia. Päästörajoituksissa rajoitetaan muun muassa hiilimonoksidin eli hään (CO), hiilivetyjen (HC), typen oksidien (NO<sub>x</sub>), metaanin (CH<sub>4</sub>) ja hiukkasmassan (Particulate Matter, PM) määrää. Tiukentuneiden päästörajoitusten mukana tulee voimaan lähivuosina hiukkaslukumäärää (Particulate Number, PN) rajoittavia säädöksiä. (esim. DieselNet 2016.)

Dieselmootoreiden hiukaspäästöjä on tutkittu paljon. Useissa tutkimuksissa on kiinnitetty erityistä huomiota hiukkasten lukumäärä-, koko- ja/tai massajakaumaan (esim. Ashraful, Masjuki & Kalam 2015; Pietikäinen, Väliheikki, Oravisjärvi, Kolli, Huuhtanen, Niemi, Virtanen, Karhu & Keiski 2014). Jakaumia on vertailtu esimerkiksi erilaisten polttoaineiden tai ruiskutuksen ajoituksen suhteen (esim. Aatola, Larmi & Sarjovaara 2009). Erilaisten polttoaineiden ja voiteluöljyjen vaikutusta hiukkasten koostumukseen on tutkittu, mutta erityisesti uusiutuvien dieselpolttoaineiden vaikutusta hiukkasten koostumukseen täytyisi tutkia enemmän. Tärkeä syy hiukkastutkimusten kiinnostavuuteen on se, että useissa tutkimuksissa on todettu pienhiukkasten olevan ihmisen terveydelle vaarallisia (esim. Oravisjärvi, Pietikäinen, Ruuskanen, Niemi, Laurén, Voutilainen, Keiski & Rautio 2013; Aakko-Saksa, Murtonen, Hoppo, Markkanen, Yli-Pirilä, Hakulinen, Hiltamo, Mäki-Paakkanen, Salonen, Jokiniemi & Hirvonen 2012). Hiukkasten terveydelliset vaikutukset on kuitenkin rajattu tämän diplomityön ulkopuolelle, koska niistä on jo ennestään paljon tietoa saatavilla.

Uusiutuvia dieselpolttoaineita hyödyntävien moottoreiden hiukkaskoostumuksia on tutkittu erityisen vähän. Tämän tutkimuksen tavoitteena oli tutkia fossiilisen ja uusiutuvan dieselpolttoaineen sekä niiden eri seossuhteiden vaikutusta pakokaasun pienhiukkasten koostumukseen. Tavoitteena oli selvittää, onko uusiutuvalla dieselpolttoaineella vaikutusta pakokaasun sisältämien hiukkasten alkuainekoostumukseen ja onko löytyneiden alkuaineiden prosentuaalisissa määrissä trendejä eri polttoaineiden välillä.

Tutkimuksessa käytettiin hiukkasten tuottamiseen nopeakäyntistä nelitahtista turboahdettua työkonedieselmoottoria. Analysoitavat hiukkaset kerättiin raa'asta pakokaasusta. Pakokaasun jälkikäsitteilyä ei siis käytetty. Hiukkasnäytteet kerättiin Vaasan opetus- ja tutkimuslaboratorion Technobothnian polttomoottorilaboratoriossa. Hiukkasten sisältämät alkuaineet analysoitiin Oulun yliopiston Mikroskopian ja nanoteknologian keskuksessa.

Tämän diplomityön luvussa 2 on käsitelty teoriaa pienhiukkasten koosta, muodoista ja koostumuksista, jotka ovat vielä tarkemmin eriteltyinä eri jakeisiin. Luvussa 3 on esitelty aikaisempia tutkimustuloksia pienhiukkasista. Pienhiukkasten koostumuksesta uusiutuvia dieselpolttoaineita käytettäessä on saatavilla vähän tietoa, joten vertailukohteeksi on otettu mukaan myös biodieselpolttoaineilla tehtyjä mittauksia. Tämän tutkimuksen koejärjestelyt eli koemoottori, -polttoaineet, voiteluöljy, mittalaitteet, mittausmenetelmät ja tutkimuksen kulku on esitetty luvussa 4. Luvussa 5 ovat saadut tulokset polttoaine- ja voiteluöljynäytteiden alkuaineanalyseistä, savutuksesta ja alkuaineiden prosenttiosuudet kerätyistä hiukkasista polttoaineittain. Luvussa 6 on tulosten vertailua ja tulkintaa erilaisista tarkastelupisteistä sekä ehdotuksia aiheen jatkotutkimukselle. Luvussa 7 ovat johdopäätökset ja viimeisessä luvussa 8 on tämän tutkimuksen yhteenveto.

## 2 PIENHIUKKASET

Palamisaerosoli muodostuu polttoprosessien savukaasusta ja sen mukana kulkeutuvista erilaisista höyryistä ja hiukkasista. Pääkaasukomponentit polttoprosessien savukaasuissa ovat happi (O<sub>2</sub>), typpi (N<sub>2</sub>), hiilidioksidi (CO<sub>2</sub>), CO, rikkidioksidi (SO<sub>2</sub>) ja typen oksidit (N<sub>y</sub>O<sub>x</sub>). Kolme jälkimmäistä kaasua ovat haitallisia ympäristölle, ihmisille sekä eläimille ja näiden kaasujen pitoisuus on yleensä alle 0,1 % polttoprosessien savukaasusta. Savukaasun höyryt voivat tiivistyä kaasufaasin kemiallisen reaktion tai savukaasun jäähtymisen seurauksena. Aerosolihiukkaset ovat kiinteitä ja/tai nestemäisiä hiukkasia ja ne ovat suurempia kuin kaasumolekyylit. Aerosolihiukkasten koko, ulkomuoto ja koostumus vaihtelevat suuresti. Hyvin pienen aerosolihiukkasen ja kaasumolekyylin välinen käytännöllinen ero liittyy niiden kimmoisuuteen. Aerosolihiukkasen törmätessä esimerkiksi lämmönsiirtimen pintaan se tarttuu siihen kiinni, mutta kaasumolekyyli törmää pintaan ja kimpoaa takaisin kaasuvirtaukseen. (Jokiniemi & Kauppinen 2002: 233.)

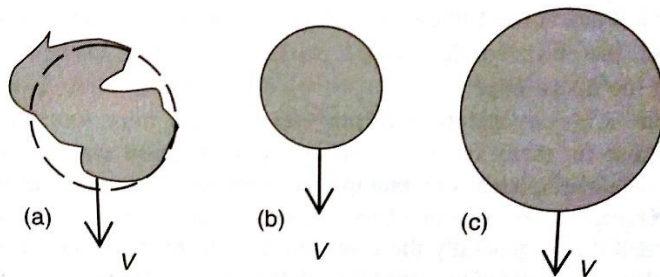
### 2.1 Koko ja muoto

Hiukkasen aerodynaaminen halkaisija on sellaisen hiukkasen halkaisija, jolla on sama putoamisnopeus kuin pyöreällä hiukkasella, jonka tiheys on 1 g/cm<sup>3</sup>. Kun hiukkasen alapuolelta suuntautuva nopeus on vakio, voidaan puhua putoamisnopeudesta. Nopeus saadaan vakioksi, kun ulkoiset voimat on rajoitettu painovoimaan ja Stokesin lain alueella pysyvään ilmanvastusvoimaan, sekä kaasun täytyy olla liikkumatonta hiukkasen pinnalla. Likimääräisesti putoamisnopeus  $v_{ts}$  on laskettavissa kaavasta (1)

$$v_{ts} = \frac{\rho_p d_e^2 g}{18\eta\chi} = \frac{\rho_0 d_{ae}^2 g}{18\eta}, \quad (1)$$

missä  $\rho_p$  on hiukkasen massatiheys,  $\rho_0$  on hiukkasen yksikkömassatiheys (1g/cm<sup>3</sup>),  $d_e$  on ekvivalenttinen volymetrinen halkaisija,  $d_{ae}$  on aerodynaaminen halkaisija,  $\chi$  on dynaaminen muotokerroin ei-pallomaisille hiukkasille,  $g$  on putoamiskiihtyvyyden ja  $\eta$  on kaasun dynaaminen viskositeetti. (Pietilä 2012: 28.)

Kuvassa 1 kohdassa (a) on epäsäännöllisen muotoinen hiukkanen. Katkoviivat kuvaavat hiukkasen tilavuutta, jos se olisi ympyränmuotoinen. Kohdan (b) pallo noudattaa Stokesin halkaisijaa ja pallolla on sama tiheys ja putoamisnopeus kuin (a) kohdan hiukkasella. Kohdassa (c) kuvataan hiukkasen aerodynaamista halkaisijaa pallon avulla, jonka tiheys on  $1 \text{ g/cm}^3$ . Kohdan (a) hiukkasella ja kohdan (c) pallolla on sama putoamisnopeus. (Eastwood 2008: 11.)



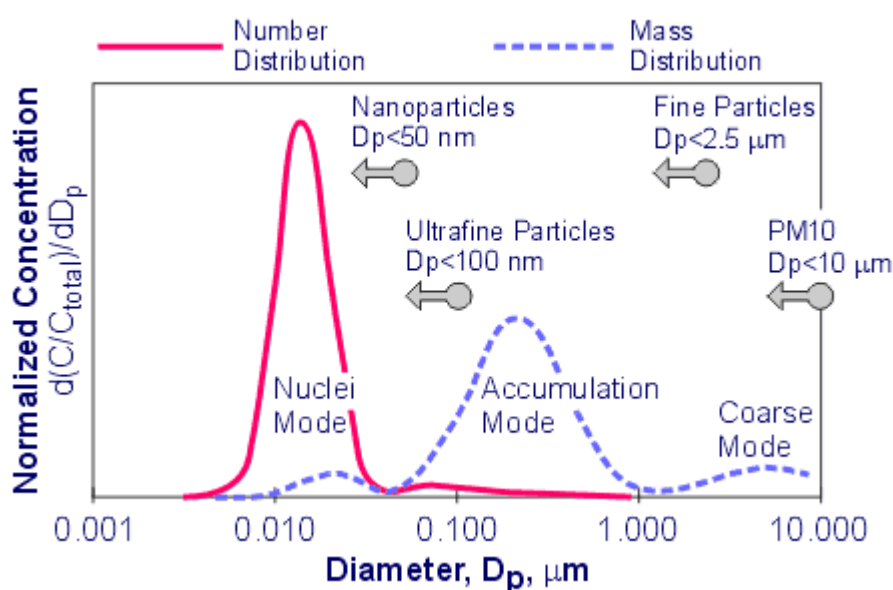
**Kuva 1.** (a) Epäsäännöllisen muotoinen hiukkanen, jonka tilavuutta kuvataan ympyrän katkoviivoilla. (b) Stokesin lain mukainen pyöreä pallo, jolla on sama tiheys kuin kohdan (a) hiukkasella. (c) pyöreä pallo kuvaa hiukkasen aerodynaamista halkaisijaa, kun pallon tiheys on  $1 \text{ g/cm}^3$ . Hiukkasella ja palloilla on sama putoamisnopeus. (Eastwood 2008: 11; Hiukkastieto 2015c.)

Hiukkaset voidaan jakaa neljään eri ryhmään niiden aerodynaamisen halkaisijan perusteella. Taulukossa 1 on nimetty hiukkasten eri kokoluokat ja kokoluokkien tyypilliset hiukkasten halkaisijat.

Ilmakehässä leijuvat nestemäiset tai kiinteät hiukkaset voidaan vielä jakaa kolmeen eri kokoluokkaan eli moodiin. Moodeja ovat nukleaatiomoodi (nuclei mode), kertymä- eli akkumulaatiomoodi (accumulation mode) ja karkeiden hiukkasten moodi (coarse mode). (Hiukkastieto 2015a; Häkkinen 2009: 3.) Kuvassa 2 on esitetty dieselmootorin pakokaasun hiukkasten kokoluokat sekä massa- ja lukumääräosuudet.

**Taulukko 1.** Hiukkasten kokoluokat ja halkaisijat (Majewski & Khair 2006: 134).

Kokoluokka	Halkaisija ( $\mu\text{m}$ )
PM <sub>10</sub> karkeat hiukkaset (PM10)	< 10
PM <sub>2.5</sub> pienhiukkaset (Fine Particles)	< 2,5
PM <sub>0.1</sub> ultrapienet hiukkaset (Ultrafine Particles)	< 0,1
Nanohiukkaset (Nanoparticles)	< 0,05

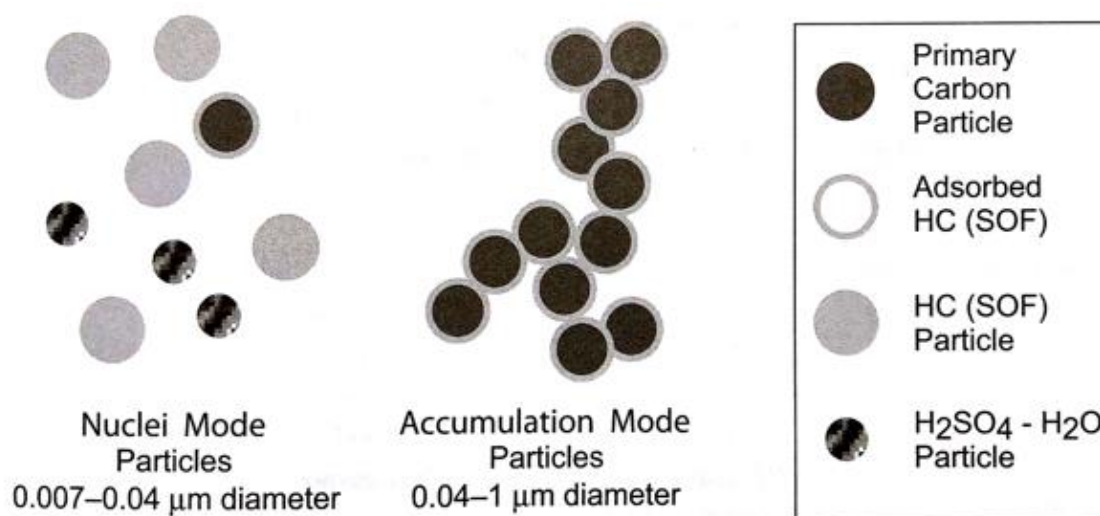
**Kuva 2.** Dieselmoottorin tuottamien hiukkasten kokoluokat aerodynaamisten halkaisijoiden mukaan sekä massa- ja lukumääräosuudet (DieselNet 2002).

Nukleaatiomoodin hiukkasten halkaisija vaihtelee 3–30 nm (0,003–0,03  $\mu\text{m}$ ) välillä. Suurimmaksi osaksi nukleaatiomoodiin kuuluvat hiukkaset koostuvat helposti haihtuvista kondensaateista, kuten hiilivedystä ja rikkihaposta, mutta moodi sisältää vain vähän kiinteitä hiukkasia. Nukleaatiomoodin hiukkaset muodostuvat pakokaasun laimentamisen ja jäähtymisprosessin aikana. Muodostumiseen vaikuttavat moottorin ominaisuudet, polttoaineen ja voiteluöljyn ominaisuudet, pakokaasun jäähtymisprosessin luonne ja jälkikäsitely. Nukleaatiomoodin hiukkasia on paljon, mutta ne muodostavat hiukkaspäästöjen kokonaismassasta vain pienen osan. (Majewski & Khair 2006: 127, 135; Rönkkö 2008: 8.)

Kertymämoodin hiukkaset ovat halkaisijaltaan 30–500 nm (0,03–0,5  $\mu\text{m}$ ), mutta suurin keskittymä havaitaan 100–200 nm:n (0,1–0,2  $\mu\text{m}$ ) alueella (Majewski & Khair 2006: 135). Kertymämoodin hiukkaset koostuvat nokihiukkasista, jotka muodostuvat palamisen aikana palotilassa rikkaan polttoaineen ja korkean lämpötilan alueella. Nokihiukkasten muodostumisessa on useita vaiheita, joita ovat alkuperäisten yhdisteiden muodostuminen, tiivistyminen (nukleaatio), alkeishiukkasten kasvaminen ja agglomeroituminen. (Rönkkö 2008: 13.) Homogeenisessa tiivistymisessä ylikylläinen höyry pyrkii tiivistymään. Hiukkaset muodostuvat ilman olemassa olevaa pintaa suoraan ylikylläisestä höyrystä höyrymolekyyliden takertuessa toisiinsa muodostaen rypäleitä systeemin pienimmistä esiintyvistä hiukkasista. Keskinäisten törmäysten (agglomeraatio) takia höyryssä olevien kaasumaisten yhdisteiden tiivistyessä hiukkasten pinnoille (kondensaatio) hiukkaset kasvavat nopeasti. Heterogeenisessä tiivistymisessä ylikyllästynyt höyry alkaa tiivistyä jo olemassa olevien hiukkasten pinnoille, jos ennen höyryn homogeenista tiivistymistä olevien hiukkasten pitoisuus on pieni korkeassa ylikyllästystilassa. (Hiukkastieto 2015d; Jokiniemi & Kauppinen 2002: 241.)

Karkeiden hiukkasten moodissa hiukkasten halkaisijat ovat yli 1000 nm:ä (1  $\mu\text{m}$ ). Karkeat hiukkaset aiheutuvat karstoittumisesta ja toistuvasta hiukkasten uudelleen liukeneemisesta moottorin sylinterin seinämistä, pakokaasu- tai hiukkasten näytteenottojärjestelmästä. (Majewski & Khair 2006: 135.)

Dieselmootoreiden hiukkaset koostuvat alkuainehiilihiukkasista ja ovat nukleaatio- ja kertymämoodin hiukkasten sekoitus. Kuvassa 3 on nukleaatio- ja kertymämoodin hiukkasia. Kuvasta nähdään, miten HC on absorboitunut primääriseen hiiliatomiin kertymämoodin hiukkasissa. (Majewski & Khair 2006: 127.)



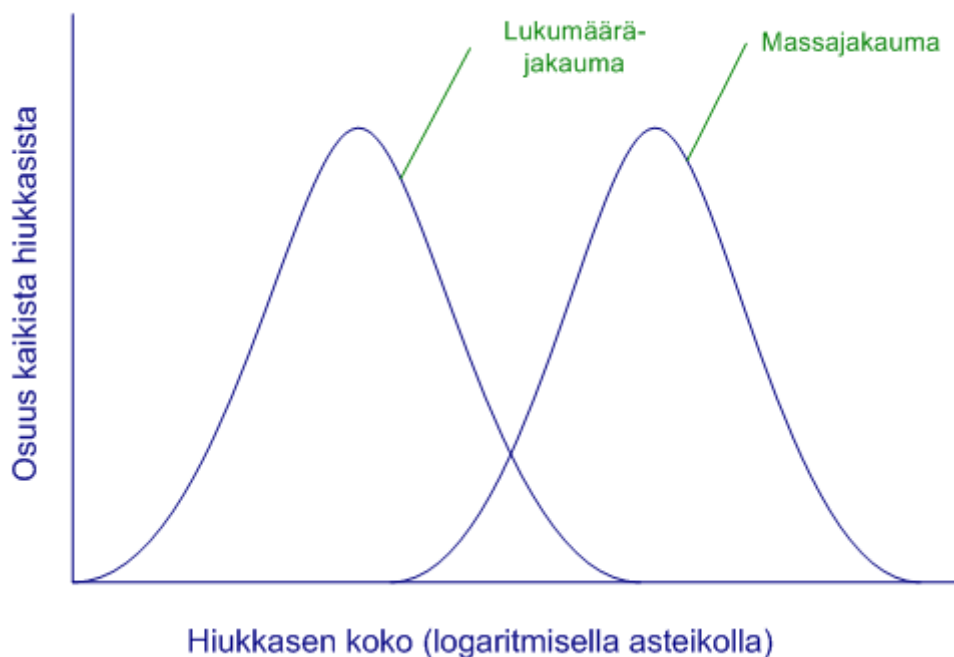
**Kuva 3.** Dieselmoottorin hiukkasten nukleaatio- ja kertymämoodin hiukkasia (Majewski & Khair 2006: 127).

## 2.2 Kokojakauma

Samankokoisista hiukkasista koostuvaa aerosolia kutsutaan monodispersiiviseksi aerosoliksi. Kun tunnetaan hiukkaskoko ja hiukkasten pitoisuus kaasun tilavuusyksikköä kohden, monodispersiivisen aerosolin kokojakauma on täysin määrätty. Kun aerosoli koostuu erikokoisista hiukkasista, se on polydispersiivista. Käytännön tilanteiden ja ilmakehän aerosoli on aina polydispersiivista. (Hiukkastieto 2015b; Jokiniemi & Kauppinen 2002: 235.)

Hiukkaskokojakauma voidaan ilmoittaa hiukkasten lukumäärän, tilavuuden, pinta-alan tai massan jakaumana. Hiukkaskokojakaumista voidaan tilastollisesti määrittää muun muassa keskiarvo, mediaani tai moodi aivan kuin missä tahansa muussa populaatiossa. (Eastwood 2008: 13.)

Kuvassa 4 on hiukkasten määrä koon funktiona, ja käyrät esittävät lukumäärä- ja massajakaumaa. Hiukkasten massajakauma keskittyy karkeisiin hiukkasiin ja lukumääräjakauma ultrapienihiukkasiin. Hiukkasten kokojakauma lähenee tavallisesti log-normaalista kokojakaumaa, kun laskettujen hiukkasten lukumäärä suurenee. Kokojakauma voi myös koostua useasta log-normaalista jakautuneesta moodista. (Hiukkastieto 2015b).

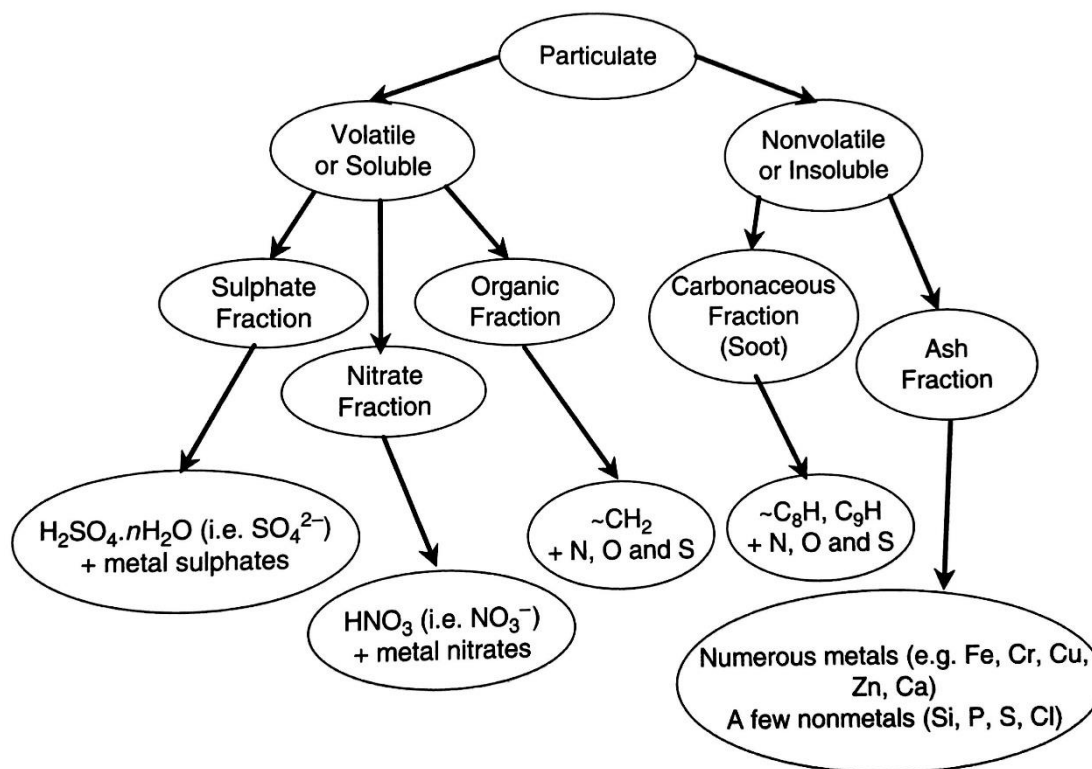


**Kuva 4.** Hiukkasten log-normaali lukumäärä- ja massajakauma (Hiukkastieto 2015b).

### 2.3 Koostumus

Kuvassa 5 on kuvattu hiukkasen kemiallista rakennetta. Hiukkasella tarkoitetaan tässä sellaista hiukkasta, joka on kulkenut pakokaasun mukana ja jäänyt kiinni suodattimeen. Poikkeuksena tästä on kondenssivesi. (Eastwood 2008: 44–45.)

