

Petteri Marjanen

**AJOTILANTEIDEN VAIKUTUKSIA
MAAKAASUKÄYTTÖISEN
TYÖKONEMOOTTORIN
IKÄÄNTYNEEN AEROSOLIN JA
MUSTAN HIILEN PÄÄSTÖIHIN**

Diplomityö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Tarkastajat: Riikka Lahtinen, Topi Rönkkö ja Niina Kuittinen
Helmikuu 2023

TIIVISTELMÄ

Petteri Marjanen: Ajotilanteiden vaikutuksia maakaasukäyttöisen työkonemoottorin ikääntyneen aerosolin ja mustan hiilen päästöihin
Diplomityö
Tampereen yliopisto
Ympäristö- ja energiatekniikan DI-ohjelma
Helmikuu 2023

Liikkuvat työkoneet tuottavat ihmisten terveyteen ja ilmastoon vaikuttavia pakokaasupäästöjä kuten hiilidioksidia, hiilimonoksidia, typen oksideja, palamattomia hiilivetyjä ja pienhiukkasia. Pienhiukkaset voivat aiheuttaa ihmisille ennenaikaisia kuolemia sekä verenkiertoon, hengitysteihin ja keuhkoihin liittyviä sairauksia, ja ne voivat jäähdyttää tai lämmittää ilmastoa. Musta hiili on hiilestä koostuvaa ainetta, joka absorboi vahvasti näkyvää valoa ja voi siten aiheuttaa ilmaston lämpenemistä. Monet työkoneista käyttävät polttoaineena raakaöljystä jalostettua nestemäistä dieselpolttoainetta, mutta hiilineutraaliustavoitteet lisäävät sähköisten ja vaihtoehtoisia polttoaineita hyödyntävien moottoreiden määrää. Näiden muutosten vaikutuksia kaikkiin pakokaasupäästöihin tutkitaan.

Tässä työssä mitattiin hiukkaspäästöjä maakaasumoottorista. Tutkimusmoottorin suunnittelun tavoitteena oli ollut saada dieselmoottorista kaasumoottori mahdollisimman vähillä muutoksilla. Moottori käytti polttoaineenaan paineistettua maakaasua, joka sytytettiin sytytystulpilla. Se toimi stoikiometrisellä ilman ja polttoaineen seossuhteella ja pakokaasun jälkikäsitteilyjärjestelmänä toimi kolmitiekatalysaattori. Pakokaasun ikääntymistä ilmakehässä simuloitiin hapettavassa läpivirtausreaktorissa. Työssä mitattiin hiukkasmassaspektrometrillä ja mustan hiilen analyysointilaiteilla kuinka paljon ikääntynyttä hiukkasmassaa voi syntyä erilaisissa ajotilanteissa ja minkälainen on hiukkasten kemiallinen koostumus.

Tasaista ajoa sisältävässä syklistä (NRSC-sykli) päästöjen määrä, kemiallinen koostumus ja sen perusteella myös hiukkasten lähteiden osuudet vaihtelivat suuresti, kun moottoria ajettiin erilaisilla vääntömomenteilla ja nopeuksilla. Epäpuhtainta palaminen oli matalan kuorman ajomoodissa ja täydellisintä keskinopeuden ja keskikuorman ajomoodissa. Mustan hiilen osuus hiukkasmassasta oli ajomoodista riippuen välillä 0–91 %, mikä on huomattavasti enemmän kuin aiemmin julkaistuissa tutkimustuloksissa maakaasumoottoreilla. Kuumakäynnistyksessä nopeasti muuttuvaa ajoa sisältävässä ajosyklissä (NRTC-sykli) palamisilmasta peräisin olevat nitraatti (NO_3^-) ja ammonium (NH_4^+) hallitsivat hiukkasten koostumusta. Kylmäkäynnistyksessä kasvatti NRTC-syklin alun orgaanisen aineen ja mustan hiilen päästöjä, mutta toisaalta sen aikana havaittiin hyvin vähän tai ei ollenkaan ammoniumnitraatin muodostumista.

Mustaa hiiltä syntyi tasaisessa ajossa NRSC-syklin aikana 1,8 mg/kWh, mikä oli vähemmän kuin muuttuvassa ajossa NRTC-syklin aikana 3,2 mg/kWh. Mustan hiilen päästöt tutkimusmoottorista muuttuvassa ajossa olivat lähellä samankaltaisen dieselmoottorin päästöjä. Tulosten perusteella tässä prototyypimoottorissa on vielä kehitettävää, jotta voiteluöljyn joutumista palamiseen, todennäköisesti männän tiivisterenkaiden ohi, voitaisiin ehkäistä. Vaihtoehtoisesti musta hiili voitaisiin suodattaa pois hiukkassuodattimella, mutta moottori saattaisi edelleen olla sekundäärin ammoniumnitraatin lähde, jota voi muodostua kaasumaisista lähtöaineista kolmitiekatalysaattorin jälkeen ja ilmakehässä kuten tässä työssä käytetyssä läpivirtausreaktorissa muodostui. Tulosten perusteella moottorin stabiilimpi ajaminen vähentää ikääntynyttä hiukkasmassaa ja mustaa hiiltä muuttuvaan ajamiseen verrattuna, mikä kannustaa esimerkiksi erilaisten hybridiratkaisujen kehittämiseen.

Avainsanat: kaasumoottori, maakaasu, pakokaasupäästöt, hiukkaset, musta hiili, massaspektrometria

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

ABSTRACT

Petteri Marjanen: Effects of driving conditions on aged aerosol and black carbon emissions from a non-road natural gas engine

Master's thesis

Tampere University

Master's Degree Programme in Environmental and Energy Engineering

February 2023

Non-road mobile machinery produces exhaust emissions that affect human health and the climate. These emissions include carbon dioxide, carbon monoxide, nitrogen oxides, unburned hydrocarbons, and particulate emissions. Exposure to particles can cause premature deaths, cardiovascular and respiratory diseases and particles can have a cooling or warming effect on the climate. Black carbon is carbonaceous material that can cause warming of the climate by strongly absorbing visible light. Non-road mobile machines commonly use liquid diesel as fuel, but goals to achieve carbon neutrality are increasing the number of engines that are powered by electricity or alternative fuels. The effect of these changes on all the exhaust emissions are being studied.

In this work, we measured particulate emissions from a natural gas engine. The idea behind the research engine's design was to take a diesel engine and transform it into a gas engine with as few changes as possible. The engine used spark plugs to ignite compressed natural gas. It operated with a stoichiometric air-to-fuel ratio and had a three-way catalyst exhaust after treatment system. Atmospheric aging of the exhaust was simulated in an oxidation flow reactor. The amount and chemical composition of aged aerosol emissions were measured in steady and transient driving cycles as well as during motoring with a soot-particle aerosol mass spectrometer and an aethalometer.

In a steady driving cycle (NRSC), the aged aerosol mass emission rate changed and based on the chemical composition the contributions of various sources changed as well in the different driving modes. Combustion was least efficient in low load driving modes and most efficient during the medium speed and medium load driving mode. The fraction of black carbon varied between 0–91 % which is significantly higher than the fractions reported in the literature for natural gas engines. In a hot start transient cycle (NRTC) nitrate (NO_3^-) and ammonium (NH_4^+) originated from the combustion air dominated the chemical composition of submicrometer particles. Cold start increased the organic and black carbon emissions in the start of the transient cycle, but ammonium nitrate formation was hindered.

Less black carbon was emitted during the steady driving cycle than during the transient driving cycle 1.8 and 3.2 mg/kWh, respectively. The black carbon emission factor from this research engine during transient driving was close to a similar diesel engine. Based on the results this prototype engine should be developed further so that lubrication oil infiltration into the combustion past the piston rings could be prevented. Black carbon could be filtered with a particle filter, but the engine could still be a source of secondary ammonium nitrate which forms from gaseous precursors after a three-way catalyst and in the atmosphere as was formed in this study. The results encourage development of hybrid solutions since the stable operation reduce aged particle and black carbon mass emissions compared to transient operation.

Keywords: gas engine, natural gas, exhaust emissions, particle, black carbon, mass spectrometry

The originality of this thesis has been checked using the Turnitin OriginalityCheck service.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen yliopiston fysiikan laitoksen aerosolifysiikan laboratorion Aerosolipäästöt ja ilmanlaatu -ryhmässä. Työ on tehty osana Black Carbon Footprint -hanketta (530/31/2019 ja 528/31/2019), jota rahoitti Business Finland ja projektiin osallistuvat yritykset. Kiitos kuuluu myös Suomen Akatemian lippulaivarahoitukselle (337551 ja 337552) sekä Suomen Akatemian projektin Effi rahoitukselle (322120), jotka ovat rahoittaneet mittauksiin liittyvien ihmisten töitä. Kiitos myös Kansaneläkelaitokselle opintojeni tukemisesta. Diplomityössä esitellään tuloksia mittauskampanjasta, johon osallistuivat Tampereen yliopiston rinnalla VTT, AGCO Power ja Ilmatieteen laitos.

Riikka Lahtinen Kemia ja uudet materiaalit -ryhmästä antoi kehittävää ohjausta, rohkaisevaa kannustusta ja tarkasti työni. Kiitän häntä kuten joitakin vuosia sitten kiitin kandidaatintyössäni. Kiitän Niina Kuittista ohjauksesta ja työn tarkastamisesta. Niina on ollut ensimmäisistä aerosolimittauksistani lähtien opettamassa minulle kaikkia askelia mittauksesta tieteelliseen julkaisuun asti, vakaalla ja asiantuntevalla otteella. Suuri kiitos Topi Rönkölle työn mahdollistamisesta ja tarkastamisesta. Kiitos myös kaikille, jotka osallistuivat mittauksiin, joiden kanssa olen saanut keskustella tuloksista ja erityisesti Sanna Saarikoskelle Ilmatieteen laitokselta, joka esikäsitteli tässä työssä esiteltyä massaspektrometridataa. Kiitos isälleni työn oikolukemisesta. Vielä kiitos vaimolleni Maria Marjaselle ja lapsillemme, joiden elämän parantaminen antaa motivaatiota kaikkeen.

Kun kiinteitä tai nestemäisiä hiukkasia esiintyy kaasun kannattelemana, tätä kutsutaan aerosoliksi.

Tampereella 14.2.2023,

Petteri Marjanen

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. PALAMINEN JA PAKOKAASUPÄÄSTÖJEN LÄHTEITÄ KAASUMOOTTORISSA	4
2.1 Kaasumoottorin toimintaperiaate.....	4
2.2 Maakaasun palaminen	6
2.3 Voiteluöljyn palaminen ja pyrolyysi.....	8
2.4 Palamisilmasta typen oksideja	12
3. PAKOKAASUN HIUKKASTEN MUODOSTUMINEN JA IKÄÄNTYMINEN ILMAKEHÄSSÄ.....	14
3.1 Pakokaasun hiukkasten muodostuminen	14
3.2 Kolmitiekatalysaattorin vaikutus pakokaasun yhdisteisiin	15
3.3 Aerosolin ikääntyminen ilmakehässä	16
3.4 Tutkimuksia kaasumoottoreiden ikääntyneistä hiukkaspäästöistä	18
4. MATERIAALIT JA MENETELMÄT	20
4.1 Moottori, polttoaine ja voiteluöljy	20
4.2 Ajo-olosuhteet ja päästökertoimien laskenta	20
4.3 Näytteenotto ja laimennus.....	23
4.4 Aerosolin ikääntyminen hapettavassa läpivirtausreaktorissa	25
4.5 Tutkittavat ominaisuudet ja mittalaitteet.....	28
5. TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU.....	31
5.1 Ikääntynyt aerosoli	31
5.2 Musta hiili.....	38
6. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET	41
7. LÄHTEET	43
LIITE A: SP-AMSIN TULOKSIA TAULUKOINA	48
LIITE B: MASSASPEKTRIT	52
LIITE C: MUSTAN HIILEN AIKASARJAT	56
LIITE D: HAPETTAVAN LÄPIVIRTAUSREAKTORIN TARKKAILUA KYLMÄN JA KUUMAN NRTC-SYKLIN AIKANA	57

LYHENTEET JA MERKINNÄT

AE33	Mustaa hiiltä optisesti mittaava analysaattori, etalometri (malli AE33). Englanniksi Aethalometer.
NRMM	Liikkuvat työkoneet. Englanniksi non-road mobile machinery.
NRSC	Non-road steady cycle, liikkuville työkoneille suunniteltu tasaisia ajo- moodeja sisältävä testisykli.
NRTC	Non-road transient cycle, liikkuville työkoneille suunniteltu muuttu- vaa ajoa sisältävä testisykli.
PM ₁	Aerodynaamiselta halkaisijaltaan alle yhden mikrometrin kokoisten hiukkasten massa.
ppt	Yksikkö, joka kuvaa konsentraatiota. Englanniksi parts per trillion. Tässä tekstissä 1 ppt tarkoittaa, että jos otetaan 10 ¹² moolia kaasu- molekyylejä, siitä 1 mooli on kyseistä yhdistettä.
SP-AMS	Nokihukkasaerosolimassaspektrometri. Englanniksi Soot Particle Aerosol Mass Spectrometer.

1. JOHDANTO

Liikkuvat työkoneet (NRMM, engl. non-road mobile machinery) tarkoittaa kaivoskoneita ja murskaimia, metsäkoneita, nosto- ja siirtolaitteita, kiinteistöhuollon ja rakennustyömaiden koneita, satamapalvelu- ja maatalouskoneita [1]. Liikkuvat työkoneet tuottavat merkittäviä päästöjä [2]. Liikkuvien työkoneiden pakokaasupäästöt voivat sisältää kasvihuonekaasuja, kuten hiilidioksidi ja metaani, sekä lähipäästöjä kuten hiilimonoksidi, typen oksidit, palamattomat hiilivedyt ja pienhiukkaset [3]. Lähipäästöjä on vähennetty asteittain tiukennettävien päästörajojen takia polttomoottorien palamisprosessia optimoimalla ja edistyneillä pakokaasun jälkikäsitelyjärjestelmillä [4]. Tavoitteet tehdä liikenteestä hiilineutraalia ja fossiilitonta lisäävät sähköisten ja vaihtoehtoisia polttoaineita käyttävien moottorien määrää [5,6]. Liikkuvien työkoneiden sähköistyminen on kasvava trendi, joskin vuonna 2021 suuri osa sähköisistä liikkuvista työkoneista oli vielä tutkimus- ja kehitysvaiheessa [7]. Kaasumaisten polttoaineiden hyödyntäminen on vaihtoehtona sähköistämisen ja uusiutuvien tai synteettisesti tuotettujen nestemäisten polttoaineiden rinnalla. Dieselmootoreita voidaan muuntaa käymään kaasulla lisäämällä imusarjaan suutin kaasulle ja vaihtamalla sylinterissä olevan dieselsuuttimen tilalle sytytystulppa tai vaihtoehtoisesti käyttämällä dieseliä pilottipolttoaineena, jolloin sytytys tapahtuu ruiskuttamalla pieni määrä dieseliä palokammioon [8,9].

Maakaasun käyttäminen nestemäisen dieselin sijaan voi vähentää moottorin hiilidioksidipäästöjä, koska maakaasu koostuu pienemmistä hiilivetymolekyyleistä, joilla on korkeampi H/C-suhde, mikä tarkoittaa, että täydellisessä palamisessa vedeksi hapettuvaa vetyä on enemmän suhteessa hiilidioksidiksi hapettuvaan hiileen. Toisaalta tämä vaikutus voi kumoutua, kun maakaasu koostuu pääosin metaanista (CH₄), joka on hiilidioksidia lyhytikäisempi mutta voimakkaampi kasvihuonekaasu, ja jota voi vuotaa tuotannossa tai epätäydellisen palamisen seurauksena ilmakehään [10]. Polttoaineen elinkaaren aikana muodostuneita hiilidioksidipäästöjä voidaan vähentää tuottamalla enimmäkseen metaanista koostuvaa kaasua uusiutuvasti biomassaa kaasuttamalla ja puhdistamalla tai synteettisesti power-to-gas menetelmillä, joissa metaania tuotetaan uusiutuvalla energialla veden elektrolyysillä tuotetusta vedystä ja esimerkiksi savukaasusta siepatusta hiilidioksidista [11]. Biokaasun paikallinen tuotanto voisi mahdollistaa energiaomavaraisuutta maatalousyrittäjille [12]. Lähipäästöt voidaan saattaa erilaisilla pakokaasun jälkikäsitelyjärjestelmillä dieselmoottorilla ja maakaasumoottorilla samankaltaiselle tasolle [13].

Kaasumootorilla tosin jälkikäsitteilyjärjestelmänä suhteellisen yksinkertainen kolmitiekatalyysaattori poistaa tehokkaasti typen oksideja, hiilimonoksidia, palamattomia hiilivetyjä ja hiukkasmassaa [14]. Pienhiukkasten lukumäärä toisaalta voi kaasumootoristakin olla ongelma ilman hiukkasten suodatusta [15]. Joidenkin tutkimusten mukaan mustan hiilen päästöt ovat olleet kaasumootoreista vähäisempiä kuin dieselmootoreista laivoissa [16] ja busseissa [17].

Kun kiinteitä tai nestemäisiä hiukkasia esiintyy kaasun kannattelemana, tätä kutsutaan aerosoliksi [18]. Pienhiukkaset voivat vaikuttaa ihmisten terveyteen aiheuttamalla ennenaikaisia kuolemia sekä verenkiertoon, hengitysteihin ja keuhkoihin liittyviä sairauksia [19]. Hiukkasilla on myös vaikutuksia ilmastoon, koska ne voivat absorboida tai heijastaa auringon säteilyä ja osallistua pilvien muodostumiseen [20]. Polttomootorin pakokaasun hiukkaset voivat olla peräisin polttoaineesta, voiteluöljystä, palamiseen syötetystä ilmasta tai moottorin osien kulumisesta [21]. Kun päästöaerosoli pääsee pakoputkesta ilmakehään, se laimenee ja jäähtyy nopeasti, jolloin hiukkasten pinnalle voi tiivistyä pakokaasun sisältämiä puolihaihtuvia yhdisteitä, voi syntyä uusia hiukkasia ja toisaalta osa hiukkasista voi myös haihtua pois [22,23]. Hapettuessaan kaasumaiset yhdisteet voivat muuttua helpommin tiivistyviksi yhdisteiksi ja tiivistyä hiukkasten pinnoille, jolloin hiukkasten massa kasvaa ja kokojakauma voi muuttua [24]. Ikääntynyttä aerosolia tutkitaan tässä diplomityössä hapettavan läpivirtausreaktorin avulla, jossa aerosoli altistetaan erityäin suurelle määrälle hapettimia. Tämä saa aikaan nopeita hapetusreaktioita ja tulosten avulla voidaan arvioida kuinka paljon pakokaasun yhdisteet voivat enintään tuottaa hiukkasmassaa tuntien ja päivien kuluessa päästöstä [25].

Hiukkasten kemiallinen koostumus vaikuttaa niiden ilmasto- ja terveysvaikutuksiin. Esimerkiksi musta hiili on hiilestä koostuvaa ainetta, joka syntyy hiiltä sisältävien polttoainoiden epätäydellisessä palamisessa, absorboi vahvasti näkyvää valoa, säilyttää rakenteensa hyvin korkeissa lämpötiloissa, on liukenematonta veteen ja koostuu pienten hiilipallojen ketjumaisista yhteenliittymistä [26]. Musta hiili erottuu muista aerosolihiuksista vahvan absorptiokykynsä ansiosta ja ilmastoon vaikuttavien tekijöiden joukossa sillä on arvioitu olevan toiseksi vahvin positiivinen säteilypakote hiilidioksidin jälkeen [26]. Positiivinen säteilypakote tarkoittaa tässä tapauksessa, että mustan hiilen absorptiokyvyn ansiosta maapallolle voi jäädä auringon säteilemää energiaa enemmän kuin sitä jäisi tasapainotilassa [27]. Mustan hiilen vaikutusta tasapainottaa ja mahdollisesti kumoaa polttomootorien aerosolihiuksien sisältämät muut yhdisteet, kuten orgaaninen aine, nitraattiaerosolit ja sulfaattiaerosolit, joilla on negatiivinen säteilypakote [20,26]. Hiukkas-

ten kemiallinen koostumus on olennainen tieto, kun halutaan arvioida päästöjen vaikutusta ilmastoon ja koostumuksen avulla voidaan myös tehdä johtopäätöksiä hiukkasten lähteistä [28].

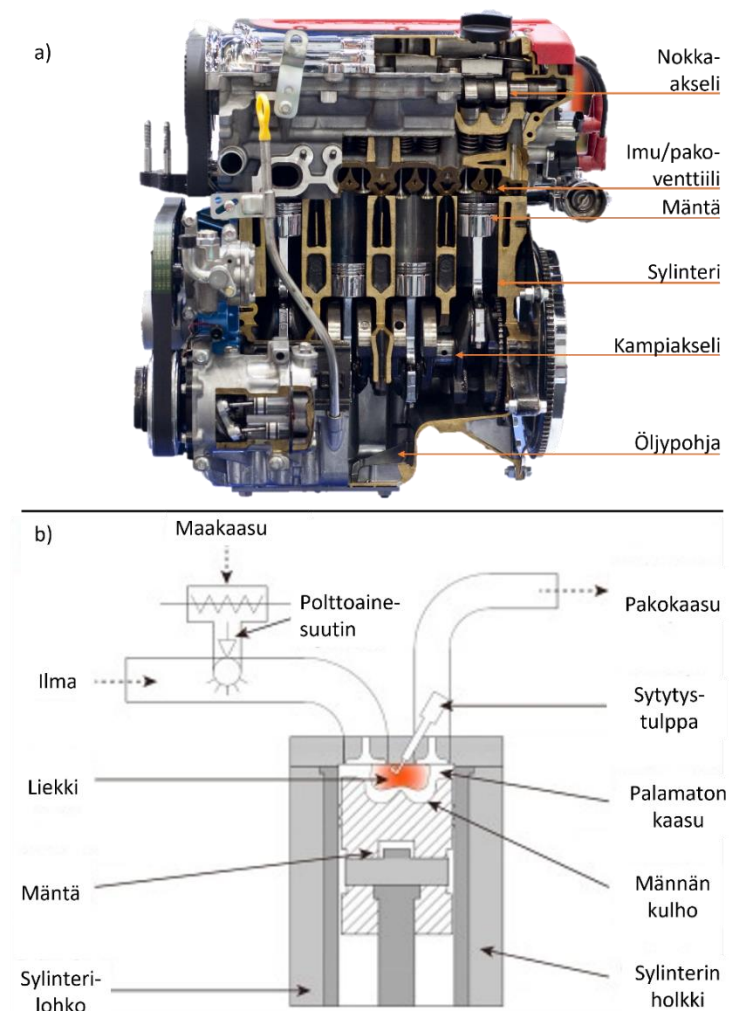
Tässä diplomityössä tutkimuskysymyksinä on kuinka paljon yksi stoikiometrisellä seosuhteella toimiva maakaasumoottori voi tuottaa ikääntynyttä hiukkasmassaa erilaisissa ajotilanteissa ja mikä on näiden hiukkasten kemiallinen koostumus. Erilaisilla ajotilanteilla tarkoitetaan tasaista ajoa erilaisilla kuormilla ja nopeuksilla, nopeasti muuttuvaa transienttiajoa, kylmä- ja kuumakäynnistyksiä sekä moottorijarrutustilanteita. Ikääntyneen hiukkasmassan kemiallista koostumusta mitataan nokihiuukkasaerosolimassaspektrometrillä (SP-AMS) ja mustaa hiiltä etalometrillä (AE33). Ajotilanteiden mukaan vaihtelevan hiukkasten kemiallisen koostumuksen avulla haetaan vastauksia kysymyksiin mistä hiukkaset ovat peräisin ja kuinka hiukaspäästöjä voitaisiin vähentää. Työssä myös selvitetään, kuinka tämän kaasumoottorin mustan hiilen päästö vertautuu samankaltaisen dieselillä käyvän traktorin mustan hiilen päästöihin. Koska tutkimuksissa käytetty moottori oli prototyyppi, työn tulokset eivät välttämättä yleisty kaikkiin maakaasulla käyviin moottoreihin.

Luvussa 2 käydään ensin läpi kaasumoottorin toimintaperiaatteita, sinne syötettävien aineiden koostumusta ja niille moottorissa tapahtuvia reaktioita. Luvussa 3 kerrotaan hiukkasten synnystä, muuntumisesta kolmitiekatalysaattorissa, aerosolin muuntumisesta ilmakehässä ja aiemmista tutkimustuloksista koskien kaasumoottorin ikääntyneitä hiukaspäästöjä. Luvussa 4 käydään läpi tämän työn tutkimuksessa käytetyt laitteet ja menetelmät, jonka jälkeen luvussa 5 esitellään tutkimuksen tulokset. Lopulta luvussa 6 vedetään tärkeimmät tulokset yhteen ja pohditaan vastauksia tutkimuskysymyksiin.

2. PALAMINEN JA PAKOKAASUPÄÄSTÖJEN LÄHTEITÄ KAASUMOOTTORISSA

2.1 Kaasumoottorin toimintaperiaate

Polttomoottorissa muunnetaan polttoaineeseen sitoutunutta kemiallista energiaa mekaaniseksi työksi. Kuvassa 1a on läpileikattu polttomoottori, josta on nimetty tärkeitä osia. Polttoaineen palaminen ja palokaasun laajeneminen työntää sylinterissä olevaa mäntää. Mäntän liike pyörittää kampiakselia. Kampiakselista voidaan siirtää voimaa esimerkiksi ajoneuvon renkasiin ja se on myös yhteydessä useampaan mäntään sekä nokka-akselissa kiinni oleviin imu- ja pakoventtiileihin saaden ne liikkumaan halutussa järjestyksessä. [4]



Kuva 1. a) Poikkileikkaus eräästä polttomoottorista, muokattu arkistovalokuvasta [29].

b) Piirroskuva kipinäsytytteisen maakaasumoottorin sylinteristä, muokattu lähteestä [30].

Moottorin liikkuvia osia voidellaan voiteluöljyllä, joka tyypillisesti valuu tärkeiden osien läpi moottorin pohjalla olevaan öljypohjaan, josta sitä kierrätetään suodattimen ja pumppun avulla [4]. Polttomoottorit voidaan jaotella kipinän avulla sytytettäviin ottomoottoreihin ja puristuksen avulla syttyviin dieselmoottoreihin [4]. Dieselmoottoreita voidaan muuntaa käymään kaasulla lisäämällä imusarjaan suutin kaasulle ja vaihtamalla sylinterissä olevan dieselsuuttimen tilalle sytytystulppa tai käyttämällä pientä määrää dieseliä pilottipolttoaineena [8,9]. Kuvassa 1b on piirroskuva kipinäsytytteisen kaasumoottorin yhdestä sylinteristä.

Kun kaasumainen polttoaine syötetään imupuolen putkeen tai imusarjaan, kuten kuvassa 1b, se ehtii sekoittua palamisilman kanssa ennen sylinteriä ja syttymistä. Tällaista seosta kutsutaan esisekoittuneeksi. Nelitahtimoottorin sylinterissä tapahtuu neljä vaihetta. Ensin mäntä vetäytyy ja esisekoittunut ilman ja polttoaineen seos täyttää sylinterin koko tilavuuden vakioaineessa. Toisessa vaiheessa imuventtiili sulkeutuu ja mäntä puristaa seosta, jolloin sen tilavuus pienenee ja paine sekä lämpötila kasvavat. Kolmannessa vaiheessa tapahtuu sytytys, jossa seokseen tuodaan lämpöenergiaa vakioaineessa ja seoksen syttyessä sylinterin paine kasvaa äkillisesti. Tämän seurauksena räjähdysmäisesti palava ja laajeneva kaasuseos työntää mäntää pois tieltään, jolloin paine laskee ja tilavuus kasvaa. Neljännessä vaiheessa pakoventtiili aukeaa, jolloin pakosarjan ja sylinterin paine-ero sekä mäntä työntävät palamisesta jäljelle jääneet pakokaasut ulos sylinteristä. [4] Moottorin teho kertoo kuinka paljon työtä moottori voi tehdä aikayksikköä kohti. Moottorin teho voidaan laskea kampiakselin pyörimisnopeuden ja kampiakselia kiertävän voiman eli vääntömomentin tulona yhtälöllä (1) [4].

$$\text{Teho [kW]} = \text{Vääntömomentti [Nm]} \times \text{Pyörimisnopeus [min}^{-1}\text{]} \times \frac{2\pi}{60 \times 1000} \quad (1)$$

Yhtälön (1) mukaan moottorin teho lisääntyy, kun pyörimisnopeus pidetään vakiona ja vääntömomenttia lisätään. Suurempi teho tarkoittaa suurempaa energiamäärää. Koska polttomoottori saa energiansa polttoaineeseen sitoutuneesta energiasta ja ilman ja polttoaineen suhde pidetään vakiona, sylinterin vääntömomentin nostaminen tarkoittaa, että sylinteriin syötetään suurempi määrä polttoaineen ja ilman seosta. Kun energiaa vapautuu enemmän, mutta jäähdytystä ei tehosteta, se tarkoittaa myös korkeampaa sylinterin lämpötilaa ja painetta, mikä voi vaikuttaa sylinterissä ja pakoputkessa tapahtuvien reaktioiden kinetiikkaan sekä päästöjen muodostumiseen. Pyörimisnopeuden kasvaessa sylinteri täyttyy ja tyhjenee nopeammin eli viipymäaika sylinterin sisällä pienenee ja pakokaasun massavirta kasvaa.

Polttoaineen ja ilman seos voidaan sytyttää sytytystulpalla, joka tuottaa kipinän kahden elektrodin välisen korkean jännitteen purkautuessa [4]. Sytytystä tarvitaan, koska palamiseksi kutsutut hiilivetyjen ja hapen väliset reaktiot tarvitsevat aktivointienergiaa päästökseen lähtöaineista reaktiotuotteiksi [31]. Kun energiaa on tarpeeksi reaktioiden aktivoimiseen, polttoaineen hiilivedyt reagoivat nopeasti hapen kanssa eksotermisesti eli tuottaen lämpöä. Tuotettu lämpö antaa energiaa räjähdysmäisesti eteneviin ketjureaktioihin [32]. Alueilla missä happea ei ole tarpeeksi saatavilla mutta on korkea lämpötila, voi tapahtua pyrolyyttisiä reaktioita [21]. Pyrolyysi on laaja termi, joka sisältää monimuotoisia kemiallisia reaktioita. Kun korkeassa lämpötilassa on hapettomat olosuhteet hiilivedyistä voi esimerkiksi irrota vetyä, jolloin molekyyleistä tulee tyydyttymättömpiä, tai ketjuista voi irrota osia [21]. Hiilivedyt voivat myös polymerisoitua, tai voi tapahtua kondensaatioreaktioita, jolloin muodostuu korkeamman molekyyli­massan yhdisteitä [21].

Aktas ja Karyeyen mallinsivat maakaasun palamista moottorissa, jossa dieselsuuttimen tilalle oli asennettu sytytystulppa ja maakaasu syötettiin imusarjaan [8]. Aktasin ja Karyeyenin mallinnuksen mukaan, kun sisään tulevan hapen pitoisuus on 21 %, liekin lämpötila on noin 2400 K ja palaminen leviää kipinän ympäriltä noin 90° kampiakselin kulman aikana koko palotilaan. Sylinterin seinämällä vallitsee suurimman osan tästä ajasta alempi lämpötila, noin 1200 K. Hydroksyyli­radikaaleja ($\dot{\text{O}}\text{H}$) leviää liekin mukana, mutta ei välttämättä isoja määriä seinille asti. Liekin kineettinen energia on suurimmillaan kulhon muotoisen männän kuopassa, ja metaanin palaminen ei ole täydellistä sylinterin seinämällä. Paine sylinterissä voi puristuksen ja palamisen aikana vaihdella 10–120 baarin välillä. [8]

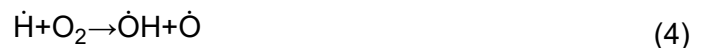
2.2 Maakaasun palaminen

Maakaasu koostuu enimmäkseen metaanista ja se voi sisältää myös pieniä määriä muita yhdisteitä, kuten etaania (C_2H_6), propaania (C_3H_8), butaania (C_4H_{10}), typpeä (N_2), vettä (H_2O) ja hiilidioksidia (CO_2) [33]. Nämä yhdisteet voivat vaikuttaa palamisen lämpötilaan ja päästöihin [33]. Moottorin sylinterin sisällä liekissä on korkea lämpötila ja metaani on hyvin sekoittunut ilman kanssa, joten metaanin hapettumiselle on teoriassa saatavilla hyvin energiaa ja happea. Glassman et al. on kertonut metaanin hapettumisen mekanismeista [32]. Metaanin hapettumisesta on tehty mallinnuksia, jotka sisältävät satoja reaktioita, joista tässä työssä nostetaan esille joitakin tärkeimpiä reaktioita. Korkeassa lämpötilassa metaani voi hajota termisesti tai reaktiossa hapen kanssa tuottaen metyyli­radikaaleja ($\dot{\text{C}}\text{H}_3$) reaktioiden





mukaisesti. Tässä työssä käytetään molekyylin tai atomin kemiallisen kaavan yläpuolella pistettä, jos kyseessä on radikaali eli sillä on ainakin yksi pariton elektroni uloimmalla elektronikuorellaan. Reaktiossa (2) ja myöhemmin esitetyissä reaktioissa kirjain M kuvaa jotakin reaktiossa mukana olevaa molekyyliä, joka voi stabiloida reaktiotuotteet vastaanottamalla reaktiossa syntyvän energian, kuten esimerkiksi typpi (N_2) tai argon (Ar). Koska reaktioissa (2) ja (3) syntyy uusia radikaaleja, niitä voidaan kutsua ketjureaktion initiaatioksi. Syntyneet radikaalit voivat jatkaa propagaatioreaktiossa tuottaen uusia radikaaleja tai poistua terminaatioreaktiossa, kun ne törmäävät ja reagoivat toisen radikaalin kanssa tai kun ne osuvat sylinterin seinämiin. Kun saatavilla on vetyatomeja ja paljon lämpöä, kehittyy varasto hydroksyyli-, happi- ja vetyradikaaleja reaktioissa (4–10). [32]



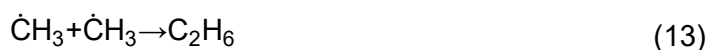
Reaktio (10) on esimerkki ketjureaktiota haarauttavasta reaktiosta, jossa tuotteiden puolella on enemmän radikaaleja kuin lähtöaineiden puolella. Reaktioissa (6), (8) ja (9) mukana olevaa vetykaasua voi syntyä esimerkiksi vetyatomien yhdistyessä reaktiossa



Reaktioissa syntyneet radikaalit voivat siepata metaanilta vetyatomien reaktiossa



missä X edustaa mitä tahansa edellä mainituista radikaaleista. Reaktioiden nopeus riippuu reaktion aktivoitumiseen tarvittavasta energiasta, saatavilla olevasta lämpöenergiasta ja reagoivien aineiden paikallisista konsentraatioista. Metyyliradikaaleja kuluttavat prosessit ovat suhteellisen hitaita, minkä takia niiden konsentraatio kasvaa ja kahden metyyliradikaalin yhdistyminen etaaniksi käy todennäköisemmäksi reaktiossa



Näin syntynyt etaani hapettuu eri tavalla kuin metaani. Palataksemme metaanin hapettumiseen, metyyliiradikaaleja poistuu pääasiassa reaktiossa



joka synnyttää uusia happi- ja metoksiradikaaleja ($\text{CH}_3\dot{\text{O}}$). Metyyliiradikaaleja voi myös poistua kaasufaasista, kun ne osuvat seinään, eli tässä tapauksessa sylinterin seinämällä olevaan voiteluöljyyn. Monia muitakin reaktioita voi tapahtua, jotka jätetään tässä tekstissä huomiotta. Reaktiossa (14) syntyneen metoksiradikaalin tärkein ja hyvin nopea hajoamisreitti on



jossa syntyy formaldehydiä (H_2CO). Formaldehydi voi jatkaa hapettumista eri tavalla kuin metaani. Edellä mainittujen yhdisteiden lisäksi mikä tahansa korkeassa lämpötilassa tapahtuva hiilivetyjen hapettumismekanismi sisältää H_2 :n ja CO :n hapettumisen kinetiikkaa. Palamisen varhaisessa vaiheessa CO kasaantuu, koska $\dot{\text{O}}\text{H}$ -radikaalit reagoivat nopeammin metaanin kanssa tuottaen metyyliiradikaaleja, mutta CO -pitoisuuden kasvessa sen reaktio (16) $\dot{\text{O}}\text{H}$ -radikaalien kanssa CO_2 :ksi nopeutuu kilpailukykyiseksi.



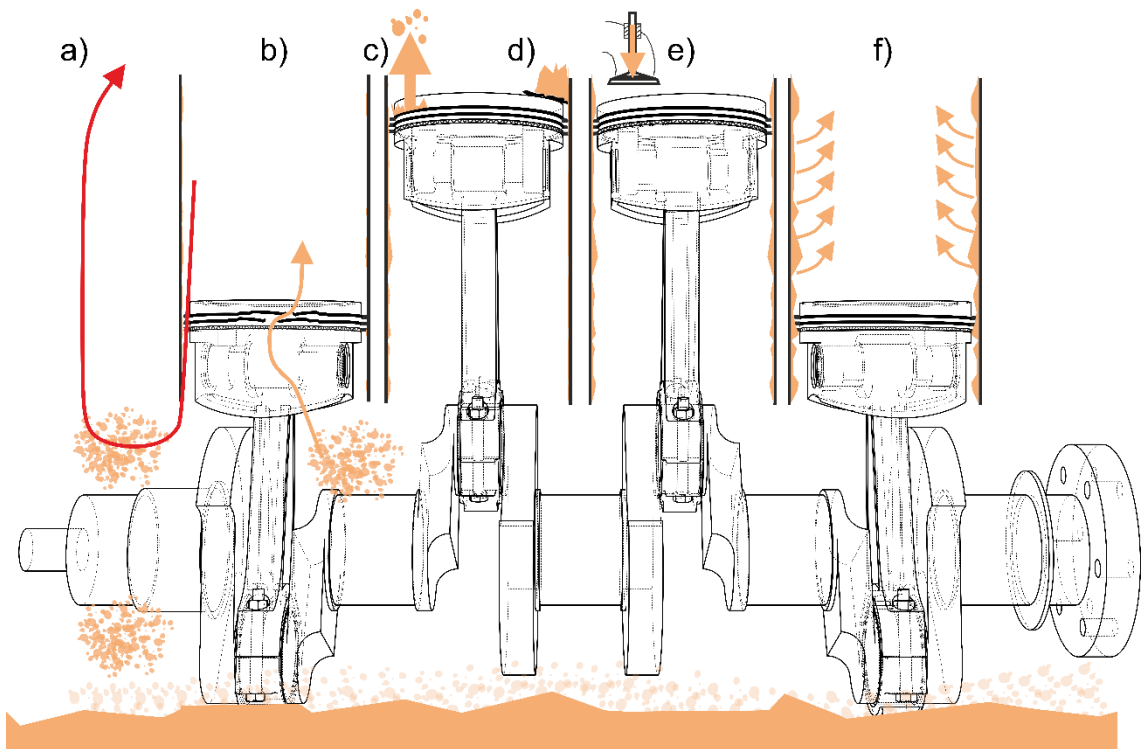
Reaktion (16) kautta syntyy yleensäkin suurin osa hiilivetyjen palamisessa tuotetusta hiilidioksidista. Reaktio (16) etenee neljän atomin aktivoituneen kompleksin kautta, minkä reaktionopeus on pienempi kuin $\dot{\text{O}}\text{H}$ -radikaalien reaktionopeus hiilivetyjen kanssa. Siksi suuri osa hiilivedyistä hapettuu, hiilivedyt inhiboivat CO :n hapettumista ja CO :ta kerääntyy ennen kuin CO reagoi CO_2 :ksi asti. [32]

2.3 Voiteluöljyn palaminen ja pyrolyysi

Polttomoottoreissa on nopeasti liikkuvia osia, joiden täytyy liittyä tiiviisti paikallaan oleviin osiin. Kitka vastustaa kontaktissa olevien pintojen liikettä toisiinsa nähden. Suuri kitka huonontaa moottorin hyötysuhdetta muuttamalla mekaanista energiaa hukkalämmöksi ja kuluttaa moottorin osia. Tämän takia moottorin liikkuvia osia voidellaan voiteluöljyllä, jonka tehtävänä on vähentää kitkaa, siirtää voimaa, suojata ja puhdistaa moottorin osia, tiivistää, vähentää meteliä, johtaa lämpöä sekä vaimentaa tärinää. Nelitahtisissa polttomoottoreissa voiteluöljy tyypillisesti suodatetaan ja kierrätetään pumpun avulla moottorin yläosiin, josta se valuu alaspäin tärkeitä osia voidellen sylinterien alapuolella sijaitsevaan öljypohjaan. Kampiakselin liike pirskoittaa öljyä levittäen sitä kampiakselin eri osiin ja samalla luoden painetta sylinterien alle. Loiskelevy voi estää öljypohjassa olevaa öljyä heilahtelemasta ja roiskumasta niin, että kampiakseli uppoaisi öljyyn. Tätä kutsutaan

märkäsumpuvoiteluksi. Toisissa sovelluksissa kuten laivamoottoreissa ja urheiluautoissa, missä voiteluaine heilahtelee suurten voimien takia, käytetään kuivasumpuvoitelua, missä voiteluöljy imetään ensin erilliseen öljysäiliöön ja sieltä kierrätetään eteenpäin. [34]

Männässä on tyypillisesti kaksi kompressiorengasta ja yksi öljyrenkas, joiden tehtävänä on tiivistää männän ja sylinterin seinän välinen rako eli eristää sylinterin palokammio ja kambiaksi toisistaan [4]. Tiivisterenkaat liukuvat pitkin sylinterin seinällä olevaa ohutta voiteluöljykalvoa [35]. Tämä systeemi ei kuitenkaan ole täysin tiivis, mikä havaitaan polttomoottorien öljyn kulutuksena ja toisaalta siitä, että kambiakselin painetta täytyy tasata johtamalla sieltä kaasuja pois huohottimen avulla [35]. Kuva 2 havainnollistaa yhteensä kuusi erilaista mekanismia, joilla voiteluöljy voi joutua palamiseen mukaan tiivisterenkaista huolimatta.



Kuva 2. Kuusi tapaa, joilla voiteluöljyä voi joutua palamiseen mukaan: a) Ohipuhallus eli huohottimen kautta ohipuhalluskaasujen mukana kierrätettynä sisään tuloilmaan b) Käänteinen ohipuhallus eli vuotavan männän renkaan ohi c) Heitto eli nopeasti kiihtyvän ja hidastuvan männän ylimmän renkaan heittämänä d) Kaapiminen eli männän laen tai siihen kerrostuneiden epäpuhtauksien kaapimana e) Vuotavan venttiilinohjaimen kautta f) Haihtuminen sylinterin seinällä olevasta kalvosta. Mittasuhteita on liioiteltu kuvaa varten ja kuvasta puuttuu mahdollinen loiskelevy öljyn ja kambiakselin väliltä. Pohjana käytetty arkistovektorikuvaa verkkolähteestä Shutterstock [36] ja lähteitä [35,37]

Tässä työssä männän tiivisterenkaiden läpi kambiakselin suuntaan päässeistä kaasuista käytetään termiä ohipuhalluskaasut, koska ne ovat päässeet männän tiivisterenkaiden

ohi. Ohipuhalluskaasut kierrätetään nykyään usein kampiakselista sylinteriin sisään tulevan ilman sekaan, mikä on yksi mekanismeista, joilla voiteluöljyä voi joutua polttomootorin palamisprosessiin mukaan (Kuva 2a) [4]. Jos männän tiivisterenkaisiin on jäänyt rako tai sylinterin seinään on nirhautunut uoma, renkaiden ohi voi päästä kulkeutumaan öljyä suoraan palotilaan (Kuva 2b). Ilmiötä kutsutaan tässä työssä käänteiseksi ohipuhallukseksi. Käänteisessä ohipuhalluksessa tiivisterenkkaan raon nopea virtaus voi saada öljyn sumuttumaan palotilaan [35]. Nopeasti kiihtyvä ja hidastuva mäntä voi heittää sen päällä olevan voiteluöljyn palotilaan inertian takia eli jos voiteluöljy on hidas mukautumaan männän äkillisiin liikkeisiin (Kuva 2c) [35]. Männän laelle kiinnittyneet kiinteät epäpuhtaudet tai väärässä asennossa olevan männän laki voi kaapia voiteluöljykalvoa sylinterin seinältä pois (Kuva 2d) [37]. Imuventtiili tarvitsee voitelua ja sen kautta voi päästä vuotamaan voiteluöljyä palotilaan (Kuva 2e) [35]. Sylinterin seinämät kuumenevat, kun polttoaineen ja ilman seos puristuu ja palaa. Seinämiä jäähdytetään ulkopuolelta esimerkiksi vesikierrolla. Kuuma lämpötila antaa energiaa voiteluöljyn haihtuvien yhdisteiden haihtumiseen, hapettomissa oloissa tapahtuvaan pyrolyysiin ja hapettumiseen kun happea on saatavilla (Kuva 2f) [35]. Voiteluöljyä voi joutua pakokaasuun myös esimerkiksi vuotavan poistoventtiilin kautta tai mahdollisen turboahtimen akseleista.

Yilmazin et al. tutkimuksessa kipinäsytytteisen ottomootorin öljynkulutuksesta 0–15 % johtui ohipuhalluskaasuista (Kuva 2a), 40–50 % öljyn kulkeutumisesta (Kuva 2b-e) ja 30–40 % öljyn haihtumisesta (Kuva 2f). Matalalla kuormalla voiteluöljyn kulkeutuminen männän renkaiden ja venttiilin ohi kulutti öljyä eniten. Kuorman kasvattaminen kasvatti haihtuneen öljyn ja ohipuhalluskaasujen mukana kulkeutuneen öljyn määrää. Nopeuden kasvattaminen täydellä kuormalla lisäsi öljyn kulutusta kaikin tavoin, mutta suhteelliset osuudet eri kulutusmekanismeilla pysyivät lähes muuttumattomina. [35]

Voiteluöljyltä kaivataan hyvää lämmön- ja hapettumisenkestoa. Sen on myös pystyttävä virtaamaan kylmässäkin kaikkiin tarvittaviin osiin mutta pysymään suojaavana kalvona kuumen sylinterin seinämällä. Voiteluöljyt ovat monimutkaisia seoksia, jotka koostuvat perusöljystä ja siihen lisättävistä lisäaineista [38]. Käytettynä voiteluöljy sisältää myös siihen kerääntyneitä epäpuhtauksia, joita se on kerännyt kiertäessään moottorissa. Perusöljy voi olla raakaöljystä tislattua ja jalostettua mineraaliöljyä tai keinotekoisesti tuotettuja yhdisteitä sisältävää synteettistä öljyä [38].

Koska mineraaliöljyt erotellaan tislaamalla ja jalostamalla raakaöljystä, ne sisältävät lukuisia yhdisteitä. Yksinkertaistuksen vuoksi ne voidaan luokitella seitsemään ryhmään: n-parafiinit, isoparafiinit, sykloparafiinit, aromaattiset ja rikkiä, typpeä tai happea sisältävät yhdisteet. Mineraaliöljyjen sisältämät n-parafiinit ovat C18 ja pidempiä suoraketjuisia hiilivetyjä, joiden kiehumispiste on välillä 315–450°C. Kun pitkiä suoraketjuisia hiilivetyjä

on paljon, öljy jähmettyy helpommin eikä ole käyttökelpoinen alemmissa lämpötiloissa. Isoparafiineilla on n-parafiinirunko ja siitä irtautuvia alkyylisivuhaaroja, mikä saa ne jähmettymään vaikeammin ja tekee niistä vastustuskykyisempiä hapettumiselle. Sykloparafiinit joita kutsutaan myös nafteneiksi sisältävät yhden tai useamman sykloheksaani- tai syklopentaanirenkaan, joissa on kiinni suoraketjuisia tai haarautuneita alkyyliryhmiä. Aromaattiset aineet sisältävät yhdestä kuuteen bentseenirengasta, joissa voi olla kiinni alkyylisubstituentteja. Perusöljystä tyypillisesti poistetaan vetykäsittelyllä lähes kaikki aromaattiset, rikkiä, typpeä ja happea sisältävät yhdisteet. [38]

Koska synteettiset perusöljyt sisältävät kemian prosesseilla teollisesti valmistettuja yhdisteitä, ne ovat yleensä mineraaliöljyihin verrattuna yksinkertaisempi seos toistensa kaltaisia molekyyliä. Käytössä on esimerkiksi synteettisiä hiilivetyjä, orgaanisia estereitä, eettereitä ja silikoneja. Yleisimmin käytetyt synteettiset perusöljyt ovat hiiltä, vetyä ja happea sisältäviä polymeerejä: polyalfaolefiinit, di- ja polyoliesterit, polyisobuteenit sekä polyalkyleeniglykolit. [38]

Voiteluöljyihin lisätään lisäaineita, jotka voivat parantaa öljyn ominaisuuksia tai antaa sille uudenlaisia ominaisuuksia. Lisäaineilla on yleensä ainakin joku näistä tarkoituksista: kulumisen estäminen, voitelukyky, korroosion esto, puhdistuskyky, lian pitäminen emulsiona, viskositeetti-indeksin nostaminen, jähmettymispisteen muuttaminen, vaahdon estäminen, hapettumisen estäminen tai äärimmäisen paineen tai kuorman kestäminen. Viskositeettiin vaikutetaan esimerkiksi olefiinien kopolymeerien avulla, jotka ovat kylmässä kerällä alentaen viskositeettiä ja kuumassa aukenevat lisäten voiteluöljyn viskositeettia. [38] Voiteluöljyihin lisätään usein puhdistamiseen ja korrosoivien happojen neutraloimiseen seos metallisulfonaatteja, joissa metalli on usein kalsium, natrium tai magnesium, ja fenaattia tai salisyalaattia [39]. Esimerkiksi polyisobutyleeni sukkinimidia käytetään dispergoimaan voiteluöljyyn päässeitä epäpuhtauksia näin estäen liejun muodostumista. Jähmettymispistettä voidaan alentaa esim. polymetakrylaatin avulla, joka kristallisoituu öljyn sisältämän vahan kanssa, mutta sisältää suuria sivuketjuja, mitkä estävät jähmettymistä. Antioksidantit estävät happimolekyylien aiheuttamaa hapettumista. Tyypillisiä antioksidantteja ovat fenolit, kresolit, aromaattiset amiinit, fentiatsiinit ja rikkiyhdisteet. Moottoriöljyt usein sisältävät ZDDP-yhdisteitä eli sinkkiditiofosfaatteja kuluksenestoaineina. [38] Kitkaa vähentämään käytetään kalvoa muodostavia orgaanisia yhdisteitä, kuten oleylamidia tai glyserolimono-oleaattia tai metallo-orgaanista molybdeeniditiokarbamaattia [39]. Korkean paineen ja lämpötilan sovelluksiin voidaan lisätä kalvoa muodostavia rikkiä sisältäviä rasvoja ja rasvahappoja, kloorattuja hiilivetyjä ja orgaanisia fosfaatteja. Korroosion ehkäisemiseksi on käytetty aineita, jotka muodostavat pinnalle hydrofobisen kerroksen kuten esimerkiksi amiiniboraatit, amiinidikarboksylaattit,

alkyyliulfonaatit, kalsiumsulfonaatit, alkanolamidit, karboksyylihapot, sulfonamidikarboksyylihapot, alkyyliisarkosiinit, amidit ja polyalkoksisfosfaatit. Pinta-aktiivisten lisäaineiden takia öljyn pintajännite voi alentua niin, että kampiakselin liike saa öljyn vaahtomaan. Vaahdon muodostumista estetään usein lisäämällä öljyyn vähän silikoniöljyä, polymeeriä, jonka runko koostuu pii- ja happiatomeista. [38]

Jos sylinteriin päässyt maakaasu ja voiteluöljy palaisivat täydellisesti, niiden sisältämästä hiilestä tulisi hiilidioksidia CO_2 ja vedystä vettä H_2O . N ja S voisivat hapettua kaasumaisiksi oksideiksi tai muodostaa muiden metallien kanssa sulfaattituhkaa [40]. Ca, Mg, Na, P, Zn, Si ja Mo voisivat jäädä jäljelle tuhkana esimerkiksi oksidien, sulfaattien, fosfaattien tai karbonaattien muodossa [40]. Epätäydellisestä palamisesta jää jäljelle monenlaisia orgaanisia hiilivetyjä sekä nokea ja tuhkaa [21]. Polttoaineen ja voiteluöljyn lisäksi moottorin osien kulumisen voi olla hiukkasten lähde, jota ei käsitellä tässä diplomityössä syvällisemmin [21]. Polttoaineen, voiteluöljyn ja moottorin kulumisen lisäksi neljäntenä hiukkasten lähteenä, joka voi erityisesti ikääntyneen aerosolin muodostumisessa olla merkittävä on palamiseen syötetty ilma [21].

2.4 Palamisilmasta typen oksideja

Typpimonoksidi ($\dot{\text{N}}\text{O}$) on typen oksidi, jota syntyy useimmissa palamisprosesseissa. Kun typpimonoksidia syntyy korkeassa lämpötilassa palamiseen syötetyn ilman tuestä, sitä kutsutaan termiseksi $\dot{\text{N}}\text{O}$:ksi. Esisekoitetussa palamisessa $\dot{\text{N}}\text{O}$:ta syntyy typen ja hapen välisessä reaktiossa (17) [32]



Reaktion (17) mekanismissa palamisessa syntyneet happiradikaalit hyökkäävät typpimolekyylisiin aloittaen tasapainoreaktioiden ketjun



Reaktioita (18–20) kutsutaan myös Zeldovichin mekanismiksi [32]. Reaktiot voivat tapahtua alueilla millä liekki on jo edennyt ja saanut aikaan hyvin korkean lämpötilan sekä happiradikaaleja, mitkä yhdessä voivat aloittaa ketjureaktion. Toisaalta happiradikaalit voivat myös tuottaa typpioksiduulia (N_2O) ja hajottaa sitä edelleen typpimonoksidiksi:





Termisen mekanismin lisäksi $\dot{\text{N}}\text{O}$:ta voi syntyä hiilivetyfragmenttien ja typen välisten reaktioiden kautta:



Tällaisia hiilivetyfragmentteja C_2 , CH ja CH_2 on havaittu hiilivety-ilmaliekeissä. CH_2 voi syntyä, kun $\dot{\text{O}}\text{H}$ tai $\dot{\text{H}}$ sieppaavat metyyliradikaalilta $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ vedyn ja edelleen CH voi syntyä, kun vastaava hyökkäys tapahtuu CH_2 :lle. HCN voi reagoida edelleen muodostaen typpi-monoksidia reaktioiden (27–31) kautta.



Tällainen typpimonoksidin muodostuminen on termisen $\dot{\text{N}}\text{O}$:n muodostumiseen verrattuna vähäistä, mutta sitä voi tapahtua, kun hiilivetyfragmentteja on runsaasti happeen nähden. $\dot{\text{N}}\text{O}$:ta voi syntyä myös polttoaineessa tai voiteluöljyssä mukana olevista tyypeä sisältävistä yhdisteistä, mutta niitä ei esitellä tässä työssä, koska maakaasu ja voiteluöljy eivät todennäköisesti ole sisältäneet merkittäviä määriä tyypeä sisältäviä yhdisteitä. Liekille tyypillisissä lämpötiloissa NO_2/NO -suhde on mallinnusten mukaan käytännössä mitättömän pieni, mutta NO_2 :ta voi kuitenkin syntyä merkittäviä määriä reaktioissa esimerkiksi hydroperoksi- tai happiradikaalien kanssa. N_2O :ta voi syntyä, mutta sille laskettu elinikä yli 1500 K lämpötilassa on alle 10 ms mikä viittaa siihen, ettei sen päästö tyypillisesti ole suuri suoraan moottorista. [32] Kuitenkin on arvioitu, että N_2O -päästöt ilman katalysaattoria toimivista ajoneuvoista on noin 3–6 mg/km ja $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_x$ -suhde on 0,22 %:n luokkaa [41]. NO_x -päästöt eivät aina yksiselitteisesti seuraa ajo-olosuhteita ja esimerkiksi Liun et al. tutkimuksessa raskaan kaasumoottorin NO_x -päästöt olivat suurempia kylmäkäynnistyksessä kuin kuumakäynnistyksessä, vaikka palamisen lämpötilan pääteltiin olevan merkittävin päästöihin vaikuttava tekijä [42].

3. PAKOKAASUN HIUKKASTEN MUODOSTUMINEN JA IKÄÄNTYMINEN ILMAKEHÄSSÄ

3.1 Pakokaasun hiukkasten muodostuminen

Pakoputkessa kuuma pakokaasu sisältää sekä kaasumaisia yhdisteitä että kaasun kantamia kiinteitä ja nestemäisiä hiukkasia. Tällaista seosta kutsutaan primääriksi aerosoliksi, koska se ei ole vielä käynyt läpi prosesseja, joita sille tapahtuu ilmakehässä. Pakokaasun hiukkasmateriaali voidaan erotella esimerkiksi viiteen kemialliselta koostumukselta erilaiseen ryhmään: orgaaninen aine, sulfaatit, nitraatit, noki ja tuhka. Orgaaninen aine sisältää lukuisia erilaisia yhdisteitä kuten alkaanit, alkeenit, aromaattiset yhdisteet, alkoholit, esterit, ketonit ja karboksyylihapot, joissa useimmat funktionaaliset ryhmät ovat edustettuina. Sulfaattiryhmän ja nitraattiryhmän merkittävimmät yhdisteet ovat rikkihappo ja typpihappo. Noki on haihtumatonta ja liukenematonta pääasiallisesti alkuainehiilestä koostuvaa ainetta. Tuhka koostuu moninaisista metalleista ja epäorgaanisista yhdisteistä. [21]

Hiukkaset voivat muodostua siten että jotain suurempaa pilkotaan pienemmäksi tai toisaalta siten että pienistä molekyyleistä rakentuu jotakin suurempaa. Nestemäiset hiukkaset voivat olla esimerkiksi nestemäisestä voiteluöljystä nopean ilmavirtauksen tai mekaanisen liikkeen ansiosta pirskottunutta palamatonta tai osittain palanutta voiteluöljyä [14]. Hiukkasia voi muodostua myös alun perin kaasumaisista yhdisteistä, kun molekyylien välillä on puoleensa vetäviä van der Waalsin voimia minkä ansiosta ne muodostavat yhteenliittymiä, joiden massa kasvaa, kun niiden pinnalle tiivistyy lisää yhdisteitä [18]. Jos läsnä on tiivistymisytimiä, kaasujen tiivistyminen hiukkasfaasiin näiden ytimien ympärille helpottuu [18]. Kaasumoottorilla tiivistymisytimet voisivat olla esimerkiksi metalleja tai haihtumatonta hiilestä koostuvaa ainetta [43]. Hiukkasten muodostumista puhtaasti kaasumaisista yhdisteistä kutsutaan homogeeniseksi nukleatioksi ja tiivistymisytimien läsnä ollessa heterogeeniseksi nukleatioksi [18]. Hiukkaset voivat myös törmätä toisiinsa muodostaen suurempia hiukkasia eli koaguloitua [18].

Nokea muodostuu hiilivetyjen epätäydellisessä palamisessa. Polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH) ja tyydyttymättömät hiilivedyt, merkittävimpana asetyleeni (C_2H_2 , IUPAC-nimi etyyini) ovat noelle prekursorimolekyylejä eli niitä on havaittu olevan läsnä, kun nokea on muodostunut [21]. Polttoaineessa ei tarvitse olla aromaattisia ainesosia alun perin läsnä, jotta se voi tuottaa palaessaan nokea. Esimerkiksi Mein et al. tutkimuksessa etaani-ilmaliekki tuotti enemmän nokea kuin asetyleeni-ilmaliekki [44]. Moottