

Leevi Partanen

MODERNIN DIESELMOOTTORIN MUSTAN HIILEN PÄÄSTÖT

Tutkimuksessa mustan hiilen mittauslaitteiden vertailu

Kandidaatintyö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Tarkastajat: Topi Rönkkö ja Petteri Marjanen
Toukokuu 2023

TIIVISTELMÄ

Leevi Partanen: Modernin dieselmoottorin mustan hiilen päästöt

Kandidaatintyö

Tampereen yliopisto

Tekniikan ja luonnontieteiden koulutus

Toukokuu 2023

Tässä kandidaatintyössä tarkastellaan dieselmoottorin mustan hiilen päästöjä ja niiden vaikutuksia ilmastoon ja ihmisten terveyteen. Mustaa hiiltä syntyy epätäydellisessä palamisessa, joten sitä syntyy monenlaisissa tilanteissa. Tässä työssä keskitytään vain dieselmoottorin mustan hiilen päästöihin.

Mustalla hiilellä on moninaisia vaikutuksia ilmastoon, sekä ihmisten terveyteen. Näitä käydään läpi alun teoriaosiossa. Mustan hiilen vaikutusten jälkeen siirrytään tarkastelemaan nelitahtimoottorin toimintaa, jotta saadaan ymmärrystä mustan hiilen syntymisestä moottorissa. Tämän jälkeen siirrytään tapoihin vähentää dieselmoottorin mustan hiilen päästöjä, joista erityisesti käydään läpi hiukkassuodatin (DPF), koska sen vaikutus dieselmoottorin mustan hiilen päästöjen vähentämiseen on erityisen tärkeä.

Tampereen yliopiston aerosolifysiikan laboratoriollla on käytössä moderni työkoneen dieselmoottori. Pääsimme tekemään tällä moottorilla mustan hiilen päästömittauksia. Moottoria oli vastustamassa sähkömoottori, jonka jännite nousi välillä liian korkeaksi, jolloin jouduimme pitämään mittauksissa taukoja. Tästä ongelmasta huolimatta saimme onnistuneita mittaustuloksia, koska tutkimuskohteena oli kahden mittauslaitteen vertailu.

Tutkimuksessa otettiin näytettä jälkikäsitteilyn jälkeen, jolloin mitattavat mustan hiilen pitoisuudet olivat pieniä. Vertailtaessa AVL Micro Soot Sensor 2:ta ja etalometriä (Magee Scientific Aethlometer AE33) pienillä mustan hiilen pitoisuuksilla Micro Soot Sensor 2 oli huomattavasti parempi. Micro Soot Sensor 2:en havaintoraja oli yli puolet pienempi kuin vertailtavan etalometrin. Tämä näkyi selvästi kuvaajissa, koska etalometri ei pystynyt mittaamaan pieniä pitoisuuksia osassa kohtaa ollenkaan. Voidaan myös tutkimuksesta todeta, että modernin dieselmoottorin mustan hiilen päästöt ovat pieniä.

Avainsanat: dieselmoottori, musta hiili, etalometri, fotoakustinen spektroskopia, DPF

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -ohjelmalla.

ALKUSANAT

Tämä työ keskittyy mustan hiilen päästöihin ja niiden mittaamiseen. Työtä voisi laajentaa monilta osin huomattavasti kattavammaksi, mutta keskeiset asiat on kerrottu. Suuret kiitokset Tampereen yliopiston aerosolifysiikan laboratoriolle mahdollisuudesta tehdä mitaukset. Erityiskiitokset Petteri Marjaselle ja Topi Rönkölle työn ohjaamisesta ja avusta. Lisäksi vielä kiitokset kavereille avusta, tuesta ja siitä, että olette jaksaneet kuunnella selittelyä tästä työstä.

Tampereella, 1. toukokuuta 2023

Leevi Partanen

SISÄLLYSLUETTELO

1.	Johdanto	1
2.	Teoria	3
2.1	Mustan hiilen vaikutukset ilmastoon ja ihmisten terveyteen	3
2.2	Moottorin mustan hiilen päästöt	4
2.3	Mustan hiilen päästöjen vähentäminen dieselmoottorissa	5
2.3.1	Jälkikäsittely	5
3.	Mittausten suorittaminen.	7
3.1	Etalometri	7
3.1.1	AE33 mittausperiaate	7
3.2	Fotoakustinen spektroskopia	9
3.2.1	MSS2:n mittausperiaate	9
3.3	Mittausjärjestely	12
4.	Tulokset	14
5.	Yhteenveto	18
	Lähteet	19

LYHENTEET JA MERKINNÄT

AE33	Etalometri (Magee Scientific Aethalometer AE33)
CFO	Kriittinen virtausaukko (Critical Flow Orifice)
Cobalt	Käytetään mittauslaitteen licor Li-840 nimenä
DOC	Hapettava katalysaattori (Diesel oxidation catalyst)
DPF	Hiukkassuodatin (Diesel particulate filter)
DR	Laimennussuhde (dilution ratio)
FTIR	Fouriermuunnettu infrapunaspektroskopia (käytetään työssä mittauslaitteen (Gasmeter DX4000) nimenä)
LOD	Havaintoraja (Level of detection)
MFC	Massavirtasäädin (Mass flow controller)
MSS2	AVL Micro Soot Sensor 2
NO _x	Typpien oksidit
PM	Hiukkasmassa (Particulate matter)
RMC	Moottorin ajosykli (Ramped mode cycle)
SCR	Selektiivinen katalyyttinen pelkistäminen (Selective catalytic reduction)

1. JOHDANTO

Musta hiili on pienhiukkasten komponentti, eli alle 2,5 mikrometrin kokoisten ilmassa leijuvien kiinteiden hiukkasten osa. Musta hiili muodostuu fossiilisten polttoaineiden, biomassan ja biopolttoaineiden epätäydellisessä palamisessa [1]. Mustalla hiilellä on monia ilmastoon ja ihmisten terveyteen vaikuttavia ominaisuuksia, jotka ovat suuremmaksi osaksi negatiivisia.

Mustan hiilen ilmastoa lämmittävä ominaisuus on sen auringonvalon absorptio, jossa valo muuttuu lämmöksi. Ihmisen aiheuttamista päästöistä mustalla hiilellä on toiseksi suurin säteilypakote heti hiilidioksidin jälkeen eli musta hiili absorboi auringon valoa erittäin tehokkaasti [2]. Musta hiili voi kulkea ilmassa pitkiäkin matkoja, jolloin sitä päätyy myös jäätikölle. Jäätikön heijastavuus pienenee mustan hiilen laskeutuessa sinne, jolloin jäätiköt sulavat nopeammin. Mustalla hiilellä on myös positiivisia vaikutuksia ilmastoon, kuten pilvien muodostumisen edistäminen ja orgaanisen hiilen syntyminen samalla mustan hiilen kanssa. Orgaaninen hiili viilentää ilmastoa.

Musta hiili on sen verran pientä, että se pääsee kulkeutumaan hengityksen mukana elimistöön. Keuhkoista musta hiili pääsee kulkeutumaan muuallekin elimistöön, jolloin sillä on negatiivisia vaikutuksia ihmisen terveyteen. Negatiivisia vaikutuksia on useita kuten hengitystie-, sydän- ja verisuonisairaudet, syöpä, astma ja jopa syntymäviat [3]. Altistumista mustalle hiilelle tapahtuu väistämättä, koska sitä on ilmassa. Altistumista mustalle hiilelle voidaan yrittää kumminkin välttää siirtymällä palamisreaktioista kauemmaksi, kuten välttämällä liikkumista ruuhkaisessa liikenteessä.

Moottoreiden päästöjä ollaan pystytty kokoajan vähentämään, mutta päästöjä vapautuu väistämättä aina pieniä määriä. Moottorin palamisreaktiossa syntyy moottorin päästöt. Optimaalisessa palamistilanteessa hapesta ja polttoaineesta syntyy vain hiilidioksidia ja vesihöyryä. Tällainen tilanne ei kumminkaan yleensä toteudu, jolloin tulee muitakin päästöjä, kuten mustan hiilen päästöjä. Näitä syntyviä päästöjä pyritään hillitsemään pakokaasun jälkikäsitteilyllä. Tärkeimpänä mustan hiilen päästöjen pienentäjänä dieselmoottorissa on hiukkassuodatin (DPF). Pakokaasu läpäisee hiukkassuodattimen, jolloin suuremmat hiukkaset kuten musta hiili jää siihen.

Tutkimuksessa perehdytään kahteen erilaiseen mustan hiilen mittaustapaan. Molemmissa mittaustavoissa hyödynnetään mustan hiilen absorptiota, mutta mittaustapa on eri-

lainen muuten. Tutkimuksen tavoitteena on selvittää kumpi laitteista etalometri (Magee Scientific Aethalometer AE33), vai MSS2 (AVL Micro Soot Sensor 2) on parempi mittaamaan mustaa hiiltä, kun pitoisuudet ovat pieniä. Tutkimuksessa pohditaan myös muita ominaisuuksia, joilla voitaisiin valita oikea laite tietynlaiseen tilanteeseen. Samalla tutkimuksessa nähdään modernin dieselmoottorin mustan hiilen päästöjä erilaisissa ajotilanteissa.

2. TEORIA

2.1 Mustan hiilen vaikutukset ilmastoon ja ihmisten terveyteen

Musta hiili on pienhiukkasten komponentti, eli alle 2,5 mikrometrin kokoisten ilmassa leijuvien kiinteiden hiukkasten osa. Musta hiili muodostuu fossiilisten polttoaineiden, biomassan ja biopolttoaineiden epätäydellisessä palamisessa. Ilmassa musta hiili pysyy muutamasta päivästä kahteen viikkoon [1] eli ilmanlaatuun pystytään vaikuttamaan nopeasti vähentämällä mustan hiilen lähteiden määrää. Mustan hiilen päästöjä ei yleensä rajoiteta suoraan vaan mustan hiilen päästöt vähenevät samalla, kun hiukkaspäästö (PM) rajoitukset kiristyvät.

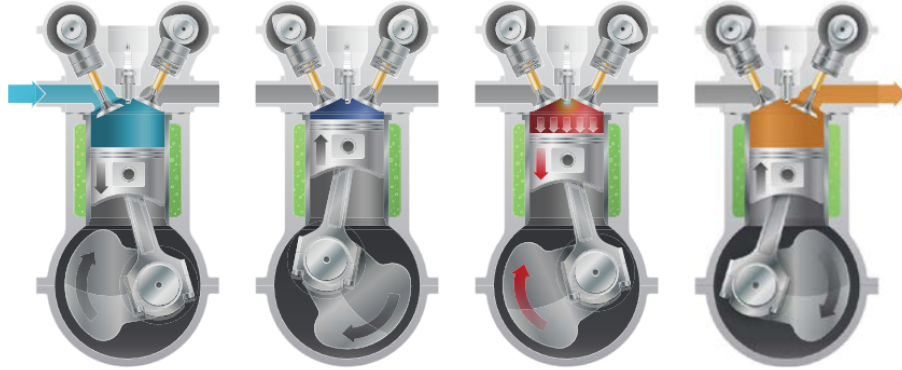
Mustan hiilen ilmastoa lämmittävä ominaisuus on sen auringonvalon absorptio, jossa valo muuttuu lämmöksi. Mustaa hiiltä vapautuu ympäri maapalloa, mutta suurimmat lähteet ovat sijoittuneet trooppisille alueille, jossa myös auringonvaloa on eniten. [4] Musta hiili kulkeutuu myös pitkiä matkoja ilmassa, jolloin sitä päätyy lopulta jäätiköille. Jäätiköille musta hiili tarkoittaa nopeampaa sulamista, koska auringon valo ei heijastukaan yhtä tehokkaasti jäätiköstä. Ihmisen aiheuttamista päästöistä mustalla hiilellä on toiseksi suurin säteilypakote heti hiilidioksidin jälkeen eli musta hiili absorboi auringon valoa erittäin tehokkaasti [2].

Mustalla hiilellä on myös positiivisia vaikutuksia ilmastoon. Pilvet viilentävät ilmastoa, koska auringon valo kimpoaa pilvistä takaisin avaruuteen, jolloin valon energia ei aiheuta ilmaston lämpenemistä. Pilvien muodostuminen vaatii tiivistysytimiä, joihin vesi tiivistyy. Musta hiili voi toimia tällaisena tiivistysytimenä, jolloin se viilentää ilmastoa [5]. Mustan hiilen syntyessä syntyy myös samalla orgaanista hiiltä, jolla on ilmastoa viilentäviä ominaisuuksia [6].

Musta hiili vaikuttaa myös ihmisten terveyteen. Mustan hiilen hiukkaset voivat kulkeutua hengityksen mukana elimistöön kuten muutkin ilman pienhiukkaset. Negatiivisia vaikutuksia on useita kuten hengitystie-, sydän- ja verisuonisairaudet, syöpä, astma ja jopa syntymäviat. [3] Altistumista tapahtuu väistämättä, mutta suurimmat altistuspiikit tapahtuvat lähteiden välittömässä läheisyydessä. Sisätiloissa lähteitä ovat esimerkiksi kynttilät sekä biomassan poltto kuten puu-uunit. Ulkona taas yleisimpiä altistuslähteitä ovat liikenne ja joissain tapauksissa metsäpalot. [6]

2.2 Moottorin mustan hiilen päästöt

Dieselmoottori muuttaa polttoaineen sisältämän energian liikkeeksi, jolloin tätä liikettä voidaan käyttää moniin eri tarkoituksiin. Dieselmoottorin toimintaperiaate on melko yksinkertainen ja se on esitetty kuvassa 2.1. Nelitahtimoottorin toiminta koostuu neljästä vaiheesta, jotka ovat kuvassa 2.1 vasemmalta oikealle imu-, puristus-, työ- ja pakotahti.



Kuva 2.1. Moottorin työkierto [7]

Imutahdissa sylinteriin vedetään ilmaa. Puristustahdissa molemmat venttiilit ovat kiinni ja mäntä puristaa, jolloin paine sylinterissä kasvaa. Puristustahdin loppuvaiheessa paine on suuri ja lämpötila on kohonnut yli 500 °C [8], tällöin sylinteriin suihkutetaan polttoaine, joka syttyy itsestään korkeassa lämpötilassa ja paineessa. Työtahdissa palokaasujen räjähdysmäinen laajeneminen aiheuttaa männän liikkeen alaspäin. Pakotahdissa toinen venttiili aukeaa, jolloin palokaasut pääsevät ulos sylinteristä. Näitä vaiheita jatkaen saadaan luotua pyörivää liikettä, kun kampiakseli muuttaa pystysuuntaisen liikkeen pyöriväksi.

Moottorin palamisreaktiossa syntyy moottorin päästöt. Optimaalisessa palamistilanteessa hapesta ja polttoaineesta syntyy vain hiilidioksidia ja vesihöyryä. Tällainen palaminen vaatisi kumminkin polttoaineen, jossa ei ole mitään ylimääräistä ja moottoriin tulevan ilman täytyisi olla vain happea. Yleensä kumminkaan nämä eivät ole täydellisiä, jolloin syntyy myös muita päästöjä kuin hiilidioksidia. Palamisreaktion tulisi tapahtua myös korkeassa lämpötilassa, jotta kaikki polttoaine ehtii palamaan kunnolla.

Mustan hiilen päästöjä syntyy moottorissa, kun palaminen ei ole täydellistä. Yleensä tasaisessa ajossa mustan hiilen syntyminen on vähäistä, koska palamisreaktio on melko täydellistä. Kumminkin ajotilanteiden muuttuessa polttoaineen ja ilman suhde muuttuu äkillisesti, jolloin palaminen ei olekaan niin hyvää. Tällöin syntyy piikkejä mustan hiilen päästöihin. Toisaalta palamisreaktio tapahtuu paremmin homogeenisessä seoksessa, kun polttoaine pääsee reagoimaan paremmin hapen kanssa. Nämä eivät kumminkaan aina ehdi sekoittumaan täydellisesti, jolloin osa polttoaineesta voi jäädä palamatta [9].

Tasaisessa ajossakin syntyy mustan hiilen päästöjä, mutta ne ovat pienempiä. Yksi syistä epätäydelliseen palamiseen on öljyn käyttäminen moottorissa. Sylinteriin on pakko syöt-

tää myös öljyä, jotta kitkaa männän ja sylinterin välillä saadaan vähennettyä. Öljyä ei kumminkaan ole suunniteltu palamiseen, joten se heikentää palamisreaktiota ja synnyttää mustan hiilen päästöjä. Varsinkin vanhemmissa autoissa, joissa osat ovat kuluneita palaminen sylinterissä heikkenee. Vanhempi auto alkaa kuluttamaan enemmän öljyä ja kuluneet osat eivät saa palamisreaktiota niin hyväksi.

2.3 Mustan hiilen päästöjen vähentäminen dieselmoottorissa

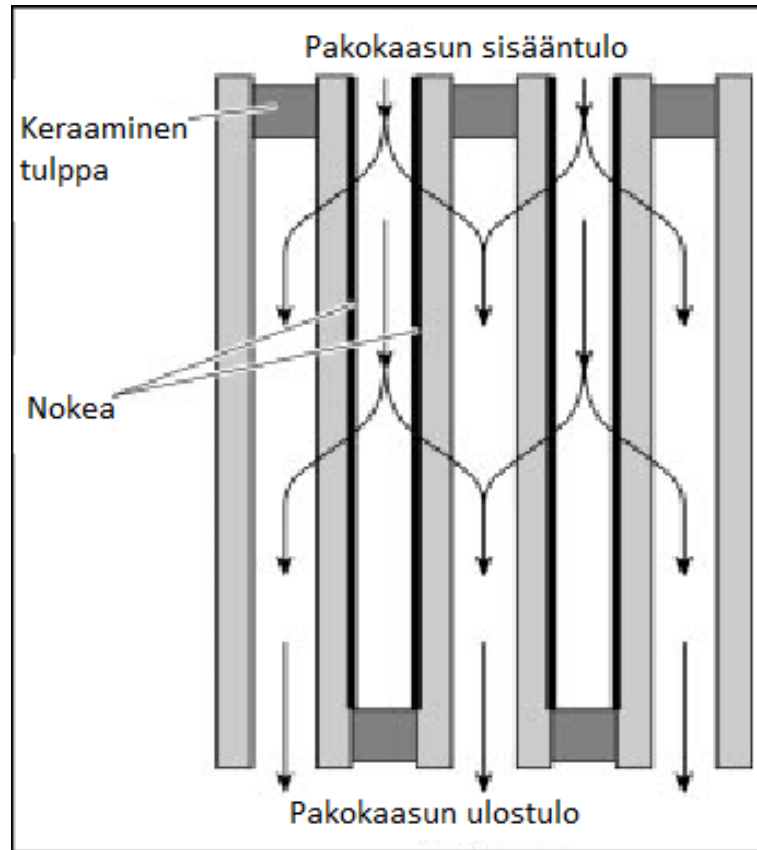
Dieselmoottorin mustan hiilen päästöihin voidaan vaikuttaa useilla tavoilla. Tärkeimpänä mustan hiilen päästöjen rajoittajana voidaan pitää jälkikäsitteilyä ja etenkin siihen kuuluvaa hiukkassuodatinta (DPF). Muita keinoja vaikuttaa dieselmoottorin mustan hiilen päästöihin ovat mm. polttoaineen valinta, moottorin hyötysuhteen parantaminen, sekä ajotyylit. Tässä työssä keskitytään tarkemmin vain DPF:n toimintaan.

2.3.1 Jälkikäsitteily

Jälkikäsitteilyyn tutkimuksen dieselmoottorissa kuuluu hapettava katalysaattori (DOC), hiukkassuodatin (DPF) ja selektiivinen katalyyttinen pelkistäminen (SCR). Näiden kolmen avulla moottorin päästöt putoavat huomattavasti. DOC:in tarkoituksena on pelkistää palamattomat hiilivedyt ja häkäpäästöt vedeksi ja hiilidioksidiksi [10]. SCR on aktiivinen päästöjenvalvontajärjestelmä, joka vähentää typen oksidien (NO_x) päästöjä lähes nollaan uudemman sukupolven dieselmoottoreissa [11].

DPF toimii kaksivaiheisesti. Ensin pakokaasun hiukkaset jäävät mekaanisesti suodattimeen ja toiseksi suodatin puhdistaa itsensä eli muuttaa hiukkaset suurimmaksi osaksi hiilidioksidiksi [9]. DPF:ää tarkastellaan hieman tarkemmin, koska musta hiili kuuluu hiukkasiin, jotka suodattuvat suurelta osin DPF:ssä.

DPF toimii suodattamalla mekaanisesti hiukkasia moottorin pakokaasusta, kun hiukkaspitoinen kaasuvirta kulkee huokoisen suodatusaineseinämän läpi. Kaasu pääsee huokosten läpi, mutta hiukkaset (mm. musta hiili) jäävät huokosiin ja suodattimen seinämien pinnalle. Yleisimmin käytetty hiukkassuodattimen rakenne on seinävirtausmonoliitti (katso kuva 2.2). [9]



Kuva 2.2. Seinävirtausmonoliitti. Kuva mukailtu lähteestä [12]

Tulppaamalla vaihtehtoisia kanavia pakokaasuvirtauksen, joka tulee sisään avoimien kanavien kautta, törmää takapäässä oleviin tulppiin ja se joutuu poistumaan keraamisen substraatin huokoisten seinämien läpi. Tämä strategia johtaa korkeaan suodatustehokkuuteen ja suureen pinta-alan ja tilavuuden suhteeseen, joten se soveltuu hyvin pienhiukkasten säätelyyn. Kirjallisuudessa on raportoitu jopa yli 90 prosentin keräystehokkuudesta.[9]

Suurin DPF:n valvontaan liittyvä ongelma on hiukkasvaraston valvonta. Suodattimen täytyessä myös moottorin vastapaine kasvaa, mikä voi vaikuttaa haitallisesti moottorin toimintaan ja polttoainetehokkuuteen. Moottorin optimaalisen toiminnan kannalta hiukkasvarasto täytyy siis puhdistaa ja tämä tehdään hapettamalla varastoituneet hiukkaset. Puhdistus voidaan toteuttaa matalassa lämpötilassa tapahtuvalla passiivisella hapetuksella, tai aktiivisella katalysaattorilla tehostetulla hapetuksella, ja/tai korkeissa lämpötiloissa (>600K). Ihannetapauksessa hiukkaset hapettuvat passiivisesti NO_2 :n ja pakokaasun ylimääräisen hapen vaikutuksesta pakokaasun tyypillisissä pakokaasulämpötiloissa, mikä vähentää aktiivisten regenerointitapahtumien tiheyttä. Kun aktiivista puhdistusta tarvitaan, on tärkeää pystyä ennakoimaan hiukkasten hapettumisnopeus, jotta liian korkeat lämpötilat eivät vahingoita DPF:n keraamisia osia. On myös tärkeää pystyä ennustamaan tarkasti, kuinka paljon esilämmitystä tarvitaan ylimääräisen polttoaineen kulutuksen minimoimiseksi.

3. MITTAUSTEN SUORITTAMINEN

Työn tarkoituksena on tarkastella kahta erilaista mittauslaitetta mustan hiilen mittaamiseen. Mustan hiilen mittaamiseen ei ole standardisoitu mitään tiettyä tapaa, joten tutkimuksessa keskitytään tarkastelemaan, miten mittausdata eroaa erilaisilla mittaustavoilla. Mustan hiilen päästöjä ei yleensä rajoiteta erikseen, joten tämä on luultavasti syynä siihen ettei vielä ole mitään vakiintunutta mittaustapaa. Mustan hiilen vahvan absorption takia mittaamiseen voidaan käyttää monia tapoja, jotka voivat toimia toisiaan paremmin erilaisissa tilanteissa. Tutkimuksen datasta nähdään myös modernin dieselmoottorin mustan hiilen päästöjä erilaisissa ajotilanteissa. Käytettävät mittauslaitteet ovat etalometri AE33 (Magee Scientific Aethalometer AE33) ja MSS2 (AVL Micro Soot Sensor 2).

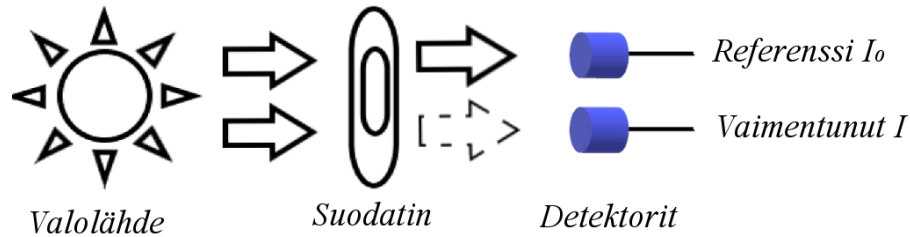
3.1 Etalometri

Etalometrin toiminta perustuu valon optiseen absorptioon mustassa hiilessä. Etalometrissä suodatinnauhan läpi johdetaan näytettä, jolloin musta hiili jää suodatinnauhaan. Samanaikaisesti nauhaa valaistetaan valolla, jonka intensiteetin pienenemistä nauhassa mitataan. Valon intensiteetin pieneneminen tarkoittaa sitä, että suodatinnauhaan on jäänyt mustaa hiiltä, joka absorboi valoa. Etalometri siis tarkkailee intensiteettiä ja laskee tämän avulla mustan hiilen pitoisuutta. [13]

3.1.1 AE33 mittausperiaate

AE33 on etalometri, joka on tarkoitettu mustan hiilen pitoisuuden mittaamiseen. AE33 ei sovellu ulkotiloissa mittaamiseen, joten mittauspaikalla täytyy olla säältä suojaava tila. AE33 mittaa mustaa hiiltä jatkuvasti vetämällä näytettä läpi suodatinnauhasta. Se analysoi transmissiota nauhassa, eli nauhasta läpi menevää valoa. Laite valaisee näytteen läpäisemää kohtaa ja puhdasta kohtaa. Nauhan puhdas kohta toimii referenssialueena, johon näytekohdan transmissiota verrataan. Referenssialueella oletetaan siis transmission olevan täydellinen, kun taas näytekohdassa transmissio pienenee. Tähän analyysiin käytetään seitsemää eri optista allonpituutta väliltä läheltä infrapunaa aina lähelle ultraviolettia. AE33 laskee hetkellisen absorboivien hiukkasten konsentraation transmission muutoksesta.

AE33:lla saadaan kaksi mittausta samanaikaisesti kahdesta näytepisteestä, joissa näytteenkeräysnopeus on erilainen. Nämä kaksi tulosta yhdistetään matemaattisesti epälineaarisuuksien eliminoimiseksi. Menetelmä ei edellytä mitään tietoja tai oletuksia nauhaan kerättyjen hiukkasten ominaisuuksista johtuvan optisen epälineaarisuuden olemassaolosta tai suuruudesta. Näin saatava mustan hiilen pitoisuus on tarkempi kuin yhdellä näytepisteellä.[14] Mustan hiilen konsentraatio lasketaan suodattimeen kertyvän mustan hiilen valon absorptiosta.



Kuva 3.1. AE33:n toiminta

Kuvassa 3.1 I on näytekohdan läpi tulevan valon intensiteetti ja I_0 on referenssi intensiteetti. Optinen vaimennus, saadaan kaavasta

$$ATN = -100 \cdot \frac{I}{I_0}. \quad (3.1)$$

Laitteen sisään tuleva näytevirtaus saadaan kaavasta

$$F_{in} = F_{out} * (1 - \zeta). \quad (3.2)$$

Kaavassa F_{out} on laitteen mittaama ulosmenovirtaus ja ζ on vuotokerroin. Vaimennuskerroin on

$$b_{atn} = \frac{S * (\Delta ATN / 100)}{F_{in} \Delta t}, \quad (3.3)$$

jossa S on valon havainnointipinta-ala ja Δt on mittausten välinen aika. Seuraavaksi saadaan absorptiokerroin

$$b_{abs} = \frac{b_{atn}}{C}, \quad (3.4)$$

jossa C on moninkertainen sirontaparametri. Mustan hiilen konsentraatio saadaan kaavasta

$$BC = \frac{b_{abs}}{\sigma_{air}}, \quad (3.5)$$

jossa σ_{air} on massan absorptiopoikkileikkaus. Mustan hiilen konsentraatiota täytyy vielä kompensoida kaavalla

$$BC = \frac{BC_{measured}}{1 - k * ATN}, \quad (3.6)$$

jossa k on kompensointiparametri. Lopulliseksi laitteen ilmoittamaksi mustan hiilen pitoi-

suudeksi saadaan

$$BC = \frac{S * (\Delta ATN/100)}{F_{out} * (1 - \zeta) * \sigma_{air} * C * (1 - k * ATN) * \Delta t}. \quad (3.7)$$

AE33 mittaa näitä BC -arvoja samanaikaisesti seitsemällä eri aallonpituudella. Standardina mustan hiilen mittaukseen on aallonpituus 880nm. AE33:n käyttöohjekirjasta löytyy laitteen käyttämät aallonpituudet ja näitä vastaavat vakiot. Muita aallonpituuksia voidaan käyttää jakamaan absorption lähteitä erilleen, kuten selvittämään kuinka suuri osuus näytteestä on esim. biomassan poltosta peräisin. [14]

3.2 Fotoakustinen spektroskopia

Fotoakustinen spektroskopia on termo-optinen mittaussuomenetelmä. Siinäkin hyödynnetään hiukkasten absorboivaa ominaisuutta, mutta mittaustulos saadaan akustisista aalloista. Fotoakustisessa spektroskopiassa kaasunäytettä valaistetaan moduloitulla valolla, jolloin musta hiili absorboi sitä. Absorboidessaan valoa musta hiili saa lisää energiaa, eli sen lämpötila nousee. Lämpötilan vaihtelut aiheuttavat painevaihtelua, jota voidaan havaita kalvomikrofonilla tai pienellä läpällä. Tästä painevaihtelusta voidaan lopulta määrittää mustan hiilen pitoisuus. [15] Fotoakustisella menetelmällä on erityisesti tarkoitus mitata pieniä mustan hiilen pitoisuuksia [16].

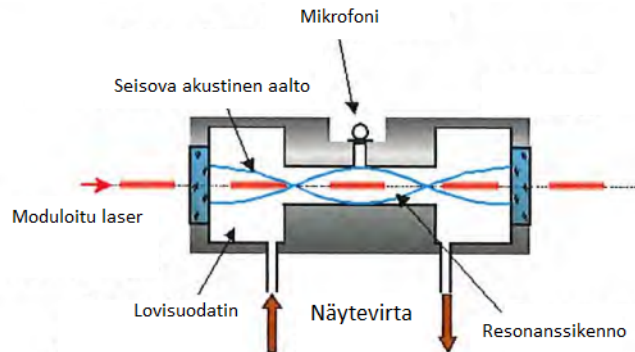
3.2.1 MSS2:n mittausperiaate

MSS2:n toiminta perustuu kahteen mittausperiaatteeseen, joiden tarkoituksena on käsitellä näytekaasu, eli laimentaa se ja toisaalta määrittää mustan hiilen pitoisuus laimennuksessa näytteessä. MSS2:n toiminta perustuu fotoakustiseen mittausperiaatteeseen. Mittauksessa näytekaasun vahvasti absorboivia musta hiili hiukkasia valaistetaan moduloitulla valolla. Ajoittaista mustan hiilen lämpenemistä ja viilenemistä ja siitä johtuvaa kaasun laajenemista ja supistumista voidaan pitää äänivaihteluna, jota voidaan mitata tarkoilla mikrofoneilla.

Puhdas kuiva ilma ei tuota signaalia. Kun ilman tilalle tuodaan mustaa hiiltä sisältävää näytettä, signaali nousee samassa suhteessa mustan hiilen pitoisuuden kanssa. Tämä tarjoaa merkittävän edun verrattuna optiseen menetelmään, jossa käytetään valon intensiteetin pienenemistä mittausarvona. Tällä tavalla mittausherkkyttä voidaan lisätä merkittävästi.

Mittausyksikkö on suunniteltu erityisen tarkasti, jotta hyvä mittaustarkkuus saavutetaan. Resonanssikennona käytetään avointa putkea. Tämä on toteutettu tekemällä putkesta kapea verrattuna sen pituuteen, ja putken päät ovat laajennettuja, niin sanottu "lovisuodatin", tämä näkyy kuvassa 3.2. Tällä tavalla saadaan muodostettua akustinen seisova

aalto, jonka solmukohdat ovat putken päädyissä ja amplitudin maksimi putken keskellä. Halkaisijan laajentaminen putken päissä pienentää akustisen aallon amplitudia suhteessa "lovisuodattimeen". Tämä pienentää häiriötä putken ulkopuolelta.



Kuva 3.2. MSS2 mittausyksikkö. Päädyissä sinertävät osat ovat ikkunat. Kuva mukailtu lähteestä [16]

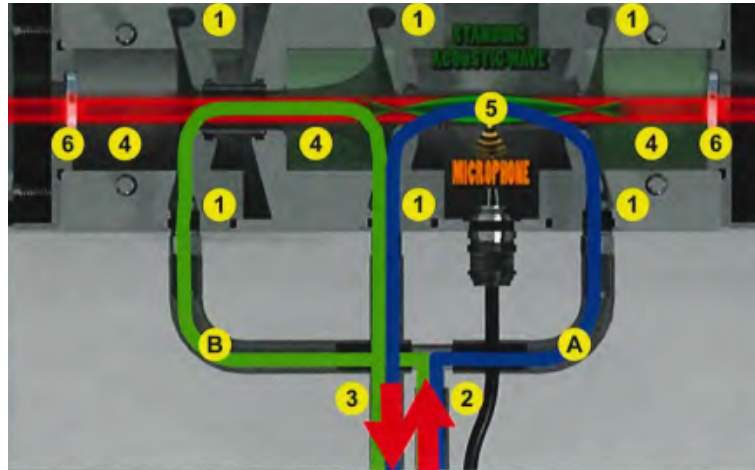
Resonanzkammer resonanzsi ja sitä vastaava aallonpituus määräytyy putken pituudella L_R kaavan

$$\lambda = \frac{L_R}{2} \quad (3.8)$$

mukaisesti. Mikrofon on sijoitettu kammer keskelle, koska siinä on amplitudin maksimi. Akustisen aallon nopeus menee nolaksi kiinteissä päädyissä "ikkunoissa". Nämä pisteet vastaavat aallon antisolmua. Kaavan 3.8 kanssa tämä tarkoittaa, että koko mittausyksikön pituuden L täytyy olla puolikkaan aallonpituuden moninkerta.

$$L = n * \frac{\lambda}{2} \quad (3.9)$$

Näytekaasun tulo- ja poistoaukkojen tulee olla solmukohdissa, jotta väistämätön virtauskohina ei häiritsisi paineaaltoa. Kuvassa 3.2 on vain yksinkertaistus, jota täytyy vielä parannella, jotta laite toimisi optimaalisesti. Kuvassa oleva systeemi on erittäin altis ikkunoiden likaantumiselle. Ikkunoiden likaantumista voidaan kuitenkin välttää päästämällä näytettä sisään kahdelta reunalta ja ulostulo onkin keskellä, kuten kuvassa 3.3.



Kuva 3.3. Micro soot sensor 2:en mallikuva todellisesta tilanteesta. A.Näytekaasu B.Vastavirtaus 1.Rengaskanavat 2.Sisääntulo 3.Ulostulo 4.Lovisuodatit 5. Resonanssiputki 6.Ikkuna[16]

Tällä kaasun kierrätystavalla näytteen kulku suoraan kohti ikkunaa saadaan estettyä. Lisäksi näytekaasua ei ohjata säteittäisesti tiettyyn kohtaan, vaan se kulkeutuu ensin rengaskanaviin, joista se virtaa säteittäisesti jakautuneena kennossa pienellä nopeudella ilman turbulenssia. Kuvassa 3.3 kennon oikea puoli on resonanssimittauskenno, jossa on mikrofoni. Vasen puoli kennosta on vain vastavirtausta varten ja sitä ei ole suunniteltu resonointiin. Tällä mittausjärjestelyllä ikkunoiden likaantuminen on huomattavasti pienempää, mutta ei kuitenkaan kokonaan vältetty. Normaalissa käytössä ikkunoiden peseminen on tarpeellista, jotta valoa saadaan tarpeeksi läpi.

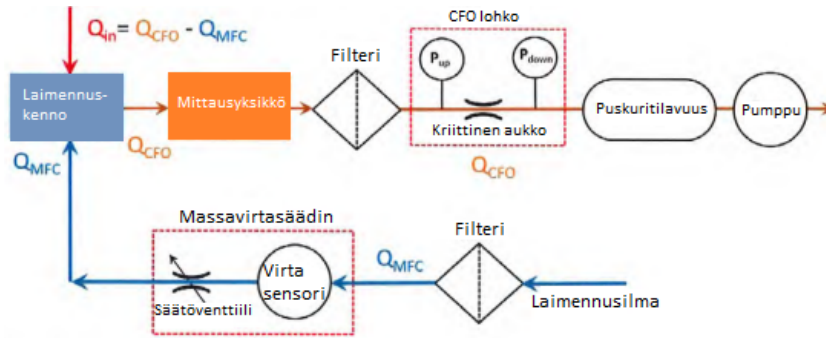
Resonanssiputki on lasia, jolloin hiukkasten kerrostuminen pinnalle vähenee huomattavasti. Putkikin täytyy silti pestä välillä, jotta siitä ei irtoa ylimääräisiä hiukkasia mittaauksissa.[16]

Toisin kuin AE33, MSS2 pitää laimennoksen itse oikeana ja laskee mustan hiilen pitoisuuden sekä laimennetulle että laimentamattomalle näytteelle. MSS2:ssa on laimennoskenno, jossa laimentamattoman näytteen sekaan sekoitetaan hiukkasetonta ilmaa ja vasta tämän jälkeen näyte menee mittausyksikköön. Käyttäjä voi itse valita laimennossuhteen ja sen täytyy pysyä melko samana mittausten aikana. Laimennossuhde täytyy tietää tarkasti, jotta on mahdollista laskea alkuperäisen näytteen mustan hiilen pitoisuus. Laimennussuhde voidaan laskea kaavasta

$$DR = \frac{Q_{CFO}}{Q_{CFO} - Q_{MFC}}, \quad (3.10)$$

jossa Q_{CFO} on ilmavirta mittausyksikön läpi ja Q_{MFC} on laimennosilmavirta. Mittausyksikön läpi kulkeva ilmavirta määritetään käyttämällä kriittisiä aukkoja, jotka valmistetaan erityisen tarkasti. Aukkoja käytetään kriittisellä painealueella, toisin sanoen alkupään paine on vähintään kaksi kertaa suurempi kuin loppupään paine. Tässä tilanteessa ilmavirta

riippuu ainoastaan alkupäässä olevasta paineesta. Tästä tulee nimi CFO (Critical Flow Orifice). Tarvittava laimennusilma saadaan käyttämällä erittäin tarkkaa massavirtamittaria, johon on integroitu massavirtasäädin (MFC-Mass Flow Controller).[16]



Kuva 3.4. MSS2 laimennus. Q_{CFO} on virtaus mittausyksikön läpi, Q_{MFC} on laimennusilmavirta ja Q_{in} on näytevirta. Kuva mukailtu lähteestä [16]

Laimennuskennossa laimentamaton näyte (Q_{in}) sekoitetaan tiettyyn määrään puhdasta ilmaa (Q_{MFC}) halutun laimennoksen saavuttamiseksi kaavan 3.10 mukaisesti. Kriittisen aukon läpi kulkeva virtaus (Q_{CFO}) on aina suurempi kuin laimennosvirtaus ja on riippuvainen laimentamattoman virtauksen paineen suuruudesta. Jos laimentamattoman virtauksen määrä kasvaa niin MFC:n täytyy myös lisätä virtausta, jotta laimennossuhde pysyy vakiona. Tällä järjestelmällä on rajansa, joten kaasunäyte ei saa tulla liian suurella tai pienellä paineella (maksimi 80mbar yli normaalin ilmanpaineen ja minimi 530mbar absoluuttinen paine). [16]

3.3 Mittausjärjestely

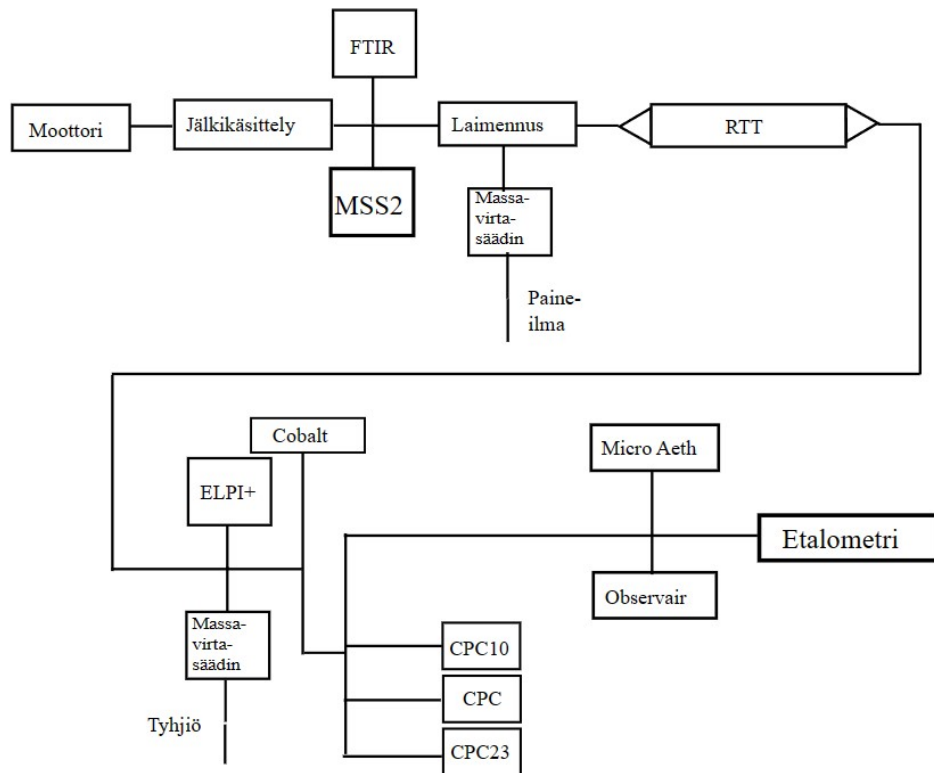
Tutkimuksessa käytettävä moottori on moderni työkoneen dieselmoottori (AGCO POWER 49 HD ENGINE). Polttoaineena käytössä talvilaadun dieseliä. Näyte otettiin pakoputkesta vasta jälkikäsitteilyn jälkeen, jotta nähdään samanlaisia tuloksia kuin oikeasti töissä olevasta koneesta. Mittauslaitteiden vertailuun parempi näytteen ottamiskohta olisi luultavasti ennen jälkikäsitteilyä, koska mustan hiilen määrät voivat olla liian pieniä mitattavaksi vasta sen jälkeen. Päädyttiin kumminkin tekemään näin, koska samalla mitattiin myös muita hiukkasia toiseen tutkimukseen.

Tutkimuksessa käytetään ajomoodia RMC-C1, jolloin nähdään moottorin päästöjä erilaisissa ajotilanteissa. Toisena mittauksena on tasa-ajot kierrosmäärällä 1400RPM ja 80% kuormalla. Kolmantena vielä kierrokset 1700RPM ja 50% kuorma. Dieselmoottoria oli vastustamassa sähkömoottori, jonka jännite nousi välillä liian korkeaksi. Tämä jännitteen nouseminen aiheutti osaan mittauksista keskeytyksiä.

Mittausten ensimmäisenä työnä on suunnitella toimiva mittausjärjestely. Huomioon täytyy ottaa haaroittamista järkevästi, pakokaasun lämpötila ja paine. Tärkeimpänä huomiona

on laskea sopiva laimennussuhde, jotta letkuihin ei ala tiivistymään vettä. Laskelmien mukaan käytettävä 12:1 laimennus on riittävä tässä tilanteessa. Laimennusta tarkkaillaan mittausten aikana hiilidioksidipitoisuutta seuraamalla. Hiilidioksidipitoisuus mitataan ensin FTIR:ssä (mittauslaite Gasmet DX4000) ennen laimennosta ja toisen kerran Cobaltissa (mittauslaite licor Li-840) laimennoksen jälkeen, jolloin tästä suhteesta voidaan laskea laimennos.

Mittausjärjestelyssä on mukana paljon mittauslaitteita, koska samalla tehdään tutkimusta moottorin hiukkaskokojakaumasta. Muiden mittalaitteiden ei pitäisi vaikuttaa mittausten suoritukseen. Mittauksissa ovat mukana myös Observair ja Micro Aeth MA200, jotka mittaavat mustaa hiiltä optisella mittaamenetelmällä. Näiden laitteiden dataa ei kumminkaan tutkita.

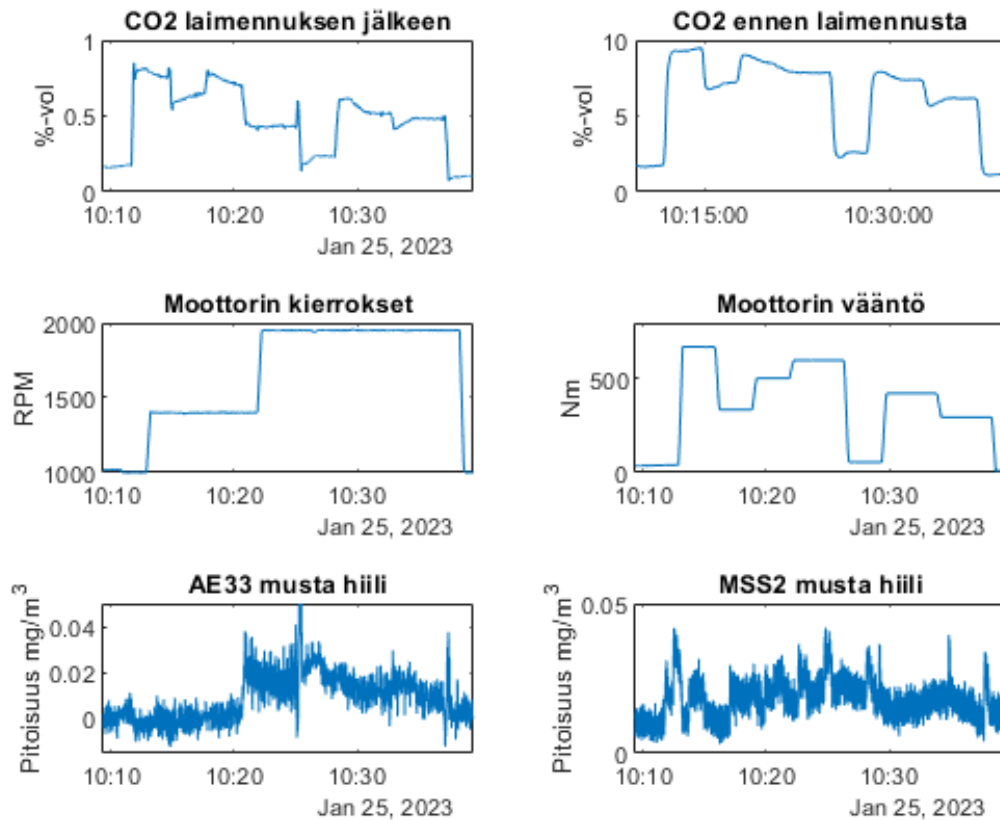


Kuva 3.5. Mittausjärjestely. FTIR ja Cobalt mittaavat hiilidioksidia. RTT on viipymäaika putki. ELPI+ mittaa hiukkaskokojakaumaa. CPC:t mittaavat erikokoisten hiukkasten määrää. MSS2, Micro Aeth, Observair ja etalometri mittaavat mustaa hiiltä.

Pakokaasun matka mittareille (AE33 ja MSS2) on monella tapaa erilainen, joten tämä täytyy ottaa laskennassa huomioon. Mittausjärjestelyn kuvasta 3.5 nähdään, että MSS2:lle pakokaasu tulee suoraan pakoputkesta, kun taas AE33:lle matka on hieman mutkikkaampi. Molemmilla on kumminkin lähes yhtä pitkät näytelinjat ja näitä tarkkaillaan myöhemmin tulosten analyysissä.

4. TULOKSET

Mitatuista datoista käytetään vain RMC-ajosyklejä, koska ne kuvastavat parhaiten oikeaa ajotilannetta. Häviöt putkissa ovat niin pienet, että niitä ei ole huomioitu tuloksissa. Oletuksena on, että mustan hiilen häviöistä suurimpana on diffuusiohäviöt, mutta nämäkin jäivät laskennallisessa tarkasteltuna alle yhden prosentin, joten häviöitä ei huomioida. Kuvaan 4.1 on piirretty päivän ensimmäinen ajosykli.



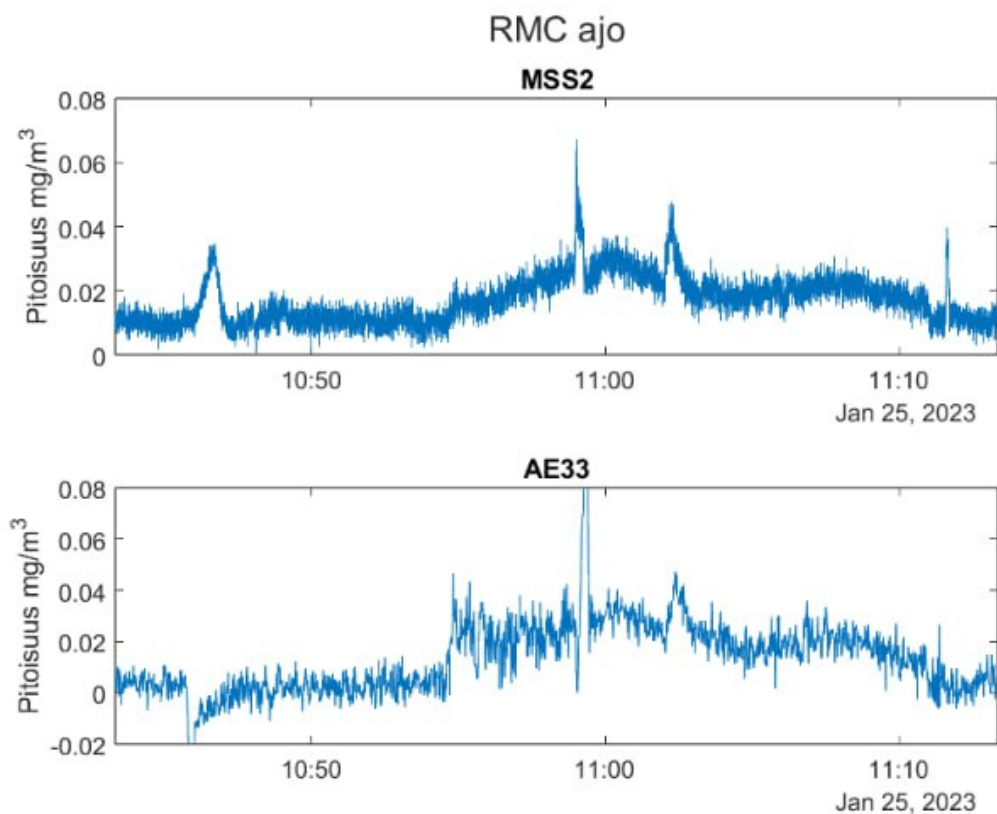
Kuva 4.1. RMC-ajosykli

Kuvassa 4.1 kaksi ylintä kuvaajaa ovat hiilidioksidipitoisuudet ennen ja jälkeen laimennuksen. Toisella rivillä on moottorin kierrokset ja vääntö. Viimeisenä alimpana on tutkimukselle olennaisin mustan hiilen pitoisuus syklin aikana. Kahdesta ylimmästä kuvaajasta voidaan huomata, että ne seuraavat toisiaan melko tarkasti, joka tarkoittaa että laimennussuhde AE33:lle on ollut melko vakio vähän yli 10:1, kun laimennussuhde lasketaan

näiden kahden suhteesta. Tämä hieman muuttuva laimennussuhde on kumminkin laskettu vektoriksi, jotta saadaan tarkat laimennussuhteet jokaiselle hetkelle. Laimennussuhde vektorilla on kerrottu AE33:n ilmoittamia pitoisuuksia, jotta saadaan ennen laimennusta oleva pitoisuus.

Havaintorajat

Olellaisena huomiona AE33 kuvaajasta on alkupätkän mustan hiilen pitoisuus, koska se on mittarin mukaan 0. AE33 alkaa havaitsemaan mustaa hiiltä vasta, kun moottorin kierrokset nousevat huomattavasti. Toisaalta MSS2:n mittausdatasta voitaisiin päätellä, että mustan hiilen pitoisuus ei olisi 0. Pohdittavaksi tuli, että oliko putket vielä ensimmäisellä kierroksella kylmiä, jolloin kuuma musta hiili hakeutuisi kylmiin putkiin. Täytyy piirtää lisää kuvaajia ja tutkia onko niissä sama tilanne.



Kuva 4.2. Toisen RMC-ajosyklin mustan hiilen pitoisuus kuvaajat

Huomataan kuvasta 4.2, että AE33 näyttää edelleen nolaa alussa kunnes moottorin kierrokset nousevat. Tästä kuvasta voidaan kumminkin nähdä tarkemmin kuinka hyvin kuvaajat seuraavat toisiaan kello 10:55 jälkeen, kun pitoisuudet kasvavat. Molemmat laitteet huomaavat nopeat piikit pitoisuuksissa, kun ajosyklissä tapahtuu muutoksia. Kuvaajat ovat suuremmalla pitoisuudella melko yhdenmuotoisia, mutta tällä datamäärällä on hankalaa päästä tutkimaan laitteiden eroja suuremmalla pitoisuudella.

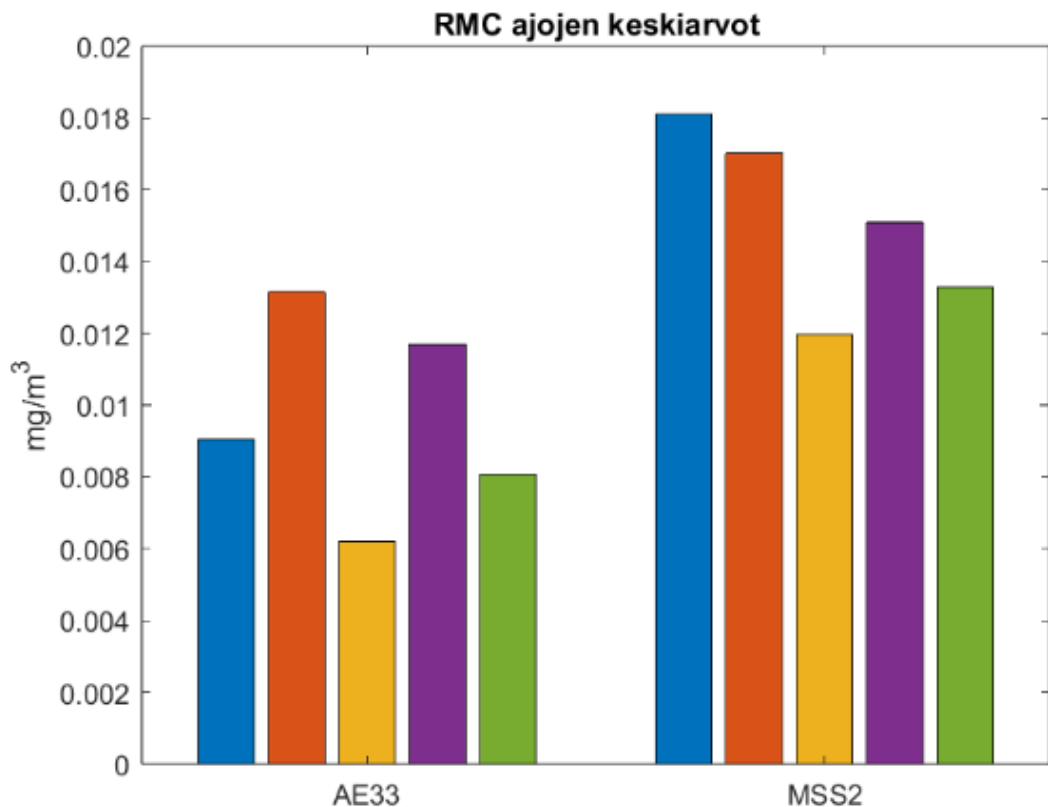
Koska AE33 ei havaitse kuvaajan mukaan noin pieniä pitoisuuksia, lasketaan havaintorajat molemmille laitteille. Havaintorajat voidaan laskea nollamittauksesta, eli ajalta kun moottori ei ole ollut käynnissä ja putkissa on kulkenut vain paineilma. Nollamittausajalta tutkitaan kohinaa, josta saadaan havaintoraja kaavalla

$$LOD = \bar{x} + 3\sigma, \quad (4.1)$$

jossa \bar{x} on kohinan keskiarvo ja σ keskihajonta. Havaintorajoiksi saadaan MSS2:lle 0.004 mg/m³ ja AE33:lle 0.010 mg/m³. AE33:n havaintoraja on siis yli puolet suurempi kuin MSS2:n. Tämä selittää AE33:en kuvaajassa 4.2 olevan nolla-alueen.

RMC ajojen keskiarvot

Piirretään vielä pylväsdiagrammi syklien keskiarvoista, jotta nähdään kuinka paljon vähemmän AE33 havaitsee mustaa hiiltä. Kuvassa 4.3 vasemmalla on esitetty AE33:n keskiarvo musta hiili RMC sykliltä ja oikealla MSS2. Eri väriset pylväät ovat erillisiä toistoja RMC-syklistä.



Kuva 4.3. RMC syklien mustan hiilen pitoisuuden keskiarvoja

Huomataan, että AE33 mittaa jokaisella ajosyklillä huomattavasti pienempiä mustan hiilen pitoisuuksia kuin MSS2. Päivän ensimmäisellä ajosyklillä (sininen pylväs) mittauslait-

teiden ero on selvästi suurin. Tarkkaa syytä näin suureen eroon ei tiedetä, mutta mahdollisesti kaikki putket matkalla AE33:lle eivät ole ehtineet vielä lämmentä kunnolla, vaikka alkuun moottoria lämmiteltiin hetki. Kylmät putket selittäisivät mittauslaitteiden suuren eron, koska kuuma musta hiili hakeutuisi kylmän putken pinnalle, jolloin se ei ikinä päätyisi AE33:lle asti.

Oletuksena olisi tietenkin, että kaikki pylväät olisivat saman korkuisia, koska niissä on ajettu sama sykli. Tässä kumminkin muuttujana on se, että kaksi ensimmäistä sykliä onnistui suunnitellusti, mutta loput kolme olivat virheellisiä syklejä. Kolmessa viimeisessä syklissä moottoria vastustavan sähkömoottorin jännite nousi liian korkeaksi, jolloin moottori meni hetkeksi tyhjäkäynnille. Tämä pienensi siis jälkimmäisten syklien päästöjä. Tällä ei kumminkaan ole merkitystä mittauslaittevertailussa.

Kuvasta 4.3 voidaan myös huomata, että kun pitoisuudet ovat olleet suurempia, niin mittauslaitteiden erot ovat suhteessa pienempiä, kuin pienemmillä pitoisuuksilla. Tähän syytä voidaan pitää laitteiden havaintorajoja, jolloin pienemmillä pitoisuuksilla mittauslaitteiden erot kasvavat. Mustan hiilen pitoisuuksia voidaan vielä vertailla tienlaidasta mitattuihin arvoihin. Ilmatieteenlaitos on mitannut Helsingissä 9.4.2023 tienlaidalta musta hiili pitoisuuksia väliltä 0.0002-0.0016 mg/m³ [17]. Musta hiili päästöt suoraan pakoputkesta ovat siis noin 10 kertaa suuremmat, kuin tienlaidassa.

Tutkimuksesta käy ilmi, että pienille pitoisuuksille MSS2 on huomattavasti parempi mittauslaite. Toinen hyvä puoli MSS2:ssa on se, että sillä on oma laimennusjärjestelmä, jolloin se voidaan kiinnittää helpommin myös liikkuvaan kohteeseen kuten autoon. Oma laimennusjärjestelmä helpottaa myös laskennallista puolta, koska ei tarvitse yhdistellä dataa monelta laitteelta. AE33 on tarkoitettu mittauksiin, joissa itse laite voidaan pitää säältä suojassa, kun taas MSS2 soveltuu myös ulkokäyttöön. Jatkossa olisi hyödyllistä vertailla laitteita suuremmilla pitoisuuksilla, kuten näytteestä ennen jälkikäsitteilyä.

5. YHTEENVETO

Tässä kandidaatintyössä pyrittiin kertomaan dieselmootorin mustan hiilen päästöistä ja niiden mittaamisesta. Mustan hiilen päästöt on otettava vakavasti niiden negatiivisten vaikutusten takia. Tekniikka kehittyi kokoajan ja näin ollen moottoreidenkin päästöihin ollaan pystytty vaikuttamaan positiivisesti. Moottoreiden hyötysuhde kasvaa ja jälkikäsitteilykin on saatu jo erittäin hyvälle tasolle.

Mittausten ongelmista huolimatta kerätty data on käyttökelpoista laitteiden vertailuun. Tulokset ovat johdonmukaisia teorian kanssa, joten voidaan pitää tutkimusta onnistuneena. Kerätystä datasta voisi tutkia vielä erikseen tasa-ajoja, jolloin nähtäisiin miten hyvin moottori pystyy pitämään palamisen tasaisena. Tämä nähtäisiin mustan hiilen päästöjen tasaisuutena tasa-ajon aikana.

Mittauslaitteiden vertailusta voidaan päätellä, että fotoakustinen menetelmä on huomattavasti parempi mitattaessa pieniä pitoisuuksia. MSS2:lla oli etuna myös oma laimennusjärjestelmä, joka helpottaa laitteen käyttöä ja datan käsittelyä. Jatkon kannalta olisi mielenkiintoista tehdä samanlainen tutkimus, mutta näytettä otettaisiin ennen jälkikäsitteilyä. Tällaisella mittausjärjestelmällä pystyttäisiin vertailemaan laitteiden eroja myös suuremmilla pitoisuuksilla. Samalla pystyttäisiin tarkkailemaan hiukkassuodattimen tehokkuutta.

Voidaan huomata myös, että modernin polttomoottorin mustan hiilen päästöt ovat erittäin pieniä. Ajoilanteen muuttuessa syntyy mustan hiilen päästöissä piikkejä, niin kuin oletettiin. Tästä voidaan päätellä, että jokainen pystyy vähentämään mustan hiilen päästöjä yksinkertaisesti minimoimalla ajoilanteiden muutoksia. Tasaisessa ajossa mustan hiilen päästöt ovat pieniä, joten voidaan olettaa hiukkassuodattimen olevan tehokas apu päästöjen vähentämiseen.

LÄHTEET

- [1] *Black carbon*. Climate & clean air coalition. URL: <https://www.ccacoalition.org/en/slcps/black-carbon>.
- [2] AGU. *Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment*. URL: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jgrd.50171>.
- [3] Costa, D. Reducing emissions, improving human health and taking action on climate change. *EPA* (2011). URL: https://www.epa.gov/sites/default/files/2013-12/documents/black-carbon-fact-sheet_0.pdf.
- [4] Ramanathan, V. and Carmichael, G. Global and regional climate changes due to black carbon. *Nature Geoscience* (2008). URL: <https://www.nature.com/articles/ngeo156>.
- [5] Motos, G. *Cloud Droplet Activation Properties and Scavenged Fraction of Black Carbon in Liquid-Phase Clouds at the High-Alpine Research Station*. Atmospheric chemistry and physics, 2019. URL: <https://www.proquest.com/docview/2196516754?parentSessionId=iw9MIG7G8DPpH192FGhRph1fY4491IiKF5VPvu651%2F8%3D&pq-origsite=primo&accountid=14242>.
- [6] Wikipedia. *Black Carbon*. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Black_carbon.
- [7] Farber. *Four stroke engine vector illustration*. Kuvan tunniste 593821253. Arkistovalokuva. Shutterstock. URL: <https://www.shutterstock.com/fi/image-vector/four-stroke-engine-vector-illustration-593821253>.
- [8] Wikipedia. *Dieselmoottori*. URL: <https://fi.wikipedia.org/wiki/Dieselmoottori>.
- [9] Andrea Strzelec & Kasab, J. *Automotive Emissions Regulations and Exhaust Aftertreatment Systems*. SAE International, 2020.
- [10] Perkins. *Emissions technology*. URL: https://www.perkins.com/en_GB/products/emissions-technology/emissions-technology/diesel-oxidation-catalyst.html.
- [11] forum, D. technology. *Selective Catalytic Reduction (SCR)*. URL: <https://dieselforum.org/selective-catalytic-reduction-scr>.
- [12] Palma, V., Ciambelli, P. ja Meloni, E. Optimising the Catalyst Load for Microwave Susceptible Catalysed DPF. Vol. 29. Tammikuu 2012, s. 637–642. ISBN: 978-88-95608-20-4. DOI: 10.3303/CET1229107.
- [13] Scientific, M. *AE33*. URL: <https://mageesci.com/mproducts/magee-scientific-aethalometer/>.

- [14] *Aethalometer@Model AE33 User Manual*. Version 1.6. 2021.
- [15] ScienceDirect. *Photoacoustic Spectroscopy*. URL:<https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/photoacoustic-spectroscopy>.
- [16] *AVL Micro Soot Sensor 2 497 - product guide*. 2021.
- [17] Ilmatieteenlaitos. *Musta hiili Helsinki Kumpula*. URL:<https://fmiodata-convert-api-prod.out.ocp.fmi.fi/preview/fe7cff1d-8d45-4160-a3c4-99c84b19cd87/?locale=en>.