Kuvassa hiukkanen on aluksi jaettu haihtumisen ja liukoisuuden perusteella helposti haihtuviin tai liukeneviin (Volatile or Soluble) ja haihtumattomiin tai liukenemattomiin (Non-volatile or Insoluble) lajikkeisiin. Seuraavaksi hiukkaset on jaettu viiteen alakategoriaan, joita ovat sulfaatti (Sulphate Fraction), nitraatti (Nitrate Fraction), orgaaninen (Organic Fraction), hiili (C) (Carbonaceous Fraction (Soot)) ja tuhka (Ash Fraction) jae. Alakategorioista kerrotaan tarkemmin tässä kappaleessa. Lopuksi on merkitty, mitä aineita kukin alakategoria sisältää.

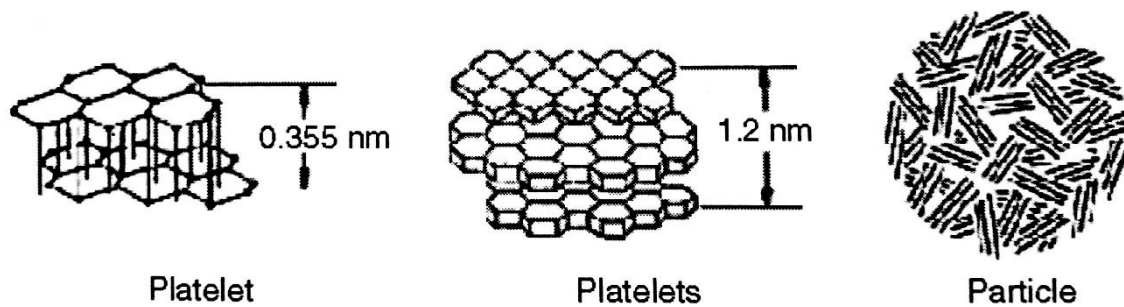


**Kuva 5.** Hiukkasten jakamismenetelmä eri jakeisiin: sulfaatti, nitraatti, orgaaninen, hiili ja tuhka (Eastwood 2008: 44–45).

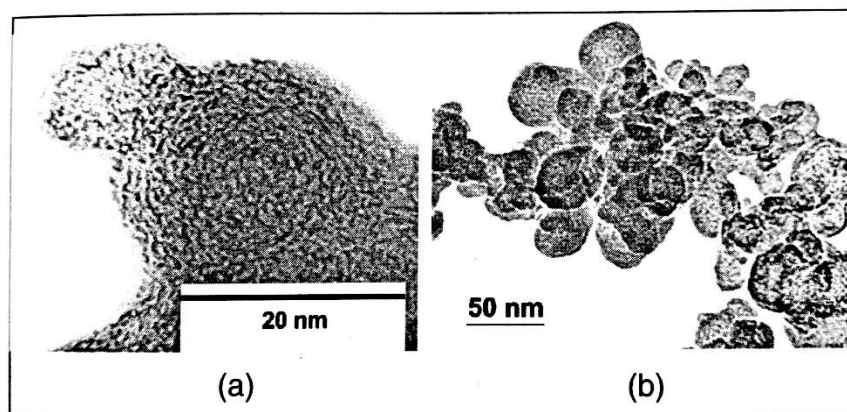
### 2.3.1 Kiinteät jakeet

Majewski ja Khair (2006: 127–133) luokittelevat hiukkaset fysikaalisten ja kemiallisten menetelmien mukaan kolmeen pääryhmään eli kiinteän ja orgaanisen jakeen hiukkasiin sekä sulfaattihiukkasiin. Ensimmäiseen ryhmään kuuluvat kiinteät jakeet (Solid fraction, SOL), joita ovat alkuainehiili (Carbonaceous Fraction (Soot)) ja tuhka (Ash Fraction). Moottorista poistuvat hiukkaset koostuvat yleensä kiinteän faasin hiilestä. Yksittäiset ja toisiinsa kiinnittyneet hiilihiukkaset muodostuvat moottorin palotilassa ja pakokaasujärjestelmässä hiilihiukkasten kiinnittyminen toisiinsa saattaa jatkua. Osa hiukkasista kerrostuu pakoputkiston seinämiin termoforeettisten voimien seurauksena. Hiilipitoiset hiukkaset muodostuvat dieselmoottorin heterogeenisen palamisen aikana eli kiinteiden hiukkasten esimuodot muodostuvat esisekoitetussa liekissä ja diffuusioliekissä. Kuusikulmaiset hiiliatomit nokihiukkasissa muodostavat verihiutaleiden kaltaisia, yleensä ker-

roksittain olevia, rakenteita. Rakenteesta muodostuu kidealkioita, jotka järjestyvät satunnaisesti primäärihiukkasten eli nukleaatiomoodin hiukkasten pintaan (kuva 6). Kuvassa 7 on transmissioelektronimikroskoopilla (Transmission Electron Microscope, TEM) otettu kuva primäärihiukkasesta (a) ja primäärihiukkasten kasautumisesta useaksi kidealkioksi (b).



**Kuva 6.** Hiilen primäärihiukkasen rakenne (Majewski & Khair 2006: 129).



**Kuva 7.** TEM-mikroskooppikuva (a) hiilen primäärihiukkasesta ja (b) kasautuneista hiilen primäärihiukkasista (Majewski & Khair 2006: 129).

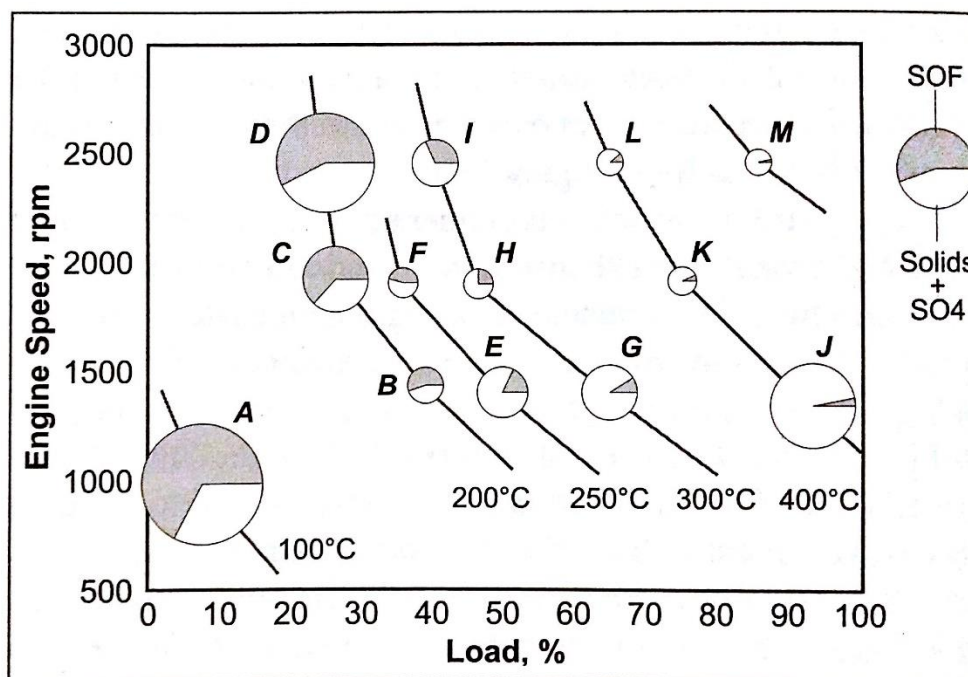
Ensimmäiseen ryhmään kuuluva tuhka koostuu useiden eri aineiden sekoituksesta, kuten sulfaateista, fosfaateista tai kalsiumin (Ca), sinkin (Zn) ja magnesiumin (Mg) oksideista ja muista metalleista, jotka muodostuvat voiteluöljyn lisäaineiden palamisesta palotilassa. Voiteluöljy kuljettaa mukanaan palotilaan myös metallioksidiepäpuhtauksia, kuten raudan (Fe), kuparin (Cu), kromin (Cr) ja alumiinin (Al) oksideja, jotka ovat peräisin moottorin kulumisesta. Moottorin pakosarjan ja muun pakokaasujärjestelmän korroosiosta

syntyy rautaoksideja. Materiaalin valmistus- ja jalostusmenetelmä saattaa vaikuttaa hiukkasten kromi-, nikkeli- (Ni) tai alumiinipitoisuuksiin. Metallien käyttäminen hiukkassuodattimissa regeneraation helpottamiseksi aiheuttaa pakokaasupäästöihin kromia, rautaa ja strontiumia (Sr). Dieselmoottorin hiukkassuodattimet vaativat tarkkaa suunnittelua, koska niiden täytyy kestää tuhkan yhdisteiden aiheuttamaa korroosiota. (Majewski & Khair 2006: 129.)

### 2.3.2 Orgaaniset jakeet

Toisessa ryhmässä ovat (liukoiset) orgaaniset jakeet (Soluble organic fraction, SOF). Joskus orgaanisesta jakeesta käytetään nimitystä haihtuva orgaaninen jae (volatile organic fraction, VOF). Jos orgaanista jakeita määritetään uuttamalla tai liuottamalla, puhutaan SOF:sta, ja jos taas kuumentamalla ja haihduttamalla, puhutaan VOF:sta. (Eastwood 2008: 45.) Orgaanisia jakeita ovat orgaaniset jäämät moottorin voiteluöljystä tai polttoaineesta. Raskaat hiilivedyt ovat peräisin voiteluöljystä tai palamattomasta polttoaineesta, ja niiden tiivistyminen tai kiinnittyminen hiilihiukkasten pintaan muodostaa orgaanisen osan hiukkaspäästöistä. Majewski ja Khair painottavat orgaanisen jakeen olevan nesteistä laboratorio-olosuhteissa, kun pakokaasua laimennetaan ilmalla ja jäädytetään alle 52 asteeseen (°C). Dieselmoottorissa erityisesti suurella kuormalla pakokaasun lämpötila on korkea ja siten suurin osa orgaanisen jakeen yhdisteistä on höyrynä. Hiukkasia, joilla on alhainen orgaanisen jakeen pitoisuus (10 % tai vähemmän hiukkasten kokonaismäärästä), kutsutaan kuiviksi hiukkasiksi (dry particulates). Kosteiksi hiukkasiksi (wet particulates) kutsutaan hiukkasia, joilla on suuri orgaanisen jakeen pitoisuus (yli 50 % hiukkasten kokonaismäärästä).

Kuvan 8 tulokset on saatu käyttämällä koemoottorina 2,8-litraista suoraruiskutteista dieselmoottoria. Orgaanisen jakeen määrä vaihtelee lämpötilan, moottorin pyörimisnopeuden ja kuorman mukaan. Tyypillisesti orgaanista jakeita on paljon, kun pakokaasun lämpötila on matala ja moottoria käytetään pienellä kuormalla. Kaksitahtimoottorit ja moottorin kylmäkäynnistys nostavat orgaanisen jakeen päästöjä verrattuna nelitahtimoottoreihin ja kuumakäynnistykseen. (Majewski & Khair 2006: 128, 130.)



**Kuva 8.** Hiukkaskoostumus moottorin pyörimisnopeuden ja kuorman funktiona (Majewski & Khair 2006: 130).

Orgaanisen jakeen ryhmään kuuluvat myös dieselmoottorin hiukkasiin lukeutuvat moniytimiset aromaattiset hiilivety- eli PAH-yhdisteet (Polynuclear Aromatic Hydrocarbons) ja dioksiinit. PAH-yhdisteet koostuvat kahdesta tai useammasta bentseenirenkaasta, ja ne ovat olomuodoltaan kaasuna tai kiinteänä. Osa PAH-yhdisteistä sisältää mutageenejä ja karsinogeneenejä, jotka ovat terveydelle vaarallisia. (Majewski & Khair 2006: 131.) Dieselmoottoreiden aiheuttamat PAH-yhdisteet syntyvät epätäydellisestä palamisesta ja pakokaasun jälkipuhdistuksen puuttumisesta tai sen heikkoudesta (Salonen & Pennanen 2006: 9). Dioksiinit ovat erityisryhmä kloorattuja moniytimisiä hiilivetyjä, jotka tulevat ihmisen kehoon ruoan mukana ja ovat terveydelle vaarallisia. Dioksiinit syntyvät muun muassa palamis- ja kloorausprosessien epäpuhtautena ja klooria sisältävien kemikaalien valmistuksen yhteydessä. (Majewski & Khair 2006: 132; Terveyden ja hyvinvoinnin laitos 2014.)

### 2.3.3 Sulfaattihiukkaset

Kolmannessa ryhmässä ovat sulfaattihiukkaset (Sulfate particulates,  $\text{SO}_4$ ), joita ovat rikkihappo ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ja vesi ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Sulfaattihiukkaset esiintyvät pakokaasussa pääasiassa

nukleatiomoodin hiukkasina. Rikki (S) poistuu palotilasta pääsääntöisesti SO<sub>2</sub>:na ja pieninä osuutena rikkiatrioksidina (SO<sub>3</sub>). Rikkiatrioksidi reagoi veden kanssa ja muodostaa rikkihappoa. Rikkihiukkaset muodostuvat laimennusputkessa rikkihaposta ja vedestä. Teoreettisesti tätä vuorovaikutusta veden ja rikkihapon välillä voidaan kuvata heterogeenisen nukleation avulla. Polttoaineen rikkipitoisuus, polttoaineen rikin muuntaminen rikkiatrioksidiksi, ilmakerroin, laimennusputken lämpötila ja suhteellinen kosteus vaikuttavat rikkihapon ja veden höyrynpaineisiin. Rikkihapon ja veden höyrynpaineet vaikuttavat sulfaattihiukkasten muodostumiseen. Sulfaattihiukkaset saattavat sisältää suoloja, joista yleisin on kalsiumsulfaatti (CaSO<sub>4</sub>), joka voi muodostua rikkihapon ja voiteluöljyn lisäaineena olevien kalsiumyhdisteiden vuorovaikutuksesta tai rikkihapon reagoidessa moottorin pakosarjassa olevien ainesosien kanssa. (Majewski & Khair 2006: 128, 133.)

#### 2.3.4 Nitraattijakeet

Eastwood (2008: 46) luokittelee näiden lisäksi vielä nitraattijakeiden ryhmän (Nitrate Fraction), joka koostuu vesiliukoisista nitraateista tai nitraatti-ioneista (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Tärkein niistä on typpihappo (HNO<sub>3</sub>), joka muodostuu veden ja typpidioksidin (NO<sub>2</sub>) reaktiosta. Vähän nopeavat dieselmoottorit, vähärikkiset polttoaineet ja pakokaasujärjestelmään asennetut hiukkassuodattimet saattavat lisätä huomattavasti nitraattien prosentuaalista määrää tulevaisuuden hiukkaspäästöissä.

### 3 AIKAISEMPIA TUTKIMUSTULOKSIA

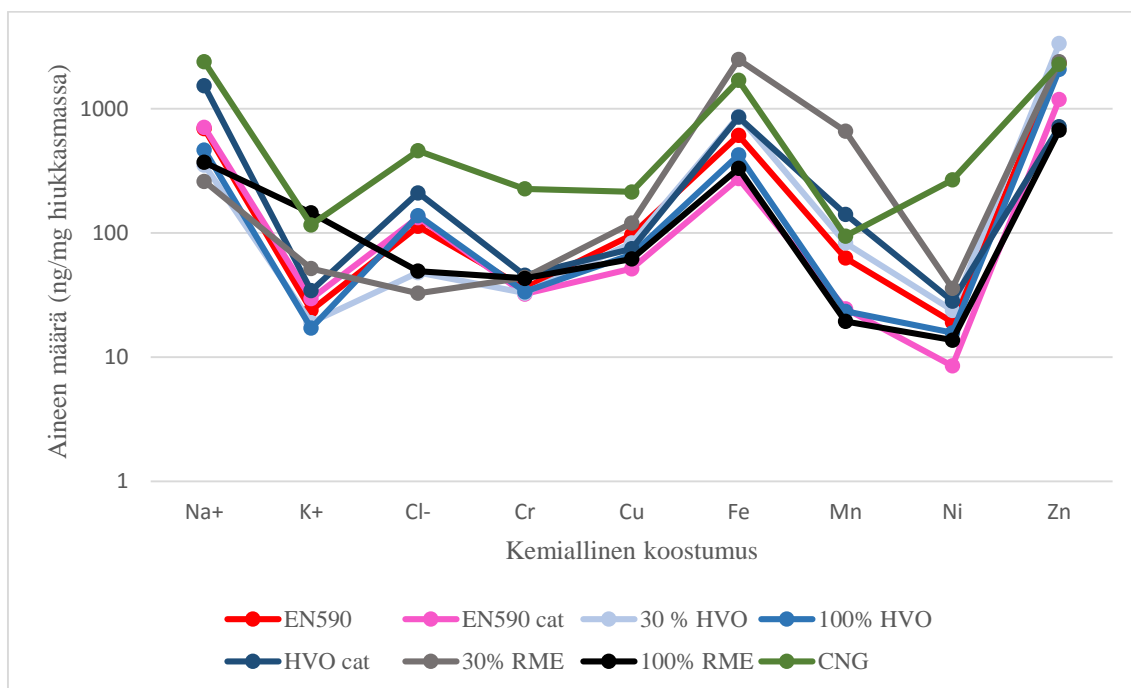
Tässä luvussa esitellään aikaisempia tutkimustuloksia, jotka on saatu samankaltaisilla koejärjestelyillä kuin tässä diplomityössä. Aikaisemmissa tutkimuksissa on käytetty uusiutuvaa diesel- ja biodieselpolttoaineita, mutta tässä diplomityössä käytettiin uusiutuvaa dieselpolttoainetta.

#### 3.1 Uusiutuva dieselpolttoaine

Aatola ym. (2009) tutkivat uusiutuvan dieselpolttoaineen eli vetykäsittelyn kasviöljyn (Hydrotreated Vegetable Oil, HVO) aiheuttamia päästöjä ja polttoaineen kulutusta raskaassa turboahdetussa yhteispaineruiskutus dieselmoottorissa. Tutkimuksessa käytettiin Nesteen valmistamia polttoaineita, joita olivat rikitön fossiilinen dieselpolttoaine, 100-prosenttinen HVO ja polttoaineseos, joka sisälsi 30 % HVO:ta ja 70 % fossiilista dieselpolttoainetta. Tutkimuksessa selvisi, että CO-, THC- (kokonaishiilivety, total hydrocarbon) ja NO<sub>x</sub>-päästöt sekä savutus vähenivät käytettäessä HVO:ta. Ruiskutusjaksoa optimoimalla saavutettiin vielä pienemmät päästöt.

Toisessa tutkimuksessa pakokaasuhiukkasten myrkyllisyyttä tutkittiin eri polttoaineilla raskaan kaluston dieselmoottoreissa. Tutkimuksessa käytettyjä polttoaineita olivat EN590-dieselstandardin vaatimukset täyttävä tavallinen fossiilinen dieselpolttoaine, rypsimetyyliesteri (Rapeseed Methyl Ester, RME) ja HVO. Tutkimuksessa käytettiin myös kahta seosta, jotka molemmat sisälsivät fossiilista dieselpolttoainetta 70 % ja joko 30 % rypsimetyyliesteriä tai 30 % vetykäsiteltyä polttoainetta. Fossiilinen dieselpolttoaine ja 100 % HVO ajettiin ilman katalysaattoreita ja niitä hyödyntäen. Katalysaattoreina käytettiin hapettavaa sekä hiukkaskatalysaattoria. Nestemäisten polttoaineiden aiheuttamien hiukkaspäästöjen vertailukohteenä käytettiin paineistetulla maakaasulla (Compressed Natural Gas, CNG) toimivasta linja-autosta mitattuja päästötuloksia.

Kuvassa 9 on vaaka-akselilla esitettyä osa tutkimuksessa saaduista hiukkasten kemiallisista koostumuksista. Pystyakselilla on aineen määrä suhteutettuna hiukkasmassaan ja eri polttoaineiden ja katalysaattoreiden yhdistelmät on esitetty käyrinä.



**Kuva 9.** Eri polttoaineiden ja katalysaattoriyhdistelmien vaikutus alkuaineiden määrään hiukkasmassassa.

Tutkimuksessa selvisi muun muassa:

- Hiukkasmassapäästöt olivat HVO:lla pienimmät ja RME:llä suurimmat, mutta molemmat tuottivat vähäisemmän PAH-pitoisuuden kuin fossiilinen dieselpolttoaine.
- Katalysaattorit vähensivät huomattavasti hiukkaspäästöjä ja PAH-pitoisuutta hiukkasissa, kun käytettiin HVO:ta tai fossiilista polttoainetta.
- Suurimmat natrium ( $\text{Na}^+$ ) ja kloridi ( $\text{Cl}^-$ ) hiukkasmassapitoisuudet aiheutuivat, kun käytettiin CNG:tä tai HVO:ta katalysaattoreiden kanssa.
- Suurimmat kalium ( $\text{K}^+$ ) massapitoisuudet aiheutuivat, kun käytettiin CNG:tä tai RME:tä.
- Sinkin ja raudan massapitoisuudet olivat suurimpia verrattuna muihin metallien massapitoisuuksiin.
- Useimpien metallien massapitoisuudet olivat suurempia käytettäessä 30 % RME:tä verrattuna EN590:n tuottamiin massapitoisuuksiin. (Jalava ym. 2012.)

### 3.2 Biodieselpolttoaine

Rahman, Pourkhesalian, Jahirul, Stevanovic, Pham, Wang, Masri, Brown ja Ristovski (2014) tutkivat dieselmoottorin hiukkaspäästöjä fysikaalisilta ominaisuuksiltaan ja kemiallisilta koostumuksiltaan erilaisilla biodieselpolttoaineilla. Polttoaineiden fysikaalisilla ominaisuuksilla tarkoitetaan esimerkiksi viskositeettiä, lämpöarvoa ja pintajännitystä ja kemiallisilla ominaisuuksilla muun muassa hiiliketjun pituutta, tyydyttymättömyysastetta tai happipitoisuutta.

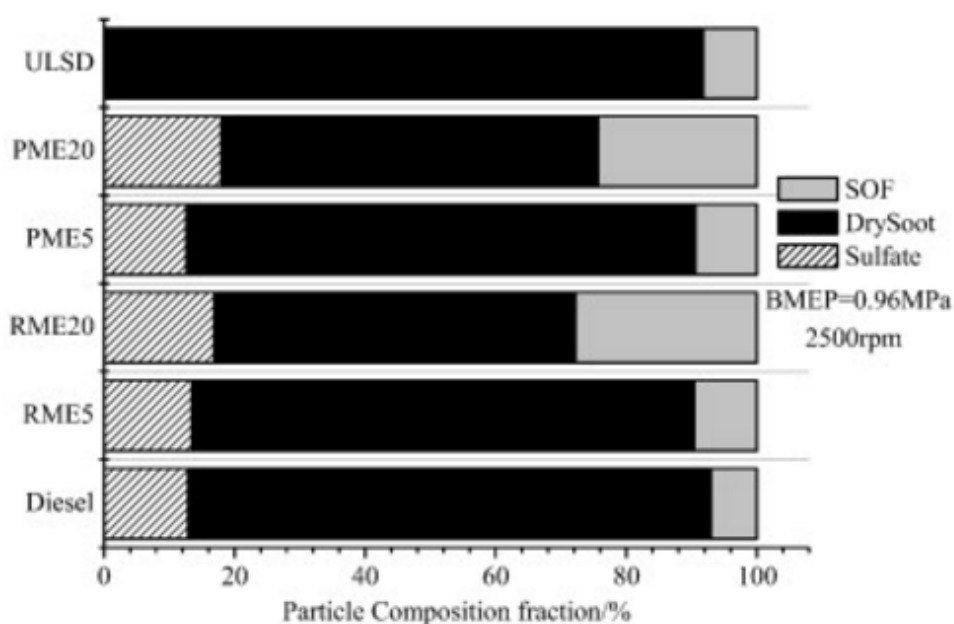
Moottorina käytettiin kuusisylinteristä turboahdettua yhteispaineruiskutus dieselmoottoria, jota käytetään keskiraskaissa kuorma-autoissa. Moottorin maksimiteho on 162 kW pyörimisnopeudella 2500 r/min. Tutkimuksessa käytetyt biodieselpolttoaineet olivat peräisin palmuöljystä, josta oli jakotislaamalla erotettu tietyn koostumuksen rasvahapopoesterit.

Tutkimuksessa selvisi muun muassa:

- Hiukkaspäästöt kasvoivat biodieselpolttoaineen hiiliketjun pituuden kasvaessa.
- Hiukkaspäästöt vähenivät yhdessä polttoaineen happipitoisuuden kanssa riippumatta biodieselin määrästä polttoaineseoksessa.
- Hiukkasen keskikoko riippui käytetystä polttoaineesta.
- Biodieselpolttoaineen kemiallinen koostumus oli tärkeämpi kuin fyysiset ominaisuudet.

Zhu, Zhang, Liu ja Huang (2009: 1050–1058) tutkivat hiukas- ja NO<sub>x</sub>-päästöjä dieselmoottorissa. Polttoaineina he käyttivät vähärikkistä dieselpolttoainetta (Ultra Low Sulfur Diesel, ULSD), RME:tä ja palmumetyyliesteri-dieselpolttoaineseosta (Palm Methyl Ester, PME) sekä Kiinassa polttoaineseoksella myytävää dieselpolttoainetta. Polttoaineseoksissa oli joko 5 tai 20 % biodieselpolttoainetta sekoitettuna polttoaineseoksella myytävään dieselpolttoaineseen. Koemoottorina oli Cummins suoraruiskutteinen nelisylinterinen välijäähdytetty 4BTA-turbodieselmoottori. Moottorin maksimiteho on 88 kW pyörimisnopeudella 2800 r/min.

Kuvassa 10 ovat tutkimuksesta saadut orgaanisen jakeen, kuivan noen ja sulfaatin mää-  
saosuudet prosentteina. Kuvan tilanteessa tehollinen keskipaine (Brake Mean Effective  
Pressure, BMEP) oli 0,96 MPa pyörimisnopeudella 2500 r/min. Taulukossa 2 on esitetty  
hiukkaskoostumukset prosentteina. Punaisella on merkitty ryhmän suurin arvo ja vihre-  
ällä pienin arvo. ULSD:n suuri kuivan noen prosenttiosuus johtui siitä, että sillä oli näistä  
polttoaineista suurin hiilipitoisuus. Biodieselpolttoaineen prosenttimäärän kasvaessa sul-  
faatin suhteellinen määrä kasvoi, vaikka polttoaineen rikki-pitoisuus väheni. Todennäköi-  
sin selitys sulfaatin määrän kasvulle on savun voimakas väheneminen ja biodieselseoksen  
sulfaattimassan vähäinen pieneminen. ULSD:llä ja dieselpolttoaineella SOF:n suhteelli-  
nen osuus oli melkein sama. RME20:lla ja PME20:lla SOF:n suhteellinen osuus oli huo-  
mattavasti suurempi kuin dieselpolttoaineella. Kuvasta voidaan myös havaita, että bio-  
dieselin pitoisuuden kasvaessa SOF:n suhteellinen osuus kasvoi.



**Kuva 10.** Orgaanisen jakeen, kuivan noen ja sulfaatin määrät hiukkasissa (Zhu ym. 2009: 1054).

**Taulukko 2.** Eri polttoaineiden hiukkaskoostumuksen massaosuudet prosentteina.

Polttoaine	SOF (%)	Kuiva noki (%)	Sulfaatti (%)
ULSD	8,24	91,77	0,01
PME20	24,9	57,16	17,94
PME5	9,44	78,01	12,55
RME20	27,82	55,3	16,88
RME5	9,56	77	13,44
Diesel	7,04	80,15	12,81

Tutkimuksessa selvisi muun muassa:

- Biodieselpolttoaineen määrän lisääminen polttoaineseokseen kasvatti polttoaineen ominaiskulutusta verrattuna polttoaineasemilla myytävään dieselpolttoaineeseen.
- ULSD:n ominaiskulutus oli pienin ja terminen hyötysuhde paras tutkituista polttoaineista.
- Biodieselpolttoaineista aiheutui suuremmat NO<sub>x</sub>-päästöt kuin dieselpolttoaineesta ja ULSD tuotti kaikkein vähiten NO<sub>x</sub>-päästöjä.
- ULSD tuotti vähiten savua ja dieselpolttoaine eniten.
- Biodieselpolttoaineen määrän lisääntyessä hiukkasten SOF:n määrä lisääntyi ja kuivan noen määrä väheni, koska happipitoisuus lisääntyi biodieselosuuden kasvaessa ja hiilen pitoisuuden pienentyessä.
- ULSD muodosti eniten kuivaa nokea, mutta sillä oli matalimmat sulfaattihiukkaspäästöt.
- Kokonaishiukkaslukumäärä oli suurin biodieselpolttoaineilla ja pienin ULSD:llä.

Ashraful ym. (2015) tutkivat dieselmoottorin pakokaasun hiukkasia, hiilipäästöjä ja alkuainekoostumusta, kun polttoaineena käytettiin dieselpolttoainetta ja biodieselseoksia. Käytettyjä polttoaineita olivat DFO (100 % dieselpolttoainetta (Diesel Fuel Oil)), PB10 (10 % palmubiodieselpolttoainetta (Palm Biodiesel) ja 90 % dieselpolttoainetta), PB20

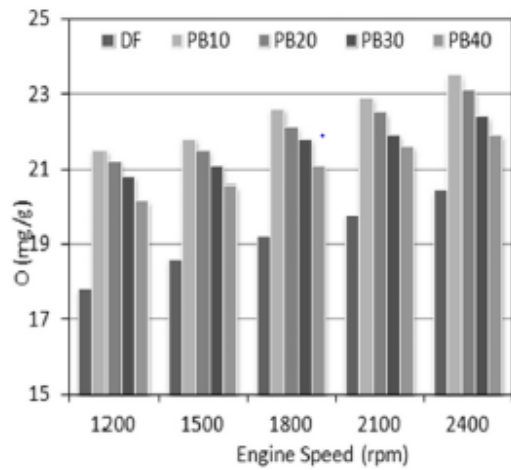
(20 % palmubiodieselpolttoainetta ja 80 % dieselpolttoainetta), PB30 (30 % palmubiodieselpolttoainetta ja 70 % dieselpolttoainetta) ja PB40 (40 % palmubiodieselpolttoainetta ja 60 % dieselpolttoainetta). Tutkimuksessa käytettiin yksisylinteristä vesijäähdytteistä nelitahtista moottoria, jossa oli mekaaninen ruiskutuspumppu. Moottorin nimellisteho on 7,7 kW pyörimisnopeudella 2400 r/min.

Tutkimuksessa selvisi muun muassa:

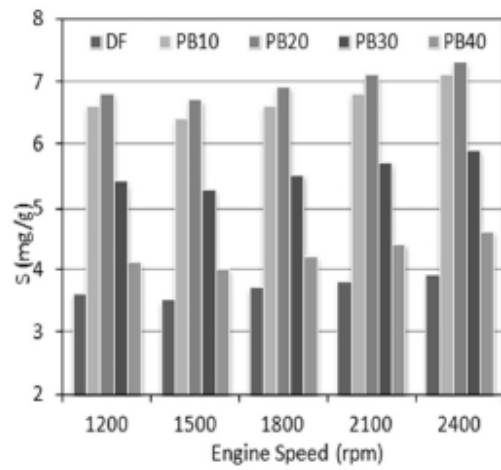
- Vähiten hiukkasia tuotti DFO käytettäessä moottoria yli 2000 r/min, mutta PB10 pienillä nopeuksilla (1200 r/min ja 1500 r/min).
- PB40 tuotti eniten hiukkasia kaikilla pyörimisnopeuksilla, ja hiukkaset olivat kokoluokassa 30–50 nm.
- Biodieselpolttoaine tuotti hieman vähemmän haihtuvia aineita kuin dieselpolttoaine. Termogravimetrinen analyysi (Thermogravimetric analysis, TGA) osoitti, että haihtuvien aineiden määrä laski 5,5–11,3 %, kun tutkittiin biodieselpolttoainetta. PB20 vähensi maksimissaan 11,3 % ja PB10 minimissään 5,5 % haihtuvia aineita.
- Kiinteän hiilen määrä oli hieman suurempi biodieselpolttoaineen kuin dieselpolttoaineen näytteissä.
- Korkeampi happipitoisuus biodieselseoksessa edisti hiilen hapettumista, josta oli seurauksena, että tuhkan suhteellinen prosenttimäärä nokihiukkasissa lisääntyi.
- PB10 vähensi alkuainehiilen määrää (elemental carbon, EC) 0,8–18 % ja PB20 11,4–23,5 %. PB20 vähensi myös orgaanisen hiilen päästöjä 13,7–49 % riippuen moottorin pyörimisnopeudesta.
- Alkuaineiden pitoisuudet biodiesel- ja dieselpolttoaineen pakokaasussa kasvoivat, kun moottorin pyörimisnopeutta kasvatettiin. Happi- (O), rikki- ja kalsiumpitoisuudet olivat biodieselpolttoaineen pakokaasussa suuremmat kuin dieselpolttoaineessa. PB20 aiheutti suurimman happi- ja rikkipitoisuuden, mutta toisaalta pienimmän piipitoisuuden. PB40 ja DFO aiheuttivat suurimmat pitoisuudet piitä. (Kuva 11 (a) – (d)). Lyijyä lukuun ottamatta metallien pitoisuudet hiukka-

sissa kasvoivat sekä biodieselpolttoaineen määrän lisääntyessä että pyörimisnopeuden kasvaessa. Pyörimisnopeuden ollessa 1500 r/min kaikki polttoaineet tuottivat pienen sinkki- ja rautapitoisuuden. Pyörimisnopeuksilla 1800–2100 r/min PB10 ja PB20 aiheuttivat yhtä suuren kromipitoisuuden kuin dieselpolttoaine. (Kuva 11 (e) – (j)).

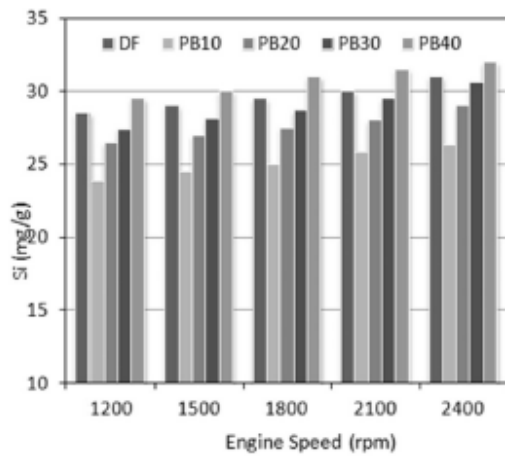
- Biodieselpolttoaineen SEM-kuvissa hiukkasten rakenne oli rakeisempi kuin dieselpolttoaineessa. SEM-kuvien perusteella PB20:lla esiintyi vähemmän kasaantumista kuin DFO:lla ja PB40:llä. Pyörimisnopeuden kasvaessa dieselpolttoaineen hiukkasten kasaantuminen lisääntyi ja pienhiukkasten määrä kasvoi 17,6 %, kun sitä verrattiin PB40:ään pyörimisnopeuksilla 2100–2400 r/min. PB20:n hiukkasten halkaisijan koko kasvoi 8,7 % pyörimisnopeuden ollessa 2100–2400 r/min verrattuna alhaisiin pyörimisnopeuksiin.



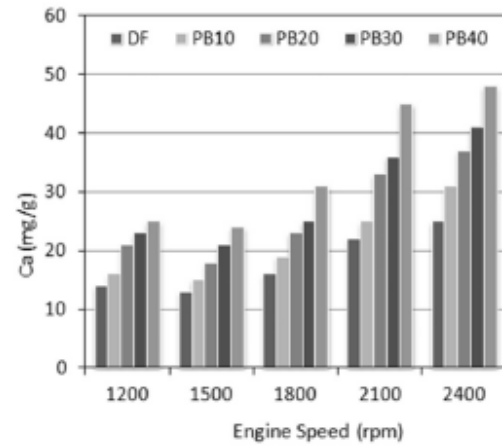
(a)



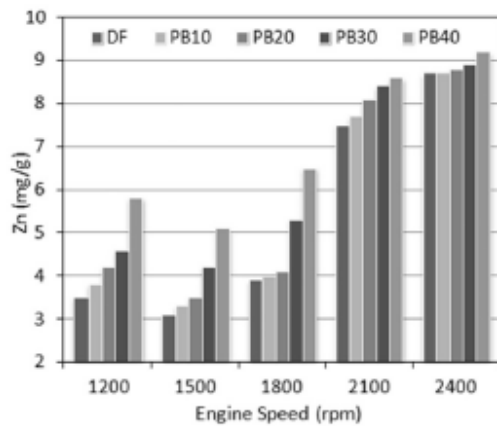
(b)



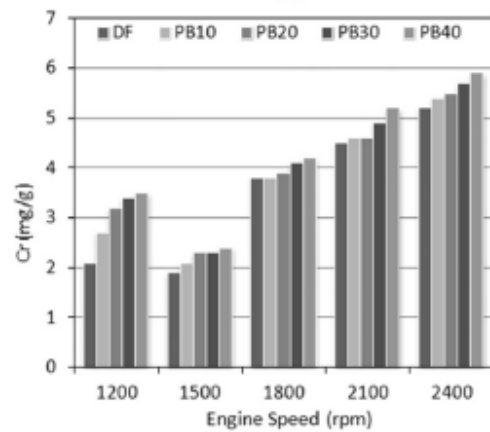
(c)



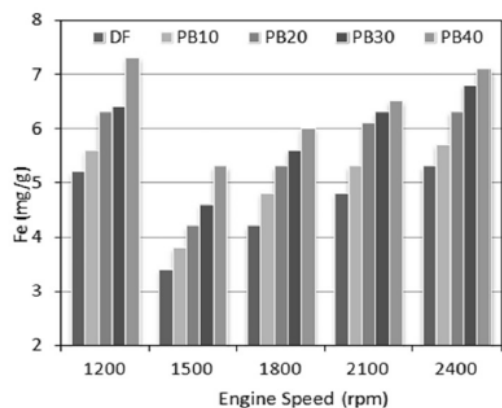
(d)



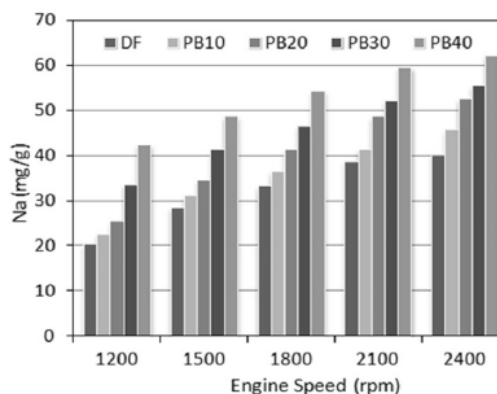
(e)



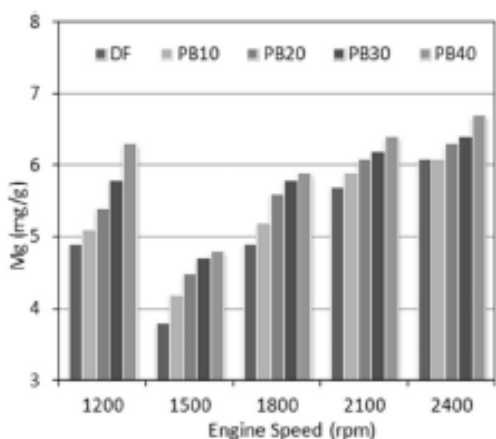
(f)



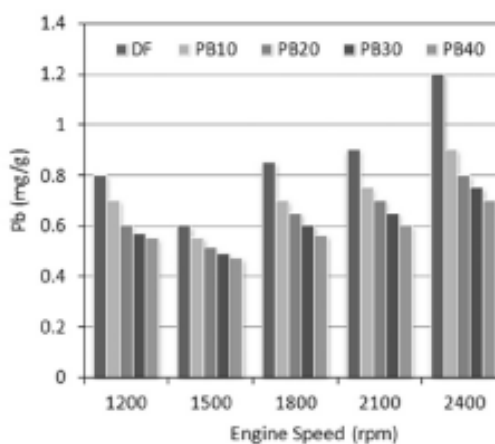
(g)



(h)



(i)

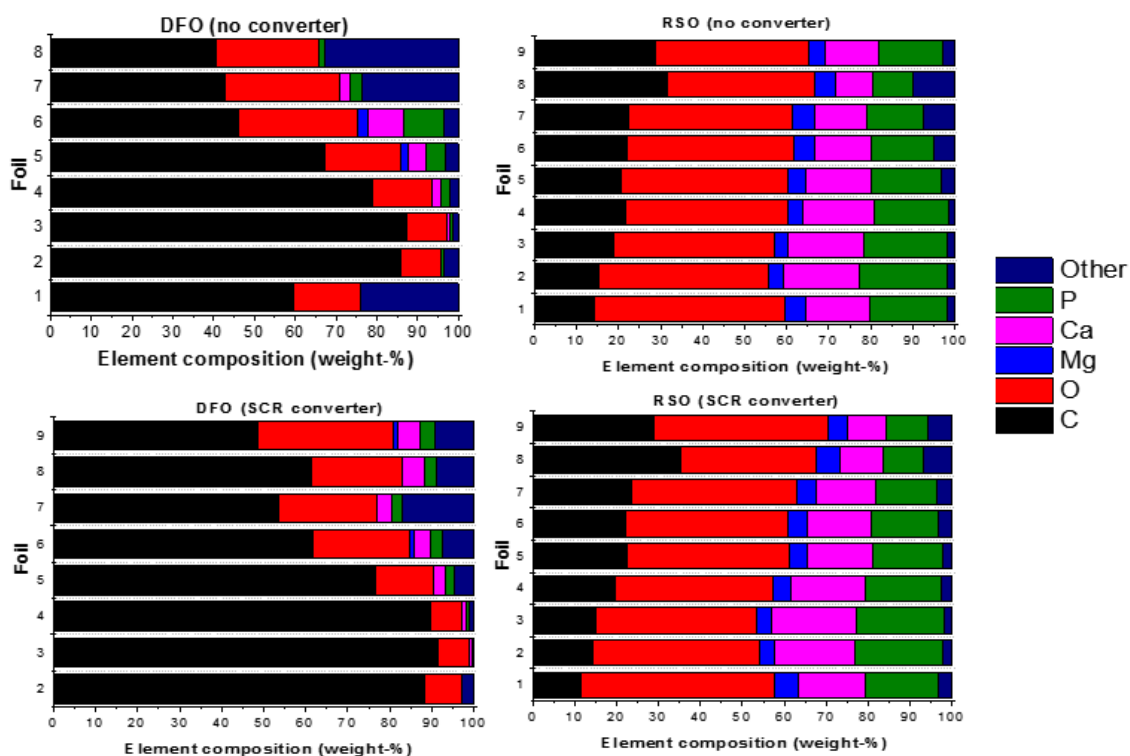


(j)

**Kuva 11.** Hiukkasten alkuainekoostumukset eri pyörimisnopeuksilla polttoaineittain (Ashraful ym. 2015: 470–471).

Eräissä tutkimuksissa tutkittiin polttoaineen vaikutusta hiukkas- ja  $\text{NO}_x$ -päästöihin työkonedieselmoottorissa. Tutkimuksessa käytettiin AGCO POWER 49 CWA –moottoria. Moottorissa oli neljä sylinteriä, suoraruiskutus, yhteispaineruiskutusjärjestelmä ja SCR-yksikkö (Selektiivinen katalyyttinen pelkistys, Selective Catalytic Reduction). Polttoaineina käytettiin tavallista DFO:ta ja käsittelemätöntä rapsiöljyä (untreated rape seed oil, RSO). Tutkimuksessa vertailtiin hiukkaskoostumusta ilman SCR-järjestelmää ja sen kanssa.

Kuvassa 12 on tutkimuksesta saadut tulokset keräysfolioista. Keräysfolioihin kiinnittyneiden hiukkasten keskikoko oli foliossa yksi 41 nm ja foliossa yhdeksän 1,94  $\mu\text{m}$ . Kuvassa on molempien polttoaineiden aiheuttamat hiukkaset ilman SCR-järjestelmää ja sen kanssa.



**Kuva 12.** DFO:n ja RSO:n muodostamien hiukkasten koostumus ilman SCR-järjestelmää ja sen kanssa (Pietikäinen ym. 2014: 382).

Tutkimuksessa selvisi muun muassa:

- Hiukkaslukumäärä oli 10–100 kertaa suurempi kun käytettiin RSO:ta verrattuna DFO:hon.
- DFO:n käytöstä aiheutuneet hiukkaset sisälsivät hiiltä merkittävästi enemmän kuin RSO:n hiukkaset.
- Happea, fosforia (P), kalsiumia ja magnesiumia löytyi enemmän RSO:n kuin DFO:n muodostamista hiukkasista.
- Metalleja, kuten rautaa ja kuparia löytyi DFO:n muodostamista hiukkasista.

- SCR-järjestelmän käyttö vähentää hiukkaslukumäärää yleisesti, mutta lisää nanohiukkasten määrää.
- Pii-, rauta- ja kuparihiukkasten määrän välillä havaittiin samankaltaisuutta ja niitä löytyi molemmista polttoaineista, mutta eniten niitä löytyi, kun käytettiin DFO:ta ilman SCR-järjestelmää. (Pietikäinen ym. 2014: 377–385.)

Eräessä tutkimuksessa tutkittiin sokeriruo'osta valmistetun polttoaineen vaikutuksia merivalvonta-alueella (Stalwart Class T-AGOS-1). Polttoaineina käytettiin vähärikkistä dieselpolttoainetta ja sen seosta uusiutuvan dieselpolttoaineen kanssa. Seos sisälsi Amyrisin valmistamaa sokeriruo'okopohjaista uusiutuvaa polttoainetta, jota käytettiin 33 %:n tilavuussuhteella polttoaineen kokonaismäärästä. Tutkimuksessa selvisi, että seosta käytettäessä NO<sub>x</sub>-päästöt vähenivät, CO- ja CO<sub>2</sub>-päästöt lisääntyivät sekä hiukkasten alkuainehiilen ja orgaanisen hiilen määrä väheni verrattuna vähärikkiseen dieselpolttoaineeseen. (Gysel, Russell, Welch, Cocker & Ghosh 2014.)

### 3.3 Tiivistelmä aikaisemmista tutkimustuloksista

Tähän lukuun on koottu lyhyt tiivistelmä aikaisemmista tutkimustuloksista, joissa tutkittiin uusiutuvia, fossiilisia ja biodieselpolttoaineita.

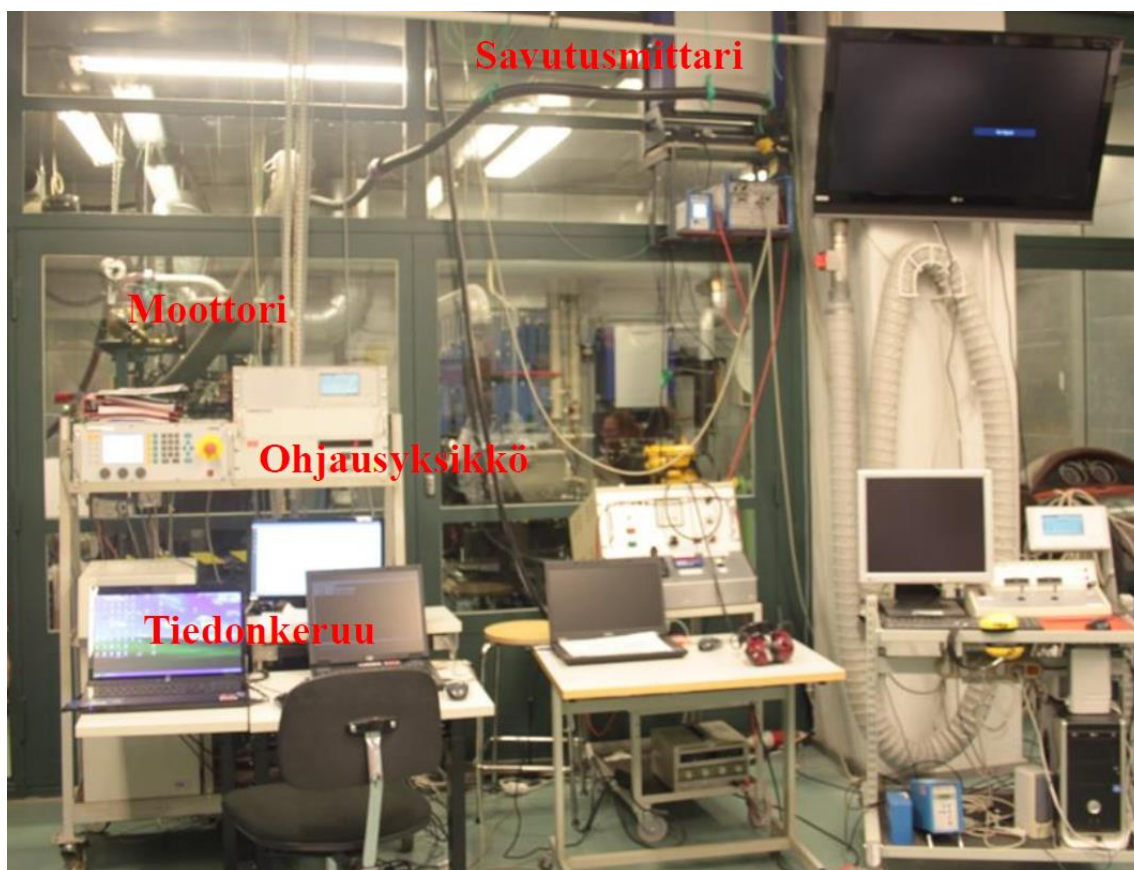
- HVO:ta käytettäessä CO-, THC- ja NO<sub>x</sub>-päästöt sekä savutus vähenivät verrattuna rikittömään fossiiliseen dieselpolttoaineeseen.
- Sinkin ja raudan massapitoisuudet olivat suurimpia verrattuna muihin metallien massapitoisuuksiin, kun tutkittiin fossiilista dieselpolttoainetta, RME:tä ja HVO:ta.
- Hiukkaspäästöt kasvoivat biodieselpolttoaineen hiiliketjun pituuden kasvaessa eli polttoaineen kemiallinen koostumus oli tärkeämpi kuin sen fyysiset ominaisuudet.
- Biodieselpolttoaineista (RME, PME) aiheutui suuremmat NO<sub>x</sub>-päästöt kuin Kiinassa polttoaineasemilla myytävästä dieselpolttoaineesta.
- DFO:n käytöstä aiheutuneet hiukkaset sisälsivät hiiltä merkittävästi enemmän kuin RSO:n hiukkaset.

#### 4 KOEJÄRJESTELYT

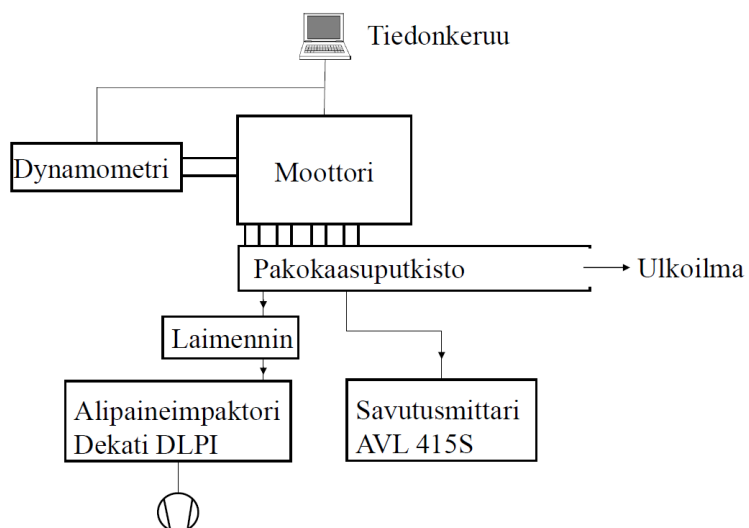
Tässä luvussa esitellään tämän diplomityön kokeellisen osuuden mittausjärjestelyt. Aluksi esitellään käytetty koemootori, voiteluöljy ja käytetyt koepolttoaineet sekä kerrotaan lyhyesti käytettyjen mittalaitteiden toimintaperiaatteista ja mittausmenetelmistä. Luvun lopussa on selostettu tutkimuksen kulku.

Tutkimuksessa käytetty koemootori sijaitsee Vaasan opetus- ja tutkimuslaboratorion Technobothnian polttomootorilaboratoriossa (kuva 13). Kuvaan 13 on merkitty AVL 415S -savutusmittari, AGCO POWER -koemootori, dynamometriin liitetty ohjausyksikkö ja tiedonkeruuyksiköt. Kuvassa 14 on kaavio koe- ja mittalaitteista, joista kerrotaan tarkemmin tässä luvussa.

Polttoainenäytteiden alkuaineanalyysit tehtiin Vaasan yliopiston polttoainelaboratoriossa ja voiteluöljynäytteiden alkuaineanalyysit Fluidlabin laboratoriossa Turussa. Kerättyjen hiukkasten alkuaineanalyysit tehtiin Oulun yliopiston Mikroskopian ja nanoteknologian keskuksessa. Mittausten tarkoituksena oli selvittää eri polttoaineiden vaikutus työko-nedieselmoottorin pakokaasun pienhiukkasten koostumukseen.



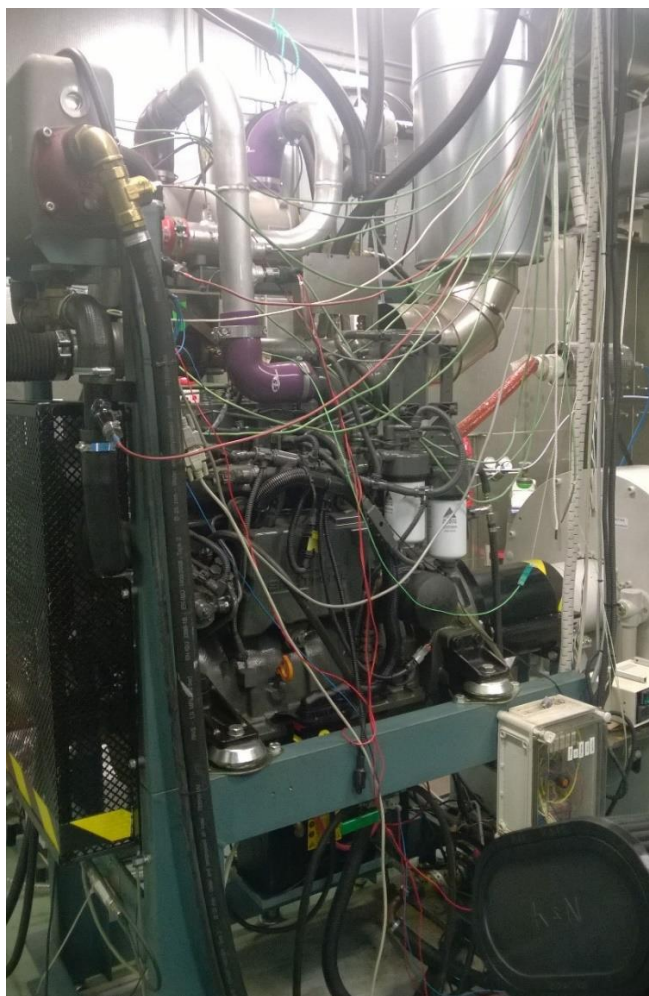
**Kuva 13.** Technobothnian polttomoottorilaboratorio.



**Kuva 14.** Koe- ja mittalaitteistokaavio.

#### 4.1 Koemoottori

Mittauksissa koemoottorina käytettiin AGCO POWER nelisyylinteristä, nelitahtista, turboahdettua ja välijäähdytettyä työkonedieselmootoria. Moottorin nimellisyörimisnopeus on 2200 r/min, joten se määritellään nopeakäyntiseksi dieselmoottoriksi. Moottori on varustettu nykyaikaisella yhteispaineruiskutusjärjestelmällä. Kuvassa 15 on valokuva koemoottorista ja taulukossa 3 on eritelty sen ominaisuuksia.



**Kuva 15.** Tutkimuksessa käytetty AGCO POWER -koemoottori.

**Taulukko 3.** Koemoottorin teknisiä tietoja.

Moottori	AGCO POWER 44AWI
Sylintereiden lukumäärä	4
Sylinterin halkaisija (mm)	108
Iskunpituus (mm)	120
Iskutilavuus (dm <sup>3</sup> )	4,4
Puristussuhde	16,5
Nimellispyörimisnopeus (r/min)	2200
Maksimiteho nimellispyörimisnopeudella (kW)	101
Polttoaineen ruiskutus	Yhteispaineruiskutusjärjestelmä

#### 4.2 Koepolttoaineet ja voiteluöljy

Koepolttoaineina käytettiin fossiilista ja uusiutuvaa dieselpolttoainetta sekä niiden seoksia:

- DFO (100 % fossiilista dieselpolttoainetta)
- B20 (20 % uusiutuvaa ja 80 % fossiilista dieselpolttoainetta)
- B50 (50 % uusiutuvaa ja 50 % fossiilista dieselpolttoainetta)
- B100 (100 % uusiutuvaa dieselpolttoainetta).

Mittauksissa käytettyjen polttoaineiden ominaisuuksia on lueteltu taulukossa 4. Polttoaineiden ominaisuuksista tiheys, PAH- ja rikki-pitoisuus pienenevät, kun uusiutuvan dieselpolttoaineen määrä lisääntyy. Setaaniluku taas suurenee, kun uusiutuvan dieselpolttoaineen määrä lisääntyy.

Mittauksissa käytettiin Valtran Engine CR-4 10W-40 -voiteluöljyä. Sen luokitus on API CJ-4.

**Taulukko 4.** Käytetyt polttoaineet ja niiden ominaisuuksia.

<b>Ominaisuus</b>	<b>Polttoaine</b>			
	<b>DFO</b>	<b>B20</b>	<b>B50</b>	<b>B100</b>
Tiheys (15 °C, kg/m <sup>3</sup> )	841	835	828	814
Kinemaattinen viskositeetti (40 °C, mm <sup>2</sup> /s)	3,0	3,1	3,2	3,5
Leimahduspiste (°C)	77	73	74	78
Setaaniluku	59	61	65	65
PAH-pitoisuus (massa-%)	4,4	3,4	2,4	0,2
Rikki-pitoisuus (mg/kg)	7,4	6,3	4,6	<1

### 4.3 Mittalaitteet ja mittausmenetelmät

#### 4.3.1 PerkinElmer Optima 7000 DV ICP OES -spektrometri

Polttoainenäytteiden alkuaineanalyysit tehtiin Vaasan yliopiston polttoainelaboratoriossa PerkinElmerin ICP OES -spektrometrillä (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry), jonka malli on Optima 7000 DV (kuva 16). Voiteluöljynäytteiden alkuaineet analysoitiin Fluidlabin laboratoriossa Turussa hyödyntäen samankaltaista laitteistoa. Laitteiden toiminta perustuu atomien emissioon. Näyte injektoidaan spektrometrin plasmaan. Valokaari synnytetään näytteen ja mittalaitteen mittapään elektrodin välille. Näytteen pinnan höyrystyessä sen sisältämät atomit siirtyvät valokaarikanavaan ja virittyvät. Atomit lähettävät (emittoivat) niille ominaista emissiota viritystilan purkautuessa. Seosaineiden suhteelliset pitoisuudet näytteessä voidaan laskea kunkin alkuaineen emission avulla. (Finfocus 2016.)



**Kuva 16.** ICP-OES Optima 7000 DV.

#### 4.3.2 AVL 415S -savutusmittari

Mittauksissa käytettiin myös AVL 415S -savutusmittaria (kuva 17). Savutusmittarin toiminta perustuu pakokaasun ohjaamiseen suodatinpaperiin, joka tummuu. Suodatinpaperin tummuus riippuu pakokaasun nokipitoisuudesta ja siitä, kuinka suurelle alueelle suodatinpaperia pakokaasu johdetaan. Tummuneelle suodatinpaperille ohjatun ja siitä heijastuneen valon määrän suhteesta saadaan savutusluku (Filter Smoke Number, FSN), jonka mittari ilmoittaa. (Eastwood 2008: 201–202; AVL 2005: 11–17.)



**Kuva 17.** AVL 415S -savutusmittari (AVL 2011: 1).

#### 4.3.3 Dekati DLPI -alipaineimpaktori

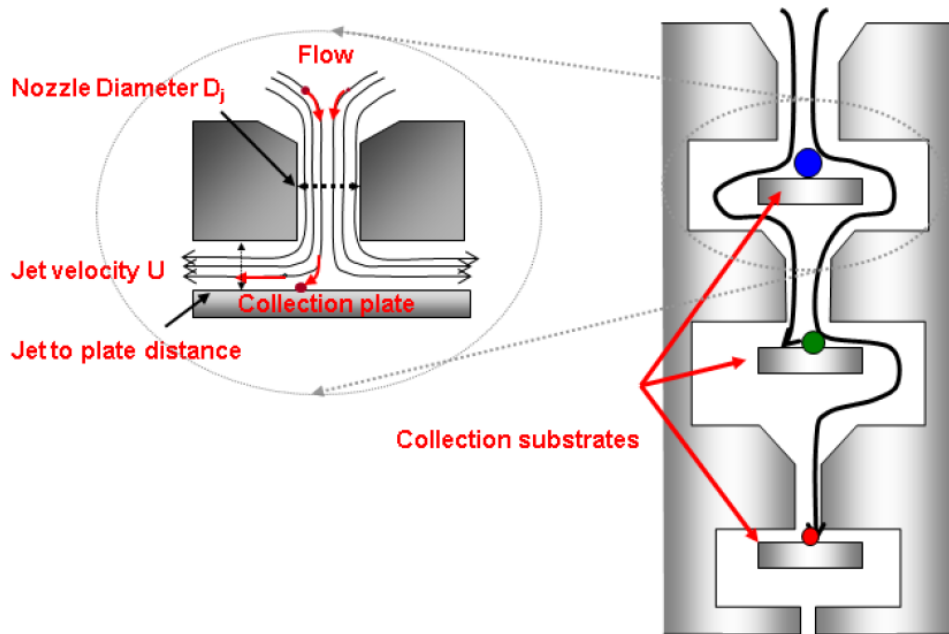
Mittauksissa käytettiin Dekatin valmistamaa alipaineimpaktoria (Low Pressure Impactor, DLPI). Impaktori kerää pakokaasun mukana kulkeutuvia pienhiukkasia 13:lle eri keräystasolle jaotellen ne hiukkasten aerodynaamisten halkaisijoiden perusteella. Impaktorin alimmat tasot toimivat alipaineessa, josta tulee nimitys alipaineimpaktori. Nimitystä kaskadi-impaktori käytetään, kun keräystasoja on useita peräkkäin. Kerätyt pienhiukkaset voivat olla kooltaan 0,03–10  $\mu\text{m}$ . Impaktorin toiminta perustuu aerosolihiukkasten inertiaan ja gravimetrisen analyysiin. (Dekati 2014: 1, 27.) Taulukossa 5 on annettu impaktorin tietoja. Kuvassa 18 on mittauksissa käytetty impaktori koottuna ja purettuna.

**Taulukko 5.** Impaktorin tietoja (Dekati 2014: 2).

Valmistaja	Dekati
Malli	DLPI
Nimellinen ilmavirta (l/min)	10 tai 30
Hiukkasten kokojakauma ( $\mu\text{m}$ )	0,03–10
Hiukkasten kokojakauma suodattimen kanssa ( $\mu\text{m}$ )	0–10
Kanavien lukumäärä	12
Kanavien lukumäärä suodattimen kanssa	13
Ympäristön sallittu lämpötila ( $^{\circ}\text{C}$ )	0–80
Näytteen lämpötila ( $^{\circ}\text{C}$ )	0–80
Massa (kg)	5
Halkaisija (mm)	65
Korkeus (mm)	300
Materiaali	Ruostumaton teräs
Alimmaisena tason paine (mbar)	100

**Kuva 18.** Dekatin alipaineimpaktori koottuna ja purettuna.

Kuvassa 19 on esitetty hiukkasten liike ja törmäminen impaktorissa. Laimennettu pakokaasu ohjataan impaktoriin ylhäältä, josta pakokaasu virtaa alaspäin kohti suodatinta. Impaktori kerää pakokaasusta suurimmat hiukkaset ylimmälle keräystasolle, ja alimmaisena sijaitsevaan suodattimeen kerääntyvät pienimmät hiukkaset. Jokaiselle keräystasolle on asetettu keräysfolio tai suodatin, johon hiukkaset voivat kiinnittyä. Kuvassa 20 näkyvät impaktorin tasojen 3 ja 4 päälle asetetut keräysfoliot. Impaktorissa alimmaisena sijaitseva suodatin näkyy kuvassa 21. Keräystasojen yläpuolella kaasuvirtauksen liikesuunta muuttuu jyrkästi, ja rajakokoa suuremmat hiukkaset törmäävät eli impaktoituvat keräystasoon. Rajakokoa pienemmät hiukkaset ehtivät kääntyä ennen keräystasoa virtauksen mukana ja jatkavat matkaa seuraavalle keräystasolle. Keräystasojen välissä sijaitsevat suutinreiät pienenevät jokaisen keräystason jälkeen. Suutinreiät aiheuttavat pakokaasun virtausnopeuden kasvamisen. (Petrović, Janković, Tomić, Jovanović ja Knežević 2011: 924.)



**Kuva 19.** Impaktorin toimintaperiaate (Dekati 2014: 27).

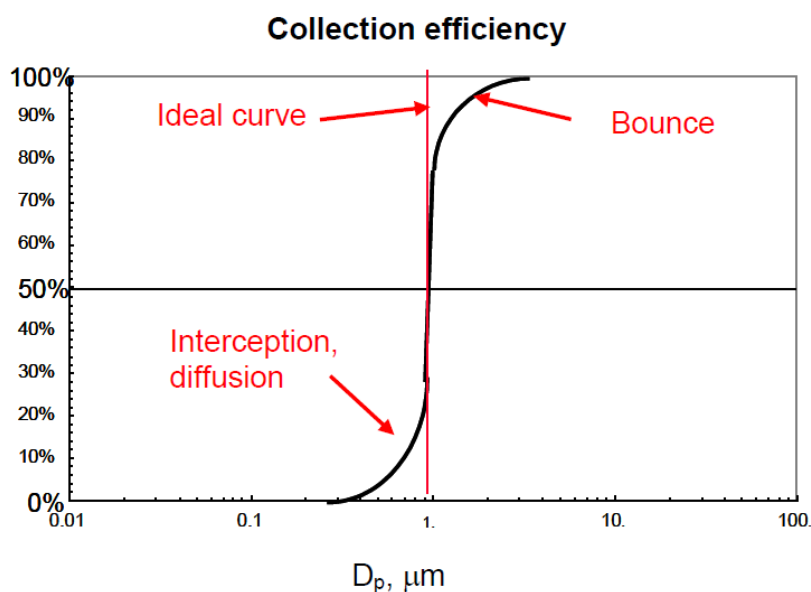


**Kuva 20.** Kahden tason päälle asetetut keräysfoliot.



**Kuva 21.** Impaktorin suodatin.

Kuvassa 22 on impaktorin keräystehokkuuskäyrä. Käyrä on S-kirjaimen muotoinen, koska osa suurista hiukkasista kimpoamisen tai puhalluksen seurauksena jatkaa matkaa alemmille tasoille ja osa pienistä hiukkasista impaktoituu ylemmille keräystasoille diffusion seurauksena, vaikka niiden ei pitäisi. (Dekati 2014: 28.)



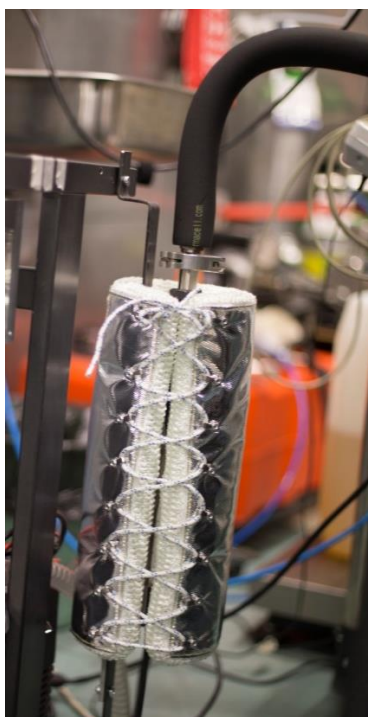
**Kuva 22.** Hiukkasten keräystehokkuuskäyrä halkaisijan funktiona (Dekati 2014: 28).

Taulukossa 6 on esitetty kerättyjen hiukkasten koot eri tasoilla. D50% kuvaa hiukkasten halkaisijaa, kun impaktorin keräystehokkuus on 50 % (Dekati 2014: 3). Dj kuvaa suutinreiän halkaisijaa. Taso 1 kuvaa suodatinta ja tasot 2–13 keräysfolioita. Tämän diplomityön mittauksissa käytettiin tasoja 1–5.

Mittauksissa aerosolin lämpötila oli paljon suurempi kuin huoneenlämpötila, joka oli noin 31 °C. Hallitsematon lämpötilan laskeminen saattaa aiheuttaa hiukkaskokojakauman muuttumista koagulaation, veden kondensoitumisen ja termoforeettisten hiukkashäviöiden seurauksena. Koagulaatio tarkoittaa kahden hiukkasen välisen törmäämisen seurauksena tapahtuvaa sulautumista yhdeksi pallomaiseksi hiukkaseksi. Termoforeesissa korkeammassa lämpötilassa olevat kaasumolekyylit törmäävät suuremmalla nopeudella hiukkasiin kuin alemmassa lämpötilassa olevat kaasumolekyylit (Jokiniemi ym. 2002: 243, 245). Jotta näiden ilmiöiden kehittyminen voidaan estää, täytyy impaktori lämmittää aerosolin lämpötilaan. Impaktorin päälle asennetun lämmitysvaipan ja lämpötilan säätimen avulla impaktorin lämpötila voidaan nostaa jopa 200 °C:een. (Dekati 2014: 25.) Kuvassa 23 näkyy impaktorin päälle asennettu lämmitysvaippa. Tämän diplomityön mittauksissa laimentimen lämpötila oli 180 °C, impaktorin 95 °C ja impaktoriin johdetun pakokaasun 151 °C. Pakokaasu oli laimennettu suhteella 8,5.

**Taulukko 6.** Impaktorin kanavien erittely (Dekati 2014: 3).

Taso	D50% ( $\mu\text{m}$ )	Dj ( $\mu\text{m}$ )
13	9,970	
12	6,800	8,4
11	4,400	5,3
10	2,500	3,2
9	1,600	2,0
8	1,000	1,3
7	0,650	0,810
6	0,400	0,510
5	0,260	0,330
4	0,170	0,210
3	0,108	0,140
2	0,060	0,081
1	0,030	0,042

**Kuva 23.** Impaktorin päälle asennettu lämmitysvaippa.

#### 4.3.4 Zeiss Sigma FE-SEM -kenttäemissiopyyhkäisyelektronimikroskooppi

Hiukkasten alkuainekoostumukset analysoitiin Oulun yliopiston Mikroskopian ja nanoteknologian keskuksen kenttäemissiopyyhkäisyelektronimikroskoopilla (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) Ympäristö- ja kemiantekniikan tutkimusyksikön tutkijan toimesta. Mikroskoopin avulla voidaan kuvata suurella resoluutiolla herkkiä biologisia näytteitä ja nanorakenteita matalilla kiihdytysjännitteillä. Mikroskoopissa on EDS-alkuaineanalyysiaattori (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy), joka mahdollistaa kemiallisen ja rakenteellisen analyysin. (Oulun yliopisto 2013.) Alkuaineanalyyseissä käytetty laitteisto on esitetty kuvassa 24.



**Kuva 24.** Kenttäemissiopyyhkäisyelektronimikroskooppi (Väliheikki 2016).

#### 4.4 Tutkimuksen kulku

Aluksi polttoainenäytteistä ja moottorista otetusta voiteluöljynäytteestä analysoitiin niiden sisältämät alkuaineet. Koemoottoriin vaihdettiin tutkittava polttoaine, ja moottoria ajettiin hetken ajan joutokäynnillä, minkä jälkeen pyörimisnopeus ja vääntömomentti asetettiin taulukon 7 mukaisesti. Asetusten jälkeen pakokaasua alettiin ohjata impaktoriin. Moottoria käytettiin yhtäjaksoisesti taulukossa esitetyn ajanjakson ajan.

**Taulukko 7.** Eri polttoaineille suoritettujen ajojen asetukset ja kestot.

<b>Polttoaine</b>	<b>Pyörimisnopeus (r/min)</b>	<b>Vääntömomentti (Nm)</b>	<b>Ajon kesto (h)</b>
<b>DFO</b>	1200	500	2
	900	350	1
	900	400 420	1
<b>B20</b>	900	420	3
<b>B50</b>	900	420	3,5
<b>B100</b>	900	420	3
		425	
		427	

Ajon jälkeen pakokaasun ohjaus impaktoriin lopetettiin ja moottori palautettiin joutokäynnille hetkeksi ennen sen pysäytystä. Impaktorin annettiin jäähtyä noin tunti ennen sen purkamista. Impaktorista otettiin keräysalustat eli suodatin ja keräysfoliot tutkimusta varten. Keräysalustoja säilytettiin jääkaapissa, kunnes ne analysoitiin. Analyysituloksista tehtiin diagrammit vertailua varten. Kaikkien ajojen jälkeen moottorin voiteluöljystä otettiin näyte, jota verrattiin ennen mittauksia otettuun voiteluöljynäytteeseen. Kokonaisajoaika oli noin 15 tuntia sisältäen moottorin lämmitykseen ja jäähtymykseen kuluneen ajan.

## 5 TULOKSET

Tässä luvussa käsitellään tutkimuksesta saatuja tuloksia. Kohdassa 5.1 esitetään polttoaine- ja voiteluöljynäytteiden alkuaineanalyysit ja kohdassa 5.2 esitellään tutkimuksen aikana mitatut savutuksen vaihteluvälit eri polttoaineilla. Tarkoituksena oli ajaa moottoria pisteessä, jossa savutus oli suurimmillaan ja moottori pysyi käynnissä resonoinnista huolimatta. Kohdassa 5.3 esitellään ja tarkastellaan hiukkasten alkuaineanalyysien tuloksia prosentteina kokonaismassaosuuden ja -atomiosuuden suhteen polttoaineittain.

### 5.1 Polttoaine- ja voiteluöljynäytteiden alkuaineanalyysit

Polttoainenäytteiden alkuaineanalyysit ovat taulukossa 8. Jokainen näyte analysoitiin kahteen kertaan ja taulukossa on esitetty näiden mittausten keskiarvo. Alkuaineanalyysien perusteella todettiin, että polttoaineet olivat hyvin puhtaita eivätkä ne sisältäneet niistä tutkittuja alkuaineita.

Voiteluöljynäytteiden alkuaineanalyysit ovat taulukossa 9. Voiteluöljynäytteet otettiin ennen ajoja ja ajojen jälkeen. Voiteluöljynäytteistä löytyi lisäaineita (kalsium, magnesium, boori (B), sinkki, fosfori ja rikki) ja moottorin kulumametalteja (rauta, alumiini, kupari ja molybdeeni (Mo)). Voiteluöljynäytteistä löytyi myös kontaminantteja, kuten kaliumia (K), natriumia (Na) ja piitä (Si). Voiteluöljynäytteissä ei havaittu mangaania (Mn), antimonia (Sb), berylliumia (Be), kadmiumia (Cd), kobolttia (Co), litiumia (Li), hopeaa (Ag), titaania (Ti), volframia (W), bariumia (Ba) eikä vanadiinia (V). Voiteluöljyjen alkuainepitoisuudet olivat samaa suuruusluokkaa sekä ennen koeajoja että niiden jälkeen.

**Taulukko 8.** Polttoainenäytteiden alkuaineanalyysit.

Alkuaine (ppm)	Polttoaine			
	DFO	B20	B50	B100
Si	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Al	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cu	"	"	"	"
Fe	"	"	"	"
Mn	"	"	"	"
V	"	"	"	"
Zn	"	"	"	"
Mg	"	"	"	"
K	"	"	"	"
Ca	"	"	"	"
Na	0	0	0	0
P	"	"	"	"

**Taulukko 9.** Voiteluöljynäytteiden alkuaineanalyysit ennen ajoja ja ajojen jälkeen.

Lisäaineet (ppm)	Ennen ajoja	Ajosten jälkeen
Ca	1776	1736
Mg	320	314
B	155	146
Zn	1241	1218
P	1127	1108
S	3752	3681
Fe	3	5
Al	0	1
Cu	4	5
Mo	53	52
Si	4	4
K	1	2
Na	2	2

## 5.2 Savutus

Ennen tutkimusta moottorille valittiin kuormitusaste, jossa savutus oli mahdollisimman runsasta. Polttoaineita oli vain rajallinen määrä käytettävissä, mutta eniten oli saatavilla

fossiilista dieselpolttoainetta, joten sopiva kuormituspiste valittiin käyttäen sitä polttoaineena. Tarkoituksena oli saada aikaan mahdollisimman paljon hiukkasia lyhyessä ajassa. Valittu kuormituspiste oli vaativa moottorin ajoittaisen epätasaisen käynnin takia. Ajojen aikana otettiin savutuslukemia, jotka on esitetty taulukossa 10 savutuksen vaihteluväleinä joillakin polttoaineilla kuorman hieman muuttuessa. Tarkasteltaessa valittua kuormituspistettä, jossa pyörimisnopeus oli 900 r/min ja vääntömomentti 420 Nm, voidaan havaita, että B100:n savutus ei muuttunut ja pienin vaihteluväli saatiin käytettäessä B50-polttoainetta. Savutuksen suurin vaihteluväli oli polttoaineella B20. DFO aiheutti suurimman savutuksen pyörimisnopeuden ollessa 900 r/min ja vääntömomentin 400 Nm. Savutus väheni, kun uusiutuvan dieselpolttoaineen määrä lisääntyi. Kaiken kaikkiaan moottori savutti kuitenkin erittäin vähän kaikilla polttoaineilla, eikä savutuslukemista voi vetää kovin pitkälle meneviä johtopäätöksiä.

**Taulukko 10.** Mittauksien aikana saadut savutuksen vaihteluvälit.

<b>Polttoaine</b>	<b>Pyörimisnopeus (r/min)</b>	<b>Vääntömomentti (Nm)</b>	<b>Savutuksen vaihteluväli (FSN)</b>	<b>Ajon kesto (h)</b>
<b>DFO</b>	1200	500	0,020–0,048	2
	900	350	0,077–0,085	1
	900	400 420	0,68 0,254–0,400	1
<b>B20</b>	900	420	0,230–0,586	3
<b>B50</b>	900	420	0,246–0,363	3,5
<b>B100</b>	900	420	0,336	3
		425	0,247–0,316	
		427	0,337	

### 5.3 Alkuaineiden prosenttiosuudet hiukkasissa

Kuvissa 25, 26, 27 ja 28 on esitetty hiukkasten alkuaineanalyysit massa- ja atomiosuuksin, kun moottoria ajettiin eri polttoaineilla. Polttoainekohtaisen kuvan tulokset on kerätty suodatinpaperilta ja keräysfolioilta. Tutkittujen hiukkasten alkuaineiden massa- ja atomiosuudet on esitetty prosentteina pystyakselilla. Vaaka-akselilla ovat näytteissä

esiintyneet alkuaineet aakkosjärjestyksessä. Lukuarvot on myös taulukoitu pystydiagrammia varten luettavuuden parantamiseksi. Jokaisesta suodatinpaperista ja keräysfoliosta otettiin 3–5 tarkastelupistettä, joiden alkuaineet ja alkuaineiden massa- ja atomiosuudet analysoitiin. Kuvissa on laskettuna polttoaineittain kunkin alkuaineen keskiarvo suodatinpaperin ja keräysfolioiden tarkastelupisteistä siten, että kuvien taulukoissa vaaka-akselin arvot muodostavat yhteensä 100 %. Alumiinin prosenttimääriä tarkasteltaessa täytyy huomioida, että keräysfoliot koostuvat pääosin alumiinista ja tämä saattaa vaikuttaa alumiinin prosenttimääriin hiukkasanalyseissä. Myös se, kuinka paljon hiukkasia on kertynyt näytteeksi vaikuttaa niiden suhteelliseen koostumukseen. Alumiinin osuus todennäköisesti kasvaa, jos hiukkasia on kertynyt vähän. Ei voida kuitenkaan pois sulkea mahdollisuutta, että hiukkasetkin sisältävät pieniä määriä alumiinia.

### 5.3.1 DFO

Fossiilisella dieselpolttoaineella ajettaessa hiukkaset koostuivat pääasiassa hiilestä, hapesta, alumiinista, raudasta ja piistä, kun tarkastellaan massa- ja atomiosuutta yhteensä alkuaineittain. Hiukkasista löytyi myös kuparia, kromia, sinkkiä, typpeä (N), kalsiumia ja nikkeliä. Muita alkuaineita esiintyi vain alle prosentti tai ei lainkaan. Hiilen ja hapen jälkeen suurimpia prosenttiosuuksia tuottivat moottorin kulumametallit sekä pii, jota löytyi voiteluöljystä. Jonkin verran hiukkasista löytyi myös muita voiteluöljyn lisäaineita. (Kuva 25).

### 5.3.2 B20

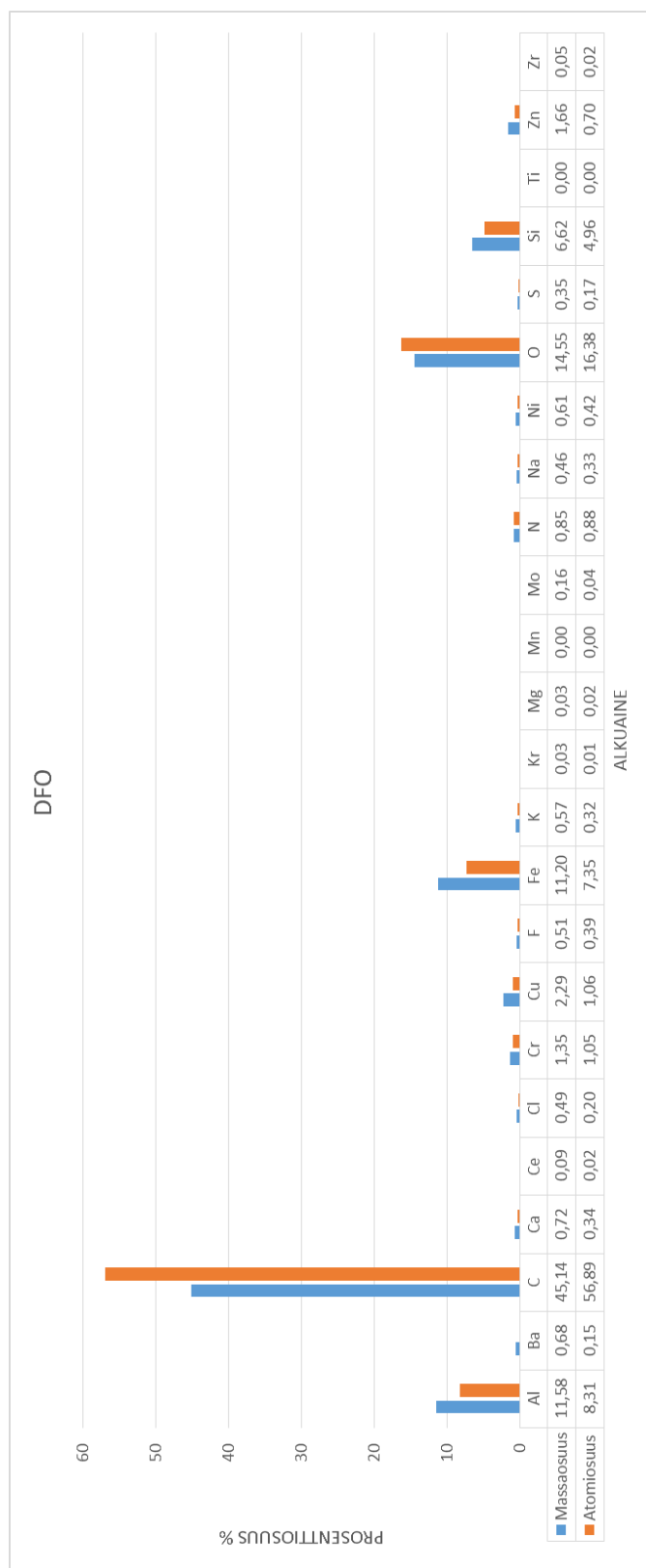
Seosta B20 käytettäessä hiukkaset koostuivat pääasiassa hiilestä, hapesta, piistä, alumiinista ja raudasta, kun tarkastellaan massa- ja atomiosuutta yhteensä alkuaineittain. Hiilen ja hapen jälkeen suurimpia prosenttiosuuksia tuottivat pii ja moottorin kulumametallit. Hiukkasista löytyi myös fluoria (F), kromia ja titaania. Muita alkuaineita esiintyi vain alle prosentti tai ei lainkaan. (Kuva 26).

### 5.3.3 B50

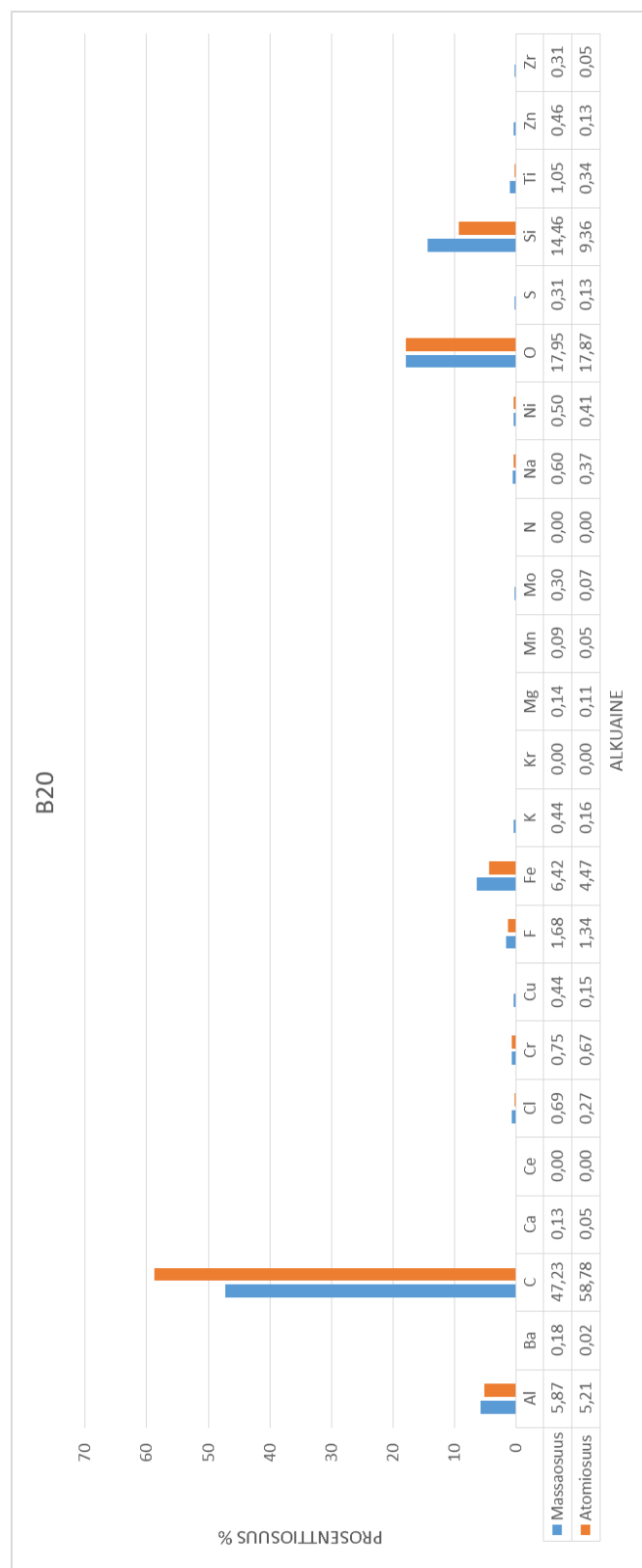
Seoksella B50 ajettaessa hiukkaset koostuivat pääasiassa hiilestä, hapesta, alumiinista ja piistä, kun jälleen tarkastellaan massa- ja atomiosuutta yhteensä alkuaineittain. Hiukkasista löytyi myös rautaa, kuparia, sinkkiä, fluoria, kromia, kalsiumia, natriumia, klooria, kaliumia ja nikkeliä. Muita alkuaineita esiintyi vain alle prosentti tai ei lainkaan. (Kuva 27).

### 5.3.4 B100

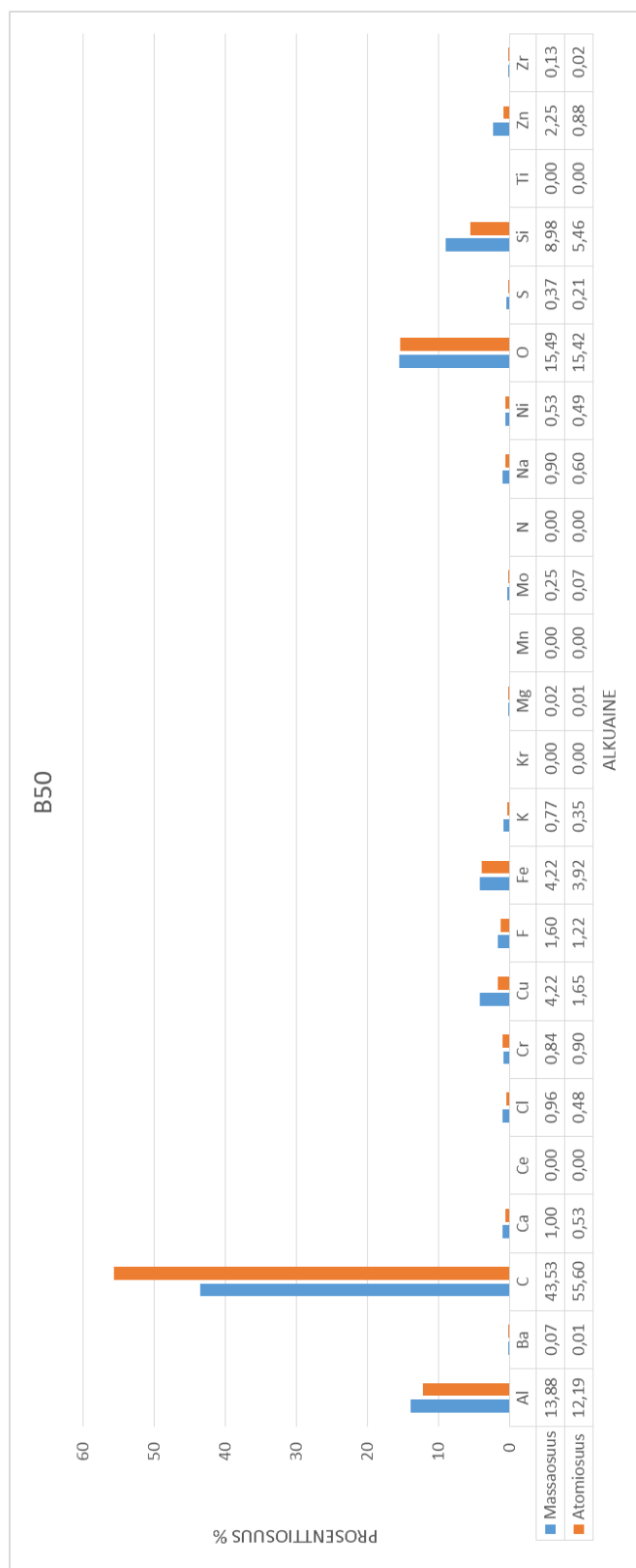
Puhtaalla uusiutuvalla dieselpolttoaineella ajettaessa hiukkaset koostuivat pääasiassa hiilestä, hapesta, piistä ja alumiinista, kun tarkastellaan massa- ja atomiosuutta yhteensä alkuaineittain. Hiukkasista löytyi myös rautaa, fluoria, kuparia, sinkkiä, kromia, klooria, kaliumia ja natriumia. Muita alkuaineita esiintyi vain alle prosentti tai ei lainkaan. (Kuva 28).



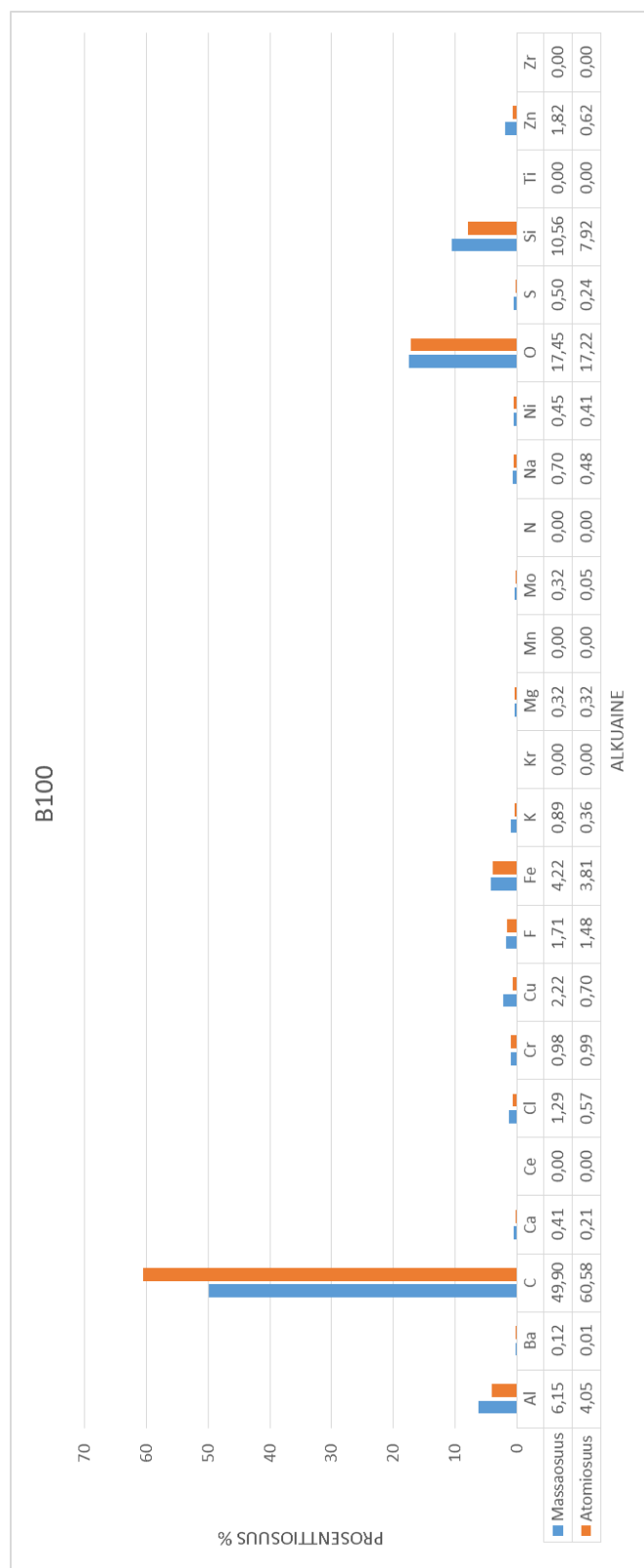
**Kuva 25.** Hiukkasten alkuaineiden massa- ja atomiosuus, kun polttoaineena käytettiin DFO:ta.



**Kuva 26.** Hiukkasten alkuaineiden massa- ja atomiosuus, kun polttoaineena käytettiin B20:ta.



**Kuva 27.** Hiukkasten alkuaineiden massa- ja atomiosuus, kun polttoaineena käytettiin B50:tä.



**Kuva 28.** Hiukkasten alkuaineiden massa- ja atomiosuus, kun polttoaineena käytettiin B100:aa.

## 6 TULOSTEN VERTAILU JA TULKINTA

Tässä luvussa vertaillaan ja tulkitaan eri polttoaineiden vaikutusta hiukkasten koostumukseen. Kohdassa 6.1 tutkimuksen kohteena ovat kaikkien näytteiden kaikki tarkastelupisteet. Kohdassa 6.2 ovat keräysfolioiden tarkastelupisteet, kun alumiinia ei oteta huomioon. Tässä on siis oletuksena, että alumiini on peräisin keräysfolioista. Kohdassa 6.3 on tutkimuskohteeksi valittu suodatinpapereiden tarkastelupisteiden tulokset. Mahdollisia jatkotutkimuksia pohditaan kohdassa 6.4.

Jokaisesta suodatinpaperista ja keräysfoliosta otettiin 3–5 tarkastelupistettä, joiden alkuaineet ja alkuaineiden massa- ja atomiosuudet analysoitiin. Luvun kuvissa on esitetty tutkittujen hiukkasten alkuaineiden massa- ja atomiosuudet prosentteina pystyakselilla. Vaaka-akselilla ovat näytteissä esiintyneet alkuaineet aakkosjärjestyksessä. Kuvissa on myös annettu jokaisen alkuaineen keskimääräiset prosenttiosuudet taulukkomuodossa polttoaineittain siten, että taulukon vaaka-akselille muodostuu yhteensä 100 %.

### 6.1 Kaikki tarkastelupisteet

Taulukkoon 11 on merkitty kaikki tutkitut alkuaineet polttoaine- ja voiteluöljynäytteistä sekä hiukkasista löytyneet alkuaineet. Hiukkasanalyysit sisälsivät joitakin alkuaineita, joita ei tutkittu polttoaine- ja voiteluöljynäytteistä, johtuen käytetyistä mittausten menetelmistä. Polttoainenäytteistä ei tutkittu hiukkasista analysoituja bariumia, hiiltä, ceriumia (Ce), klooria, kromia, fluoria, kryptonaa (Kr), molybdeeniä, typpeä, nikkeliä, happea, rikkiä, titaania ja zirkoniumia (Zr). Voiteluöljynäytteistä ei tutkittu hiiltä, ceriumia, klooria, kromia, fluoria, kryptonaa, typpeä, nikkeliä, happea ja zirkoniumia, mutta niitä löytyi hiukkasanalyyseistä.

**Taulukko 11.** Tutkitut alkuaineet polttoaine- ja voiteluöljynäytteistä sekä hiukkasista löytyneet alkuaineet.

Alkuaine	Tutkitut alkuaineet		Hiukkasista löytyneet alkuaineet
	Polttoaine	Voiteluöljy	
Ag			
Al			
B			
Ba			
Be			
C			
Ca			
Cd			
Ce			
Cl			
Co			
Cr			
Cu			
F			
Fe			
K			
Kr			
Li			
Mg			
Mn			
Mo			
N			
Na			
Ni			
O			
P			
S			
Sb			
Si			
Ti			
V			
W			
Zn			
Zr			

Kuvissa 29 ja 30 ovat kaikki suodatinpapereiden ja keräysfolioiden tarkastelupisteet. Tarkastelupisteistä löytyneiden alkuaineiden massa- ja atomiosuudet on esitetty prosentteina polttoaineittain. Seuraavissa kappaleissa on tarkasteltu jokaista hiukkasista löytynyttä alkuainetta ja vertailtu niiden määriä eri polttoaineiden välillä.

**Al:** Moottorin kulumametalli, jota ei ollut voiteluöljyssä ennen ajoja. Ajojen jälkeen määrä voiteluöljyssä nousi yhteen ppm:ään, joten se saattaa olla peräisin moottorin kulumisesta tai johtua mittausepä tarkkuudesta. Polttoaineet eivät sisältäneet alumiinia. Oletuksena on, että osa hiukkasten sisältämästä alumiinista lienee peräisin keräysfoliosta, joka on lähes puhdasta alumiinia. Se, kuinka paljon näytettä on kertynyt foliolle, vaikuttaa siihen, kuinka paljon alumiinia on analyysissa todettu. Jos on paljon näytettä, alumiinin suhteellinen osuus todennäköisesti vähenee ja toisinpäin. B50-polttoaineen käytöstä aiheutuneiden hiukkasten alumiinin määrän suuri lukema ei vaikuta loogiselta, joten sitä ei oteta huomioon seuraavassa päätelmässä. Päätelmä on, että DFO:n hiukkasanalyysit sisälsivät kaksinkertaisen määrän alumiinia verrattuna uusiutuvan dieselpolttoaineiden hiukkasnäytteisiin, kun tarkasteltiin prosentuaalisia massaosuuksia. Atomiosuuksien prosentuaalisista osuuksista voitiin havaita alumiinin määrän vähenevän, kun uusiutuvan dieselpolttoaineen määrä lisääntyi, poikkeuksena B50:n arvo.

**Ba:** Kuvassa 29 bariumin määrä DFO:n hiukkasanalyysissä on noin viisinkertainen verrattuna muiden tutkittujen polttoaineiden tuottamiin hiukkasiin. Polttoainenäytteistä ei analysoitu bariumia. Voiteluöljynäytteiden alkuaineanalyysissä ei havaittu bariumia, mutta joissakin tapauksissa bariumia voidaan kuitenkin käyttää voiteluöljyn lisäaineena. Tässä tutkimuksessa oletuksena oli, että barium oli peräisin moottorista esimerkiksi orenkaiden asennuksessa käytettävästä rasvasta. Bariumia käytetään esimerkiksi Parker O-Lube-rasvassa (Parker Hannifin O-Ring Division 2005). Bariumin kohdalla on nähtävissä lievä trendi, jonka perusteella bariumin määrä väheni, kun uusiutuvan dieselpolttoaineen määrä lisääntyi.

**C:** Hiilen määrä DFO:n hiukkasanalyysissä oli vähäisin, ja se lisääntyi uusiutuvan dieselpolttoaineen määrän kasvaessa. Hiilen prosentuaalinen määrä massaosuudelta B100:n hiukkasissa oli hieman yli 10 % -yksikköä suurempi verrattuna DFO:n hiukkasiin, jos

B50:n tulosta ei oteta huomioon. Hiiltä ei analysoitu polttoaine- eikä voiteluöljynäytteistä.

**Ca:** Kalsium on voiteluöljyn lisäaine, jonka määrä laski voiteluöljyanalyyseissä eli sitä poistui ajojen aikana voiteluöljystä hieman yli 2 %. Hiukkasissa esiintynyt kalsium oli suurella todennäköisyydellä peräisin voiteluöljystä, koska polttoaineet eivät sisältäneet kalsiumia ja kalsiumin määrästä hiukkasissa ei löydy loogista trendiä.

**Ce:** Ceriumia löytyi vain hyvin vähän DFO:n hiukkasanalyyseistä (massaosuus 0,09 % ja atomiosuus 0,02 %). Muiden polttoaineiden aiheuttamista hiukkasista ei löytynyt ceriumia. Ceriumia ei analysoitu voiteluöljynäytteistä. Ceriumia käytetään joidenkin polttoaineiden lisäaineena, mutta ei voida varmasti todeta ceriumin olevan peräisin polttoaineesta, koska sitä ei analysoitu polttoainenäytteistä.

**Cl:** Klooria ei analysoitu polttoaineista, mutta sen määrässä on selvä trendi eli sen määrä hiukkasissa kasvoi uusiutuvan dieselpolttoaineen lisääntyessä. Klooria ei tutkittu voiteluöljynäytteistä. B100:n kloorihiukkasten määrä oli kaksi ja puolikertainen verrattuna DFO:n kloorihiukkasten prosenttimäärään.

**Cr:** Kromi on moottorin kulumametalli, jota ei löytynyt voiteluöljynäytteistä. Polttoaineista ei analysoitu kromia. Eniten kromia oli DFO:n ja vähiten B20:n tuottamissa hiukkasissa. Uusiutuvan dieselpolttoaineen määrän lisääntyessä kromin määrä hiukkasissa kasvoi.

**Cu:** Polttoaineet eivät sisältäneet kuparia. Voiteluöljyanalyyseissä kuparin määrä lisääntyi noin neljäsosan, mutta kuitenkin vain yhden ppm:n. Todennäköisesti kuparihiukkaset olivat peräisin moottorin kulumisesta.

**F:** Fluori saattaa olla peräisin uusiutuvassa dieselpolttoaineesta olevista hivenaineista (Alakangas 2000: 11), koska sitä ei esiintynyt voiteluöljynäytteiden alkuaineanalyyseissä. Fluoria ei analysoitu polttoainenäytteiden alkuaineanalyyseistä, joten hivenaine olettamukseen täytyy suhtautua kriittisesti. Fluoria esiintyi yli kolminkertainen määrä uu-

siutuvien dieselpolttoaineiden tuottamissa hiukkasissa verrattuna DFO:n hiukkasiin. Todennäköisemmin fluorihukkaset olivat peräisin moottorista, koska joissakin moottorin tiivisteissä saatetaan käyttää fluoria.

**Fe:** Rauta on moottorin kulumametalli, jonka määrä lisääntyi voiteluöljynäytteiden alkuaineanalyyseissä yli 60 %. Polttoaineet eivät sisältäneet rautaa. Raudan määrä väheni hiukkasissa, kun uusiutuvan dieselpolttoaineen määrä lisääntyi. DFO:n tuottamissa hiukkasissa raudan määrä oli jopa kolme kertaa suurempi kuin muiden polttoaineiden hiukkasissa. Tämän perusteella voisi olettaa, että uusiutuva dieselpolttoaine suojaisi moottoria paremmin kulumiselta kuin DFO.

**K:** Kalium on voiteluöljynäytteiden alkuaineanalyyseistä löytynyt kontaminantti eli epäpuhtaus. Kaliumin määrä lisääntyi yhden ppm:n voiteluöljynäytteissä. Polttoaineet eivät sisältäneet kaliumia. Saattaa olla, että hiukkasissa esiintynyt kalium oli peräisin moottorista. Alkuaineiden massaosuuksien kuvasta 29 voidaan havaita trendi, jonka mukaan kaliumin määrä hiukkasissa lisääntyi, kun uusiutuvan dieselpolttoaineen määrä lisääntyi. Kuitenkin DFO:n hiukkasissa oli enemmän kaliumia kuin B20:n hiukkasissa. Täytyy kuitenkin olla kriittinen trendin suhteen, koska prosenttiosuudet olivat pieniä. Atomiosuuden perusteella eri polttoaineet eivät vaikuttaneet hiukkasten kaliumin määrään.

**Kr:** Krypton on jalokaasu, jota esiintyy ilmakehässä pieniä pitoisuuksia (Ekofocus 2010). Kryptonია löytyi vain DFO:n hiukkasista ja niistäkin vain hyvin vähän. Krypton saattoi olla peräisin moottorin imuilmasta, mutta kyse voi olla myös mittausepäätarkkuudesta. Kryptonია ei tutkittu polttoaine- eikä voiteluöljynäytteistä.

**Mg:** Magnesium on voiteluöljyn lisäaine, jonka pitoisuus öljyssä väheni noin 2 % -yksikköä mittausten aikana. Voiteluöljystä poistunut magnesium havaittiin erittäin pieninä pitoisuuksina hiukkasissa. Polttoaineet eivät sisältäneet magnesiumia.

**Mn:** Polttoaine- ja voiteluöljynäytteet eivät sisältäneet mangaania. Mangaania löytyi vain B20:n hiukkasista.

**Mo:** Molybdeeni on moottorin kulumametalli, jonka määrä laski voiteluöljynäytteessä hieman alle 2 % -yksikköä eli vain yhden ppm:n. Molybdeenin prosenttiosuus oli tasainen eri polttoaineiden tuottamissa hiukkasissa. Polttoaineista ei tutkittu molybdeeniä.

**N:** Typeä esiintyi vain DFO:n hiukkasissa. Kaikkien polttoaineiden pakokaasupäästöt sisältävät palamisprosessin jälkeen runsaasti typeä kaasuna. Typeä ei tutkittu polttoaine- eikä voiteluöljynäytteistä.

**Na:** Natrium on voiteluöljynäytteistä löytynyt kontaminantti, jonka määrä öljyssä pysyi vakiona. Natriumin osuus hiukkasissa lisääntyi hiukan, kun uusiutuvan dieselpolttoaineen määrä lisääntyi, mutta natriumia ei löytynyt polttoaineista.

**Ni:** Nikkeli on moottorin kulumametalli, jota ei löytynyt voiteluöljynäytteiden alkuaineanalyyseistä. Nikkeliä ei tutkittu polttoaineista. Hiukkasten nikkelimäärä kasvoi hiukan uusiutuvan dieselpolttoaineen määrän vähentyessä tarkasteltaessa prosentuaalisia massaosuuksia. Prosentuaaliset atomiosuudet olivat eri polttoaineiden välillä lähes samat.

**O:** Happea ei tutkittu polttoaine- eikä voiteluöljynäytteistä. Happea esiintyi vähiten DFO:n ja eniten B20:n hiukkasissa tarkasteltaessa prosentuaalisia massaosuuksia. Uusiutuvan dieselpolttoaineen ja seoksien tuottamissa hiukkasissa hapen määrä oli keskimäärin 20 % -yksikköä suurempi kuin DFO:n hiukkasissa. Atomiosuudeltaan happea oli vähiten B50:n ja eniten B20:n hiukkasissa. Hapen määrästä hiukkasissa ei muodostu selkeää trendiä eri polttoaineiden välille.

**S:** Voiteluöljyn lisäaine rikin määrä väheni öljynäytteissä hieman alle 2 %. Rikki ei häviä palotapahtumassa moottorin palotilassa, joten se poistuu moottorista pakokaasujen mukana. Rikin määrä hiukkasissa oli suhteellisen tasainen eri polttoaineilla, mutta lievä trendi voitiin kuitenkin havaita polttoaineiden välillä. Rikin määrä lisääntyi, kun uusiutuvan dieselpolttoaineen määrä lisääntyi, mutta B20:n hiukkaset sisälsivät vähemmän rikkiä kuin DFO:n hiukkaset. Rikkiä ei tutkittu polttoainenäytteistä, mutta polttoaineiden ominaisuuksien ja hiukkasanalyysien välillä on ristiriita. Polttoaineiden ominaisuuksien perusteella rikin määrä oli suurin DFO:lla ja väheni, kun uusiutuvan dieselpolttoaineen määrä lisääntyi.

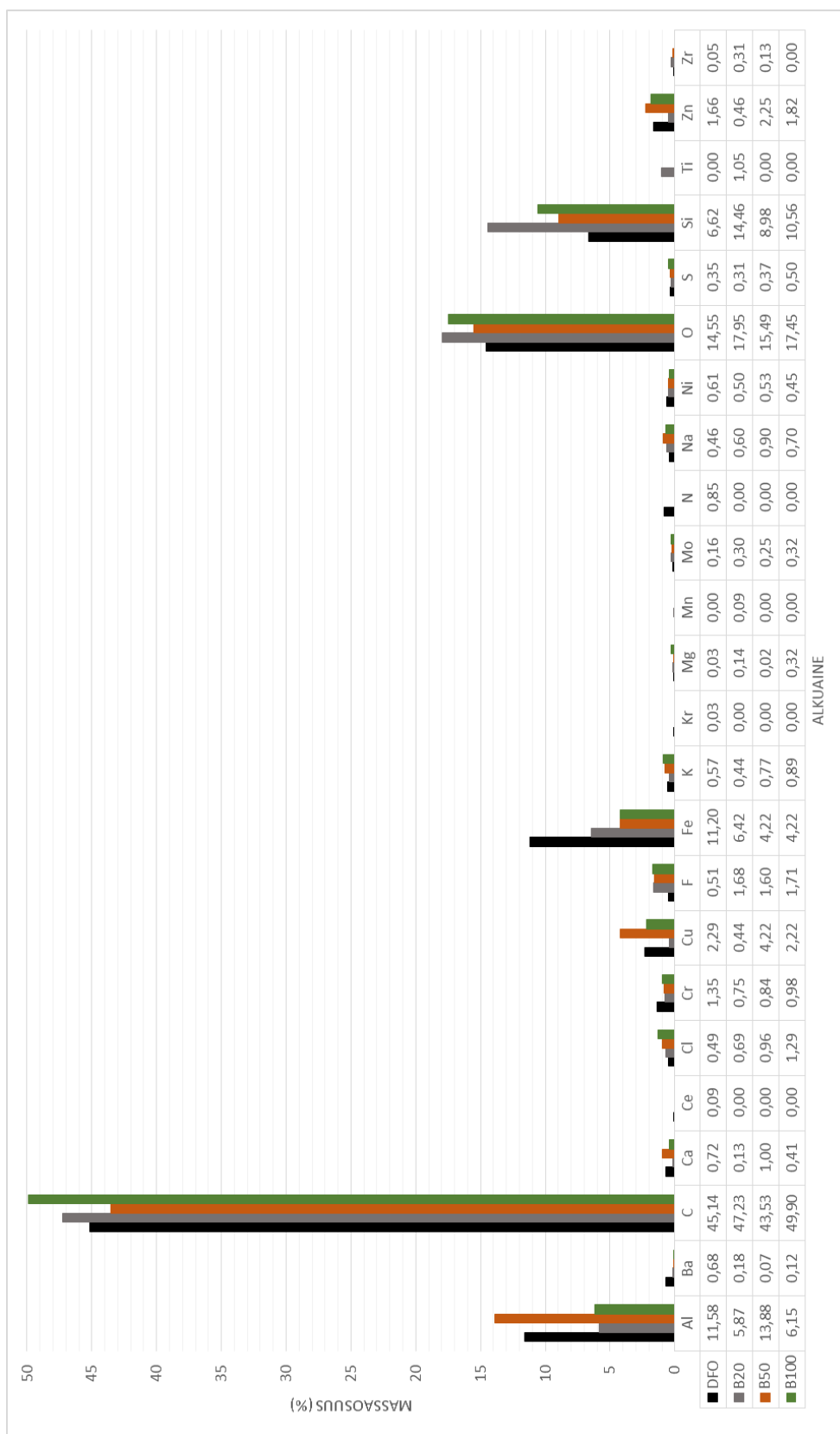
**Si:** Pii on voiteluöljynäytteistä löytynyt kontaminantti, jonka määrä voiteluöljyssä pysyi vakiona. Polttoaineet eivät sisältäneet piitä. Piin määrä DFO:n hiukkasissa oli pienin. Uusiutuvassa dieselpolttoaineessa ja seoksissa se oli keskimäärin massaosuudeltaan 90 % ja atomiosuudeltaan 70 % suurempi verrattuna DFO:n hiukkasiin.

**Ti:** Titaania käytetään moottoreissa esimerkiksi korroosiokestävyyden parantamiseen. Voiteluöljynäytteiden alkuaineanalyysissä ei esiintynyt titaania ja polttoaineista sitä ei analysoitu. Titaania esiintyi vain B20:n hiukkasissa.

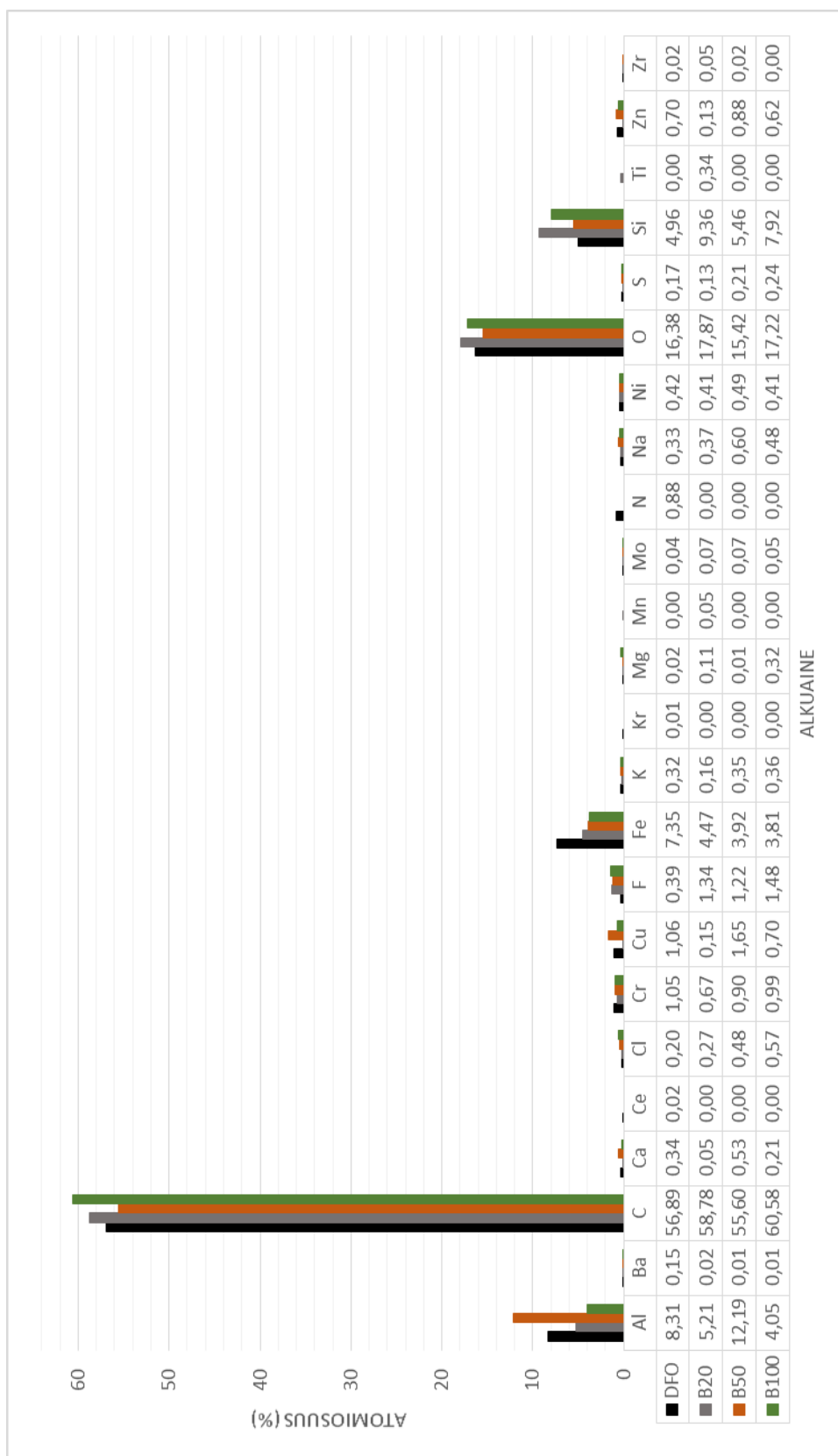
**Zn:** Polttoaineet eivät sisältäneet sinkkiä ja voiteluöljyn lisäaine sinkin määrä väheni voiteluöljynäytteissä noin 2 % eli hiukkasissa oleva sinkki oli todennäköisesti peräisin voiteluöljystä. Eri polttoaineiden väliltä ei löytynyt trendiä sinkin määrän suhteen.

**Zr:** Voiteluöljy- ja polttoainenäytteistä ei tutkittu zirkoniumia. Prosentuaaliselta massaosuudeltaan zirkoniumin määrästä voitiin havaita lievä trendi, jonka mukaan zirkoniumin määrä hiukkasissa väheni uusiutuvan dieselpolttoaineen määrän lisääntyessä ja B100:n hiukkasissa sitä ei ollut lainkaan. Trendiin pitää suhtautua kriittisesti, koska prosenttiosuudet olivat hyvin pienet. Atomiosuudeltaan prosentuaaliset erot polttoaineiden välillä olivat erittäin pienet. Zirkonium on todennäköisesti peräisin moottorista.

Polttoaineilla, voiteluöljyllä ja moottorin kulumisella näytti siis olevan vaikutusta muodostuneisiin hiukkasiin. Joissakin tilanteissa B50:n tuottamat hiukkaset eivät olleet täysin samassa linjassa kuin B20:n ja B100:n hiukkaset. Esimerkiksi kuvan 29 mukaan B50:n hiukkasista löytyi vähemmän hiiltä kuin B100:n ja B20:n hiukkasista. Toisena esimerkkinä on kupari, jonka määrä B50:n hiukkasissa oli suurempi kuin B20:n ja B100:n hiukkasissa. Jos hiilen määrä olisi ollut hiukan suurempi ja kuparin määrä hiukan pienempi, myös näistä alkuaineista voisi löytyä trendi. Alkuaineiden prosentuaaliset numeroarvot eivät kuitenkaan ole suoraan vertailukelpoisia keskenään, koska ne ovat kunkin polttoaineen tuottamien hiukkasten suhteellisia osuuksia. Toisin sanoen, jos jotain alkuainetta löytyy hiukkasista prosentuaalisesti runsaasti, se vaikuttaa kyseisen hiukkasten muiden alkuaineiden prosentuaaliseen määrän vähenemiseen.



**Kuva 29.** Alkuaineiden massaosuudet prosentteina polttoaineittain.



**Kuva 30.** Alkuaineiden atomiosuudet prosentteina polttoaineittain.

Kuvassa 31 on havainnollistettu hiukkasten sisältämien alkuaineiden määrää suuruusjärjestyksessä polttoaineittain. Alkuaineiden suuruusjärjestys perustuu massa- ja atomiosuuden prosenttilukujen yhteenlaskuun. Kuvassa on eri värein osoitettu, mistä alkuaineiden on oletettu joutuneen pakokaasuhiukkasiin. Oranssilla on merkitty alkuaineet, jotka ovat peräisin polttoaineesta. Vihreällä on merkitty voiteluöljynäytteistä löytyneet lisäaineet ja keltaisella löytyneet kontaminantit. Tumman harmaalla kuvaan on merkitty ne moottorin kulumametallien alkuaineet, joita löytyi voiteluöljynäytteistä. Vaalean harmaalla olevia alkuaineita ei löytynyt voiteluöljynäyteanalyyseistä, mutta koska niitä löytyi hiukkasista, niiden oletetaan olevan peräisin moottorista. Valkoisella merkittyjä alkuaineita ei ole suoraan yhdistetty mihinkään edellä mainittuihin lähteisiin.

Eniten eri alkuaineita löytyi, kun käytettiin polttoaineena DFO:ta ja vähiten käytettäessä B100:ta. Kaikkien polttoaineiden tuottamissa hiukkasissa hiili-, happi-, alumiini- ja pii-pitoisuudet ylittivät 10 %, kun alkuaineen massa- ja atomiosuus laskettiin yhteen. Myös rautaa löytyi noin 10 % kaikkien polttoaineiden tuottamista hiukkasista. Tarkasteltaessa yli 10 % pitoisuuksia voitiin todeta, että hiukkasten alkuaineiden suurimmat pitoisuudet olivat samoissa alkuaineissa polttoaineesta riippumatta.

Kun massa- ja atomiosuus lasketaan yhteen alkuaineittain, mutta jätetään 10 %:n alapuolelle, B50- ja B100-polttoaineiden käyttö näytti prosentuaalisesti lisäävän voiteluöljyn lisäaineista ja kontaminanteista aiheutuvia hiukkasia verrattuna DFO:n ja B20:n hiukkasiin.

Taulukossa 12 on esitetty hiukkasista löytyneet alkuaineet polttoaineittain. Taulukko havainnollistaa, mitä kunkin polttoaineen tuottamat hiukkaset sisälsivät. Taulukossa hiukkasten lähteille on käytetty samoja värejä kuin kuvassa 31. Moottorin kulumametalleja, voiteluöljyn lisäaineita ja kontaminantteja löytyi kaikkien polttoaineiden tuottamista hiukkasista. Eniten eroavaisuuksia löytyi sellaisista alkuaineista, joita ei ole suoraan yhdistetty näihin edellä mainittuihin lähteisiin.

Polttoaine				
DFO	B20	B50	B100	
10 %	C	C	C	C
	O	O	O	O
	Al	Si	Al	Si
	Fe	Al	Si	Al
	Si	Fe		
	Cu	F	Fe	Fe
	Cr	Cr	Cu	F
	Zn	Ti	Zn	Cu
	N		F	Zn
	Ca		Cr	Cr
1 %	Ni		Ca	Cl
			Na	K
			Cl	Na
			K	
			Ni	
	F	Na	S	Ni
	K	Cl	Mo	S
	Ba	Ni	Zr	Mg
	Na	K	Ba	Ca
	Cl	Zn	Mg	Mo
0 %	S	Cu		Ba
	Mo	S		
	Ce	Mo		
	Zr	Zr		
	Mg	Mg		
	Kr	Ba		
		Ca		
		Mn		

Määrittelemätön	
Voiteluöljynäytteistä löytynyt moottorin kulumametalli	
Voiteluöljynäytteistä löytynyt lisäaine	
Voiteluöljynäytteistä löytynyt kontaminantti	
Oletuksena, että peräisin moottorista	
Peräisin polttoaineesta	

**Kuva 31.** Alkuaineiden määrä polttoaineittain suuruusjärjestyksessä sekä hiukkasista löytyneiden alkuaineiden lähteet.

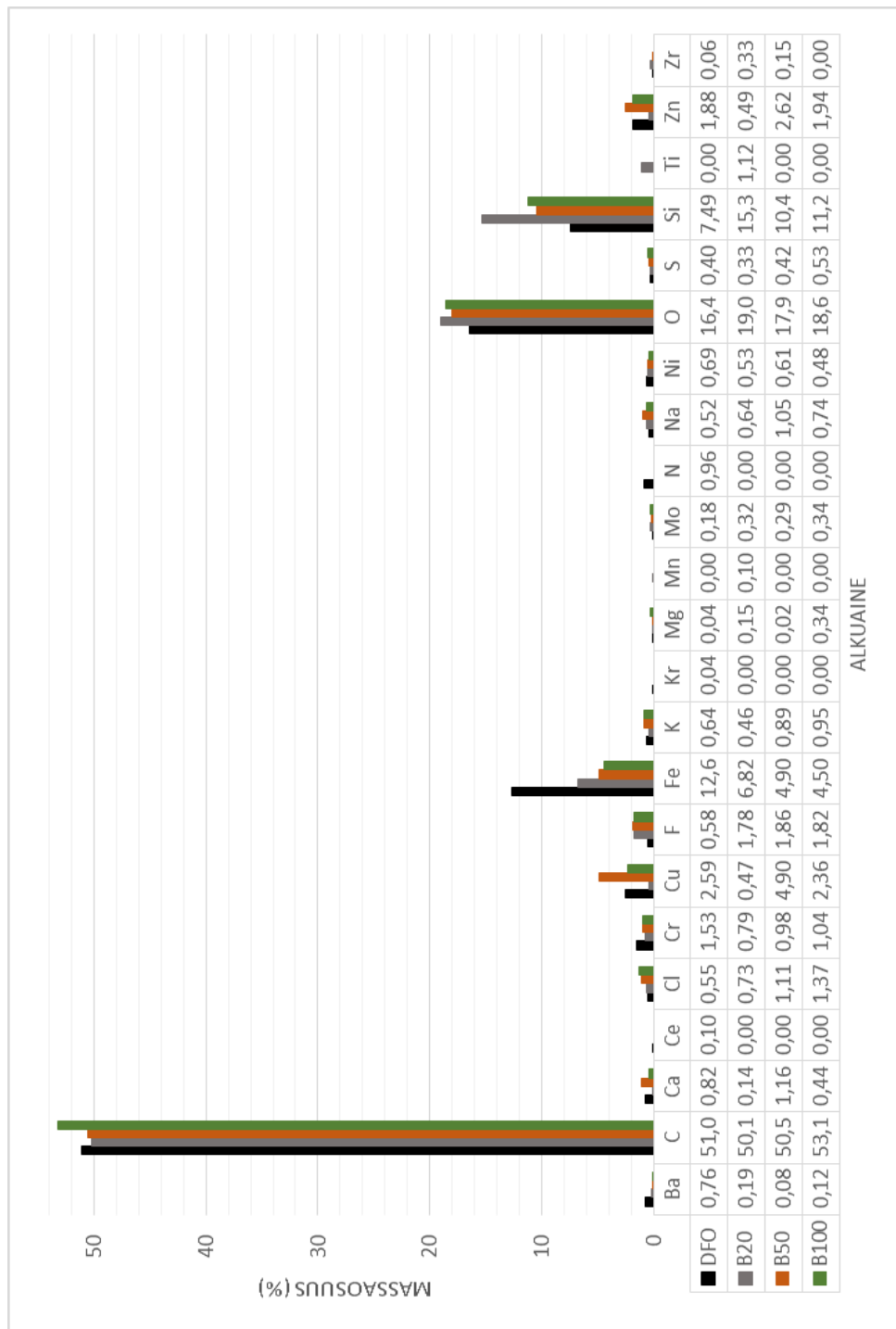
**Taulukko 12.** Alkuaineiden esiintyminen hiukkasissa polttoaineittain.

Alkuaine	Polttoaine			
	DFO	B20	B50	B100
Al	X	X	X	X
Cr	X	X	X	X
Cu	X	X	X	X
Fe	X	X	X	X
Mo	X	X	X	X
Ni	X	X	X	X
Ca	X	X	X	X
Mg	X	X	X	X
S	X	X	X	X
Zn	X	X	X	X
K	X	X	X	X
Na	X	X	X	X
Si	X	X	X	X
Zr	X	X	X	
Ba	X	X	X	X
F	X	X	X	X
C	X	X	X	X
Ce	X			
Cl	X	X	X	X
Kr	X			
Mn		X		
N	X			
O	X	X	X	X
Ti		X		

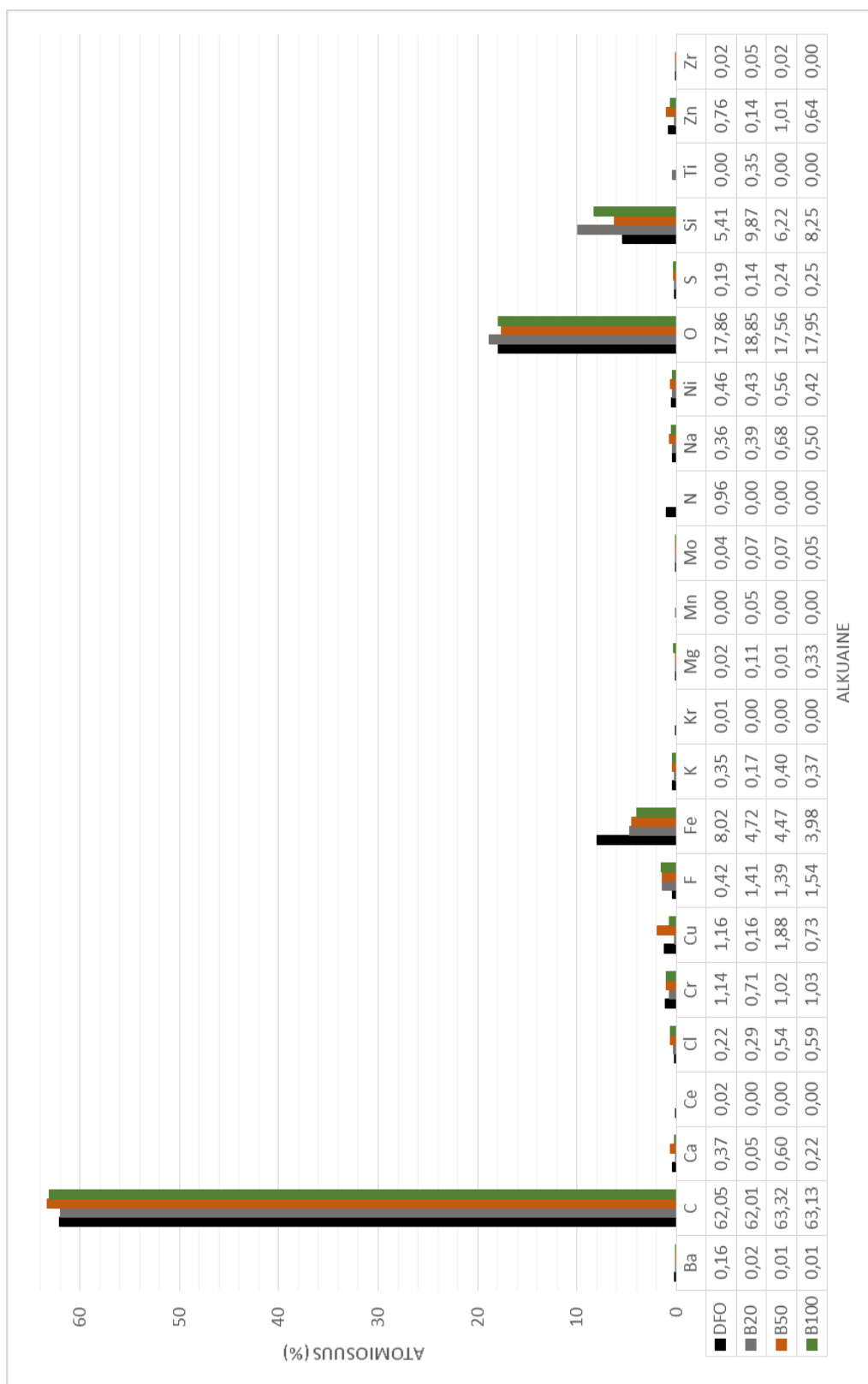
## 6.2 Keräysfolioiden tarkastelu lukuun ottamatta alumiinia

Tässä tutkimuksessa keräysfoliot olivat impaktorin tasoilta 2–5, joihin voi tarttua halkaisijaltaan 0,060–0,260 µm kokoisia hiukkasia 50 % keräystehokkuudella. Osa saatujen hiukkanalyysien alumiinista voi olla peräisin moottorin kulumisesta sekä keräysfoliosta. Jos oletetaan, että alumiini on peräisin keräysfoliosta, saadaan kuvien 32 ja 33 mukaiset diagrammit. Kuviin 29 ja 30 verrattuna kuvissa 32 ja 33 alumiinin määrä on poistettu, mikä muuttaa kaikkien jäljelle jäävien alkuaineiden prosenttiosuuksia suuremmiksi.

Kuvan 32 perusteella hiilen määrä hiukkasissa kasvoi, kun uusiutuvan dieselpolttoaineen määrä lisääntyi. Kuvissa 29 ja 30, joissa alumiini oli mukana, trendi ei näkynyt niin hyvin. Tämä johtui siitä, että B50:n hiukkasissa oli suuri määrä alumiinia, joka vaikutti hiilen prosentuaaliseen määrään hiukkasissa. Kuvan 33 perusteella hiilen määrä atomiosuutena B50:n ja B100:n tuottamissa hiukkasissa oli suhteellisen tasainen. Kloorin määrä hiukkasissa pysyi aikaisemmin todetun trendin mukaisena eli kloorin määrä hiukkasissa lisääntyi, kun uusiutuvan dieselpolttoaineen määrä lisääntyi. Aikaisemmin todettu trendi pysyi kromin suhteen samana eli uusiutuvan dieselpolttoaineen määrän lisääntyessä kromin määrä hiukkasissa kasvoi, mutta jäi kuitenkin DFO:n hiukkasten määrää vähäisemmäksi. Hiukkasten fluorimäärän trendi eri polttoaineiden välillä pysyi samanlaisena kuin kuvissa, joissa alumiini oli mukana. Uusiutuvan dieselpolttoaineen ja seoksien tuottamien hiukkasten sisältämät fluorin prosentuaaliset määrät olivat suhteellisen samat. DFO:n hiukkaset sisälsivät vähiten fluoria. Aikaisemmin todettu trendi pysyi raudan suhteen samana eli raudan määrä väheni, kun uusiutuvan dieselpolttoaineen määrä lisääntyi. Hiukkasten rikin määrässä voitiin havaita lievä trendi: rikin määrä lisääntyi, kun uusiutuvan dieselpolttoaineen määrä lisääntyi, mutta B20:n hiukkaset sisälsivät vähemmän rikkiä kuin DFO:n hiukkaset.



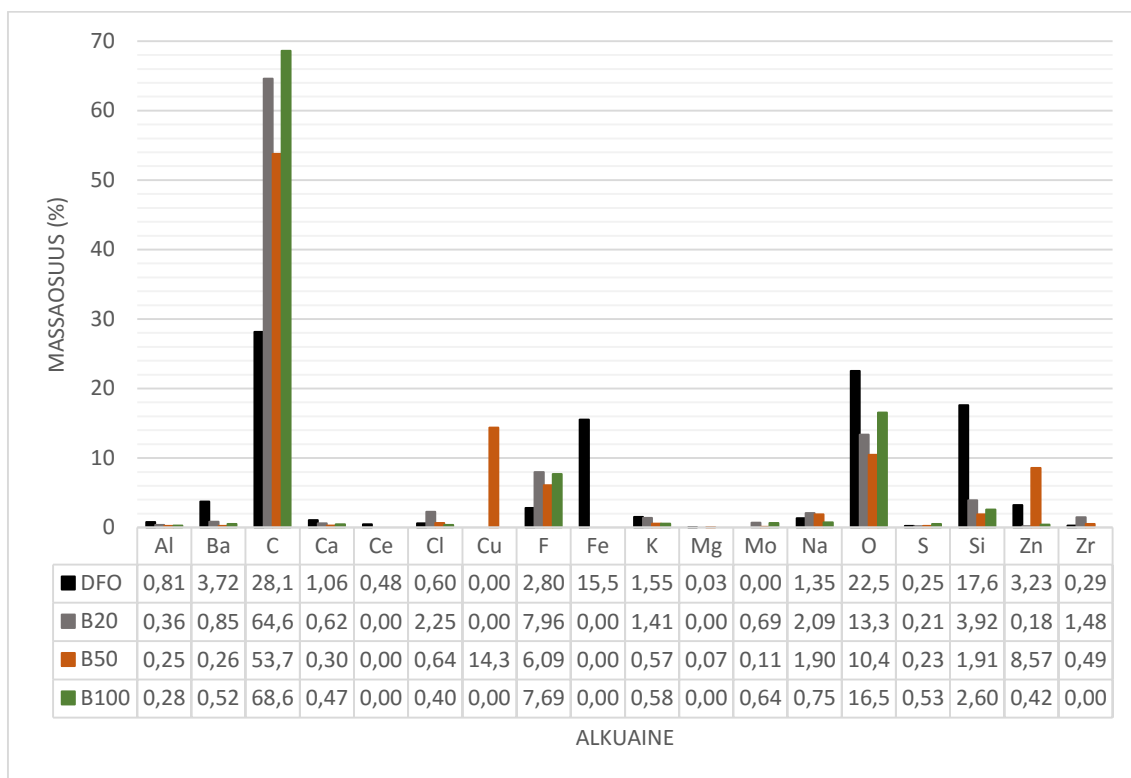
**Kuva 32.** Alkuaineiden massaosuudet prosentteina polttoaineittain, kun alumiinia ei oteta huomioon.



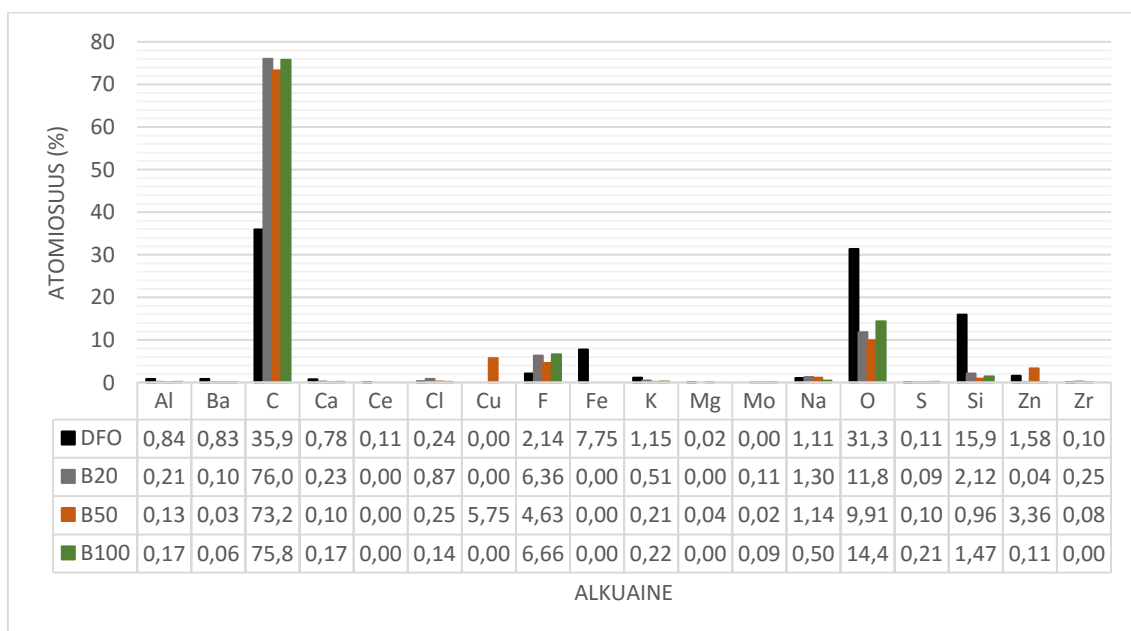
**Kuva 33.** Alkuaineiden atomiosuudet prosentteina polttoaineittain, kun alumiinia ei oteta huomioon.

### 6.3 Suodattimien tarkastelu

Suodatin kerää halkaisijaltaan 0,030  $\mu\text{m}$  kokoisia hiukkasia 50 % keräystehokkuudella. Suodattimista saatujen alkuaineiden massa- ja atomiosuudet on esitetty prosentteina polttoaineittain kuvissa 34 ja 35. Suodattimelle kerääntyneet hiukkaset sisälsivät pääasiassa hiiltä, happea, piitä, fluoria, rautaa, kuparia ja sinkkiä. Vain DFO:n hiukkasissa oli rautaa, kun taas kuparia esiintyi vain B50:n hiukkasissa. Hiilen määrä oli huomattavasti suurempi uusiutuvan dieselpolttoaineen ja seoksien aiheuttamissa hiukkasissa verrattuna DFO:n hiukkasiin. Hiukkasten kloorin määrässä havaittiin lievä trendi: kloorin määrä hiukkasissa väheni uusiutuvan dieselpolttoaineen lisääntyessä. DFO:n hiukkasia vähäisempi kloorin määrä voitiin havaita B100:n hiukkasissa. Tarkasteltaessa kaikkia tarkastelupisteitä kloorin määrä lisääntyi, kun uusiutuvan dieselpolttoaineen määrä lisääntyi. Fluoria oli uusiutuvan dieselpolttoaineen ja seoksien hiukkasissa enemmän kuin DFO:n hiukkasissa. Natriumin määrä väheni, kun uusiutuvan dieselpolttoaineen määrä lisääntyi, mutta vain B100:n käytöstä syntyneiden hiukkasten natriumin määrä jäi DFO:n hiukkasten natriumin määrää vähäisemmäksi. Happea oli aikaisemmissa kuvissa prosentuaalisesti eniten uusiutuvien dieselpolttoaineiden hiukkasissa, mutta suodattimiin kerätyissä hiukkasissa happea oli eniten DFO:n hiukkasissa. Rikin määrästä voitiin todeta samankaltainen lievä trendi kuin kohdissa 6.1 ja 6.2, mutta trendiin täytyy suhtautua kriittisesti, koska prosenttiosuudet olivat hyvin pieniä. Zirkoniumiin päti myös sama trendi kuin aikaisemmin.



**Kuva 34.** Suodattimista analysoitujen hiukkasten alkuaineiden massaosuudet prosentteina polttoaineittain.



**Kuva 35.** Suodattimista analysoitujen hiukkasten alkuaineiden atomiosuudet prosentteina polttoaineittain.

#### 6.4 Jatkotutkimukset

Tässä työssä valittiin moottorille sellainen kuormituspiste, jossa savutus oli mahdollisimman runsasta, koska saatavilla oli vain rajallinen määrä polttoaineita. Tavoitteena oli saada aikaan mahdollisimman paljon hiukkasia lyhyessä ajassa. Savuttavin piste haettiin ajamalla moottoria DFO:lla, koska sitä oli saatavilla eniten. Jatkotutkimuksia tehtäessä täytyisi kuitenkin selvittää, muodostuuko hiukkasia eniten, kun savutus on runsasta vai muodostuuko hiukkasia kuitenkin enemmän savutuksen ollessa vähäisempää. Tämä tutkimus täytyisi tehdä jokaiselle polttoaineelle erikseen, jotta löydettäisiin polttoaineittain savuttavin tai eniten hiukkasia muodostava kuormituspiste. Jotta saataisiin mahdollisimman kattavat mittaustulokset, moottoria voitaisiin ajaa eri kuormituspisteissä määritellyjen ajanjaksojen mukaan. Tarkoituksena olisi suunnitella sopiva koeajo pyörimisnopeuden, vääntömomentin ja keräysajan suhteen, koska mittauksia vaikeuttaa hiukkasten vähäinen muodostuminen.

## 7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Moottorin savutus kenties väheni, kun uusiutuvan dieselpolttoaineen määrä lisääntyi. Hiukkasten kokoa ja määrää ei verrattu eri polttoaineiden välillä tässä työssä, joten on vaikea sanoa, miten savutuksen mahdollinen väheneminen vaikutti hiukkasmääriin. Savutus oli kaikilla polttoaineilla niin vähäistä, että johtopäätösten tekeminen on uskaliaasta.

Voiteluöljynäytteistä löytyneiden voiteluöljyn lisäaineiden määrä laski ajojen seurauksena. Voiteluöljyn lisäaineista hiukkasiin oli päätyntä alkuaineita, kuten kalsiumia, magnesiumia, rikkiä ja sinkkiä. Voiteluöljystä oli poistunut booria ja fosforia, mutta niitä ei löytenyt hiukkasista, joten ne ovat todennäköisesti yhdistyneet muiden alkuaineiden kanssa. Voiteluöljynäytteistä löytyi myös kontaminantteja (pii, natrium ja kalium) ja moottorin kulumisesta syntyneitä alkuaineita (alumiini, rauta, kupari, kromi, nikkeli ja molybdeeni). Näitä kontaminantteja ja kulumametalteja löytyi myös hiukkasista.

Tutkimuksen johtopäätökset:

- Moottorin savutus näytti vähenevän, kun uusiutuvan dieselpolttoaineen määrä lisääntyi, mutta savutus oli kaikilla polttoaineilla erityisen vähäistä.
- Tutkimuksessa käytetyt polttoaineet olivat erittäin puhtaita, eivätkä ne sisältäneet polttoainenäytteiden analyysin kohteiksi valittuja alkuaineita.
- Hiilen ja kloorin prosentuaaliset määrät hiukkasissa lisääntyivät, kun uusiutuvan dieselpolttoaineen määrä lisääntyi.
- Kromin määrä hiukkasissa lisääntyi, kun uusiutuvan dieselpolttoaineen määrä lisääntyi. Eniten kromia löytyi kuitenkin DFO:n ja vähiten B20:n käytöstä muodostuneista hiukkasista.
- Kaliumin määrä hiukkasissa lisääntyi, kun uusiutuvan dieselpolttoaineen määrä lisääntyi. Eniten kaliumia löytyi B100:n tuottamista hiukkasista ja vähiten B20:n hiukkasista.
- Raudan määrä hiukkasissa väheni, kun uusiutuvan dieselpolttoaineen määrä lisääntyi. Eniten rautaa löytyi DFO:n käytön aikana muodostuneista hiukkasista.
- Uusiutuvan dieselpolttoaineen ja seoksien käytöstä syntyneistä hiukkasista löytyi enemmän fluoria kuin DFO:n hiukkasista.

- Eniten eri alkuaineita löytyi käytettäessä DFO:ta ja vähiten, kun ajettiin B100-polttoaineella.
- B50:n ja B100:n käytön aikana kerätyistä hiukkasista löytyi enemmän voiteluöljyn lisäaineista ja kontaminanteista aiheutuvia hiukkasia kuin käytettäessä DFO- tai B20-polttoainetta.

Nämä tutkimustulokset vahvistavat aikaisempia tutkimustuloksia savutuksen määrästä, kloorin ja kaliumin määrästä hiukkasissa sekä hapen määrästä, joka oli vähäisin DFO:n tuottamissa hiukkasissa verrattuna muiden polttoaineiden tuottamiin hiukkasiin.

## 8 YHTEENVETO

Kasvihuonekaasujen lisääntymiseen vaikuttaa muun muassa fossiilisten polttoaineiden käyttö. Polttoaineen epätäydellisen palamisen seurauksena pakokaasun mukana ilmaan tulee hiukkaspäästöjä, jotka vaikuttavat negatiivisesti ilmanlaatuun aiheuttaen terveydellisiä haittoja ihmisille, eläimille ja luonnolle. Näiden seurausten takia on jouduttu rajoittamaan pakokaasupäästöjä.

Tämän diplomityön tavoitteena oli tutkia, miten eri polttoaineet vaikuttavat hiukkasten koostumukseen. Tarkoituksena oli tutkia, löytyykö hiukkasten alkuainekoostumuksista jonkinlaista riippuvuutta eri polttoaineiden välillä.

Tutkimuksessa käytetty koemoottori oli AGCO Powerin valmistama nopeakäyntinen nelitahtinen turboahdettu työkonedieselmoottori, jota ajettiin neljällä eri polttoaineella. Polttoaineita olivat fossiilinen ja uusiutuva dieselpolttoaine sekä niiden kaksi erilaista seosta. Polttoaineista ja voiteluöljystä otettiin näytteet, joista analysoitiin alkuaineet. Koemoottorille valittiin kuormituspiste, joka oli DFO:lla ajettaessa savuttavin piste. Ajojen aikana pakokaasusta kerättiin analysoitavat hiukkaset, joista analysoitiin niiden sisältämät alkuaineet massa- ja atomiosuus-prosentteina. Tutkimuksessa selvitettiin eri polttoaineiden vaikutusta hiukkasten sisältämiin alkuainemääriin, verrattiin polttoaine- ja voiteluöljynäytteiden alkuaineanalyysistä hiukkasten alkuaineanalyysiin ja pohdittiin, mistä alkuaineet olivat tulleet pakokaasuhiukkasiin.

Voiteluöljynäytteistä löytyi alkuaineita, jotka olivat peräisin voiteluöljyn lisäaineista, kontaminanteista ja moottorin kulumisesta. Tutkitut polttoaineet olivat puhtaita, koska polttoainenäytteiden analyysin kohteiksi valittuja alkuaineita ei löytynyt.

Uusiutuvan dieselpolttoaineen määrä käytetyssä polttoaineessa vaikutti hiukkasten joidenkin alkuaineiden määrään, vaikka alkuaineet eivät olleet peräisin polttoaineesta. Riippuvuuksia polttoaineiden välillä löytyi hiukkasten sisältämistä kloorin (Cl), kromin (Cr), raudan (Fe), kaliumin (K), nikkelin (Ni), rikin (S) ja zirkoniumin (Zr) määristä. Selkeitä trendejä havaittiin kuitenkin vain raudan (Fe), kloorin (Cl), kaliumin (K) ja kromin (Cr)

määrän suhteen. Uusiutuvan dieselpolttoaineen ja seoksien käytön aikana kerätyissä hiukkasissa oli enemmän hiiltä (C), klooria (Cl), fluoria (F), kaliumia (K), natriumia (Na), happea (O) ja piitä (Si) kuin fossiilisen dieselpolttoaineen käytön aikana kerätyissä hiukkasissa.

Jokaisen polttoaineen hiukkasanalyysistä löytyi eniten hiiltä (C), sitten happea (O), alumiinia (Al), piitä (Si) ja rautaa (Fe). Eniten eri alkuaineita löytyi käytettäessä DFO- ja vähiten B100-polttoainetta. B50:n ja B100:n käytön aikana kerätyistä hiukkasista löytyi massa- ja atomiosuudelta enemmän voiteluöljyn lisäaineista ja kontaminanteista aiheutuvia hiukkasia kuin käytettäessä DFO- tai B20-polttoainetta.

## LÄHDELUETTELO

- Aatola, H., M. Larmi, T. Sarjovaara & S. Mikkonen (2009). *Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: Trade-off between NO<sub>x</sub>, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine*. Teknillinen korkeakoulu ja Neste oil [online] 1:1, 1251–1262. Saatavissa: [http://www.biofuelstp.eu/downloads/SAE\\_Study\\_Hydrotreated\\_Vegetable\\_Oil\\_HVO\\_as\\_a\\_Renewable\\_Diesel\\_Fuel.pdf](http://www.biofuelstp.eu/downloads/SAE_Study_Hydrotreated_Vegetable_Oil_HVO_as_a_Renewable_Diesel_Fuel.pdf).
- Alakangas, E. (2000). Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia. *VTT tiedotteita 2045*. Valtion teknillinen tutkimuskeskus [online] [viitattu 19.06.2016] 11. Saatavissa: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2000/t2045.pdf>.
- Ashraful, A. M., H. H. Masjuki & M. A. Kalam (2015). Particulate matter, carbon emissions and elemental compositions from a diesel engine exhaust fuelled with diesel-biodiesel blends. *Atmospheric Environment* [online] [viitattu 13.01.2016], 463–474. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231015303708>.
- AVL (2005). *Smoke Value Measurement with the Filter-paper-method – Application Notes*. [online] [viitattu 09.12.2015], 11–17. Saatavissa: <https://www.avl.com/documents/10138/885893/Application+Notes>.
- AVL (2011). *AVL 415S Smoke Meter G002 (from S/N 2500)*. [online] [viitattu 09.12.2015], 1. Saatavissa: <https://www.avl.com/documents/10138/885893/Maintenance+Guide+415S>.
- Dekati (2014). *Low Pressure Impactor, DLPI – User Manual ver. 3.63*. [Käyttöohjekirja] 46 s.
- DieselNet (2016). *Nonroad Engines. Stage V Standards*. [online] [viitattu 23.08.2016]. Saatavissa: <https://www.dieselnet.com/standards/eu/nonroad.php>.

- DieselNet (2002). *Diesel Exhaust Particle Size*. Rev.11b. [online] [viitattu 27.11.2015].  
Saatavissa: [https://www.dieselnet.com/tech/dpm\\_size.php#intro](https://www.dieselnet.com/tech/dpm_size.php#intro).
- Eastwood, P. (2008). *Particulate Emissions from Vehicle*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd. 493 s. ISBN 978-0-470-72455-2.
- Ekofokus (2010). Ilmakehä. [online] [Viitattu 5.5.2016]. Saatavissa: <http://www.ekofokus.com/2006/03/ilmakeha.html>.
- Finfoocus (2016). OES-analysointorit. OES:n perusteita. [online] [viitattu 29.2.2016]. Saatavissa: <http://www.finfoocus.fi/tuotteet/oes-analysointorit-1/oes-n-perusteita>.
- Gysel, N. R., R. L. Russell, W. A. Welch, D. R. Cocker & S. Ghosh (2014). Impact of Sugarcane Renewable Fuel on In-Use Gaseous and Particulate Matter Emissions from a Marine Vessel. *Energy Fuels*, [online] 28:6 4177–4182. Saatavissa: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef500457x>.
- Hiukkastieto (2015a). Hiukkaskäsikirja. Ilmakehän hiukkasten kokojakaumat. [online] [viitattu 26.11.2015]. Saatavissa: <http://www.hiukkastieto.fi/node/101>.
- Hiukkastieto (2015b). Hiukkaskäsikirja. Hiukkasten koko ja muoto. [online] [viitattu 09.12.2015]. Saatavissa: <http://www.hiukkastieto.fi/node/22>.
- Hiukkastieto (2015c). Hiukkaskäsikirja. Hiukkasten liike ilmassa. [online] [viitattu 09.12.2015]. Saatavissa: <http://www.hiukkastieto.fi/en/node/32>.
- Hiukkastieto (2015d). Hiukkaskäsikirja. Nukleaatio. [online] [viitattu 09.12.2015]. Saatavissa: <http://www.hiukkastieto.fi/node/76>.
- Häkkinen, S. (2009). Aerosolihiukkaset sekä niiden synty ja kasvu ilmakehässä. [online]. [viitattu 26.11.2015], 3. Saatavissa: [http://www.helsinki.fi/~www\\_sefo/LuKseminarit/k12009/Hakkinen-seminaari.pdf](http://www.helsinki.fi/~www_sefo/LuKseminarit/k12009/Hakkinen-seminaari.pdf).

- IPCC (2007). *Climate Change 2007: Synthesis Report. 2. Causes of change*. Intergovernmental Panel on Climate Change [online] [viitattu 23.08.2016]. Saatavissa: [https://www.ipcc.ch/publications\\_and\\_data/ar4/syr/en/spms2.html](https://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/syr/en/spms2.html).
- Jalava, P. I., P. Aakko-Saksa, T. Murtonen, M. S. Hoppo, A. Markkanen, P. Yli-Pirilä, P. Hakulinen, R. Hillamo, J. Mäki-Paakkanen, R. O. Salonen, J. Jokiniemi & M-R. Hirvonen (2012). Toxicological properties of emission particles from heavy duty engines powered by conventional and bio-based diesel fuels and compressed natural gas. *Particle and Fibre Toxicology*, 9:37. Saatavissa: <http://particleandfibretoxicology.biomedcentral.com/articles/10.1186/1743-8977-9-37#Bib1>.
- Jokiniemi, J. & E. Kauppinen (2002). Polttoprosessien aerosolit. Teoksessa: Poltto ja palaminen, 233-268. Toim. R. Raiko, J. Saastamoinen, M. Hupa & I. Kurki-Suonio. Helsinki: Teknillistieteelliset akatemit. ISBN 951-666-604-3.
- Majewski, W. A. & M. K. Khair (2006). *Diesel Emissions and Their Control*. Warrendale: SAE International. 561 s. ISBN 978-0-7680-0674-2.
- Oravisjärvi, K., M. Pietikäinen, J. Ruuskanen, S. Niemi, M. Laurén, A. Voutilainen, R. L. Keiski & A. Rautio (2013). Diesel particle composition after exhaust after-treatment of an off-road diesel engine and modeling of deposition into the human lung. *Journal of Aerosol Science* [online] [viitattu 16.11.2015], 32–47. Saatavissa: [https://www.researchgate.net/publication/259505538\\_Diesel\\_particle\\_composition\\_after\\_exhaust\\_after-treatment\\_of\\_an\\_off-road\\_diesel\\_engine\\_and\\_modeling\\_of\\_deposition\\_into\\_the\\_human\\_lung](https://www.researchgate.net/publication/259505538_Diesel_particle_composition_after_exhaust_after-treatment_of_an_off-road_diesel_engine_and_modeling_of_deposition_into_the_human_lung).
- Oulun yliopisto (2013). Mikroskopian ja nanoteknologian keskus. Laitelista. Elektronimikroskoopit. Zeiss Sigma kenttäemissiopyyhkäisyelektronimikroskooppi (FESEM). Saatavissa: <http://www.oulu.fi/mnt/node/15484>.

- Parker Hannifin O-Ring Division (2005). Parker O-Lube Material Safety Data Sheet. [online] [viitattu 12.05.2016]. Saatavissa: [http://www2.emersonprocess.com/siteadmincenter/PM%20Rosemount%20Analytical%20Documents/Liq\\_MSD\\_2001928.pdf](http://www2.emersonprocess.com/siteadmincenter/PM%20Rosemount%20Analytical%20Documents/Liq_MSD_2001928.pdf).
- Petrović, V. S., S. P. Janković, M. V. Tomić, Z. S. Jovanović & D. M. Knežević (2011). The possibilities for measurement and characterization of diesel engine fine particles- A review. *Thermal science* [online] 15:4 [viitattu 16.11.2015], 915–938. Saatavissa: <http://www.doiserbia.nb.rs/img/doi/0354-9836/2011/0354-98361100092P.pdf>.
- Pietikäinen, M., A. Väliheikki, K. Oravisjärvi, T. Kolli, M. Huuhtanen, S. Niemi, S. Virtanen, T. Karhu & R. L. Keiski (2014). Particle and NO<sub>x</sub> emissions of a non-road diesel engine with an SCR unit: The effect of fuel. *Renewable Energy* [online] 77:C [viitattu 10.06.2016], 377–385. Saatavissa: [https://www.researchgate.net/publication/270397942\\_Particle\\_and\\_NOx\\_emissions\\_of\\_a\\_non-road\\_diesel\\_engine\\_with\\_an\\_SCR\\_unit\\_The\\_effect\\_of\\_fuel](https://www.researchgate.net/publication/270397942_Particle_and_NOx_emissions_of_a_non-road_diesel_engine_with_an_SCR_unit_The_effect_of_fuel).
- Pietilä, K. (2012). *Hiukkaspitoisuuden määrittäminen savukaasuista ISO 23210 mukaisesti*. Kymenlaakson ammattikorkeakoulu. Energiatekniikan koulutusohjelma / käyttö ja käynnissäpito. Opinnäytetyö.
- Rahman, M.M., A.M. Pourkhesalian, M.I. Jahirul, S. Stevanovic, P.X. Pham, H. Wang, A.R. Masri, R.J. Brown & Z.D. Ristovski (2014). Particle emissions from biodiesels with different physical properties and chemical composition. *Fuel* [online] [viitattu 14.12.2015], 201–208. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236114005067>.
- Rönkkö, T. (2008). *Diesel Exhaust Particles: On-Road and Laboratory Studies*. Väitöskirja. Tampereen teknillinen yliopisto. Tampere: Tampereen Yliopistopaino Oy. ISBN 978-952-15-2073-0.

Salonen R. & A. Pennanen (2006). Pienhiukkasten vaikutus terveyteen. Teoksessa FINE Pienhiukkaset – Teknologia, ympäristö ja terveys. Toim. Paukku Timo. Helsinki: Te- kes. ISBN 952-457-250-8. Saatavissa: [https://www.tekes.fi/globalassets/julkaisut/fine\\_terveys.pdf](https://www.tekes.fi/globalassets/julkaisut/fine_terveys.pdf).

Terveyden ja hyvinvoinnin laitos (2014). Dioksiinit ja PCB-yhdisteet. [online] [viitattu 07.12.2015]. Saatavissa: <https://www.thl.fi/fi/web/ymparistoterveys/ymparistomyrkyt/tarkempaa-tietoa-ymparistomyrkyista/dioksiinit-ja-pcb-yhdisteet>.

Väliheikki, A. (2016). FE-SEM analyysit folioista. Sähköpostiviesti Nelli Vanhalalle 6.6.2016.

Zhu, Zhang, Liu & Huang (2009). Experimental study on particulate and NO<sub>x</sub> emissions of a diesel engine fueled with ultra low sulfur diesel, RME-diesel blends and PME-diesel blends. *Science of the Total Environment* [online] 408:5 [viitattu 16.12.2015], 1050–1058. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969709010377>.

## LIITTEET

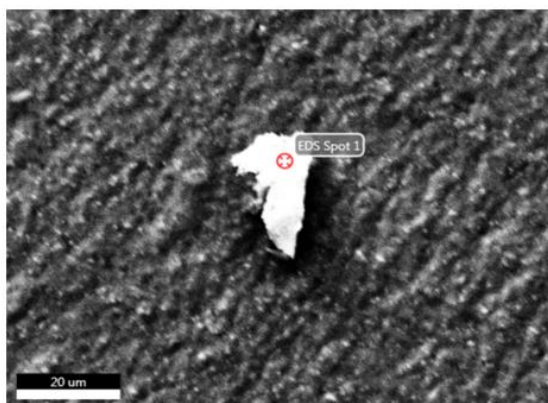
LIITE 1. B100:n tuottaman hiukkasen alkuaineanalyysin tulos.

**EDAX TEAM**

Page1

Valiheikki

Author: Saku  
Creation: 3/2/2016  
Sample Name: 3.4

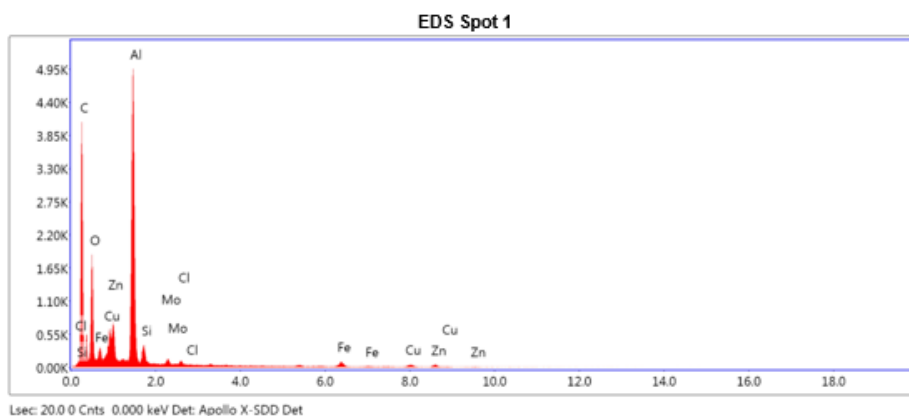
**Area 3**

Notes:



## EDS Spot 1

kV: 15      Mag: 2672      Takeoff: 35.1      Live Time(s): 20      Amp Time(μs): 12.8      Resolution:(eV)

**eZAF Smart Quant Results**

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
C K	58.60	71.47	1069.72	8.21	0.2257	1.0500	0.9765	0.3667	1.0000
O K	21.78	19.93	575.37	10.06	0.0475	0.9991	0.9960	0.2186	1.0000
AlK	12.03	6.53	1873.69	3.74	0.0863	0.8806	1.0315	0.8111	1.0036
SiK	0.97	0.50	142.64	6.41	0.0070	0.8986	1.0370	0.8067	1.0049
MoL	0.62	0.09	40.51	17.84	0.0045	0.6708	1.2257	1.0627	1.0220
ClK	0.29	0.12	33.57	18.25	0.0024	0.8340	1.0514	0.9566	1.0149
FeK	1.64	0.43	51.25	14.38	0.0145	0.7416	1.0676	1.0120	1.1771
CuK	1.87	0.43	28.29	18.37	0.0159	0.7015	1.0559	1.0084	1.2027
ZnK	2.21	0.50	24.14	20.08	0.0183	0.6956	1.0491	1.0069	1.1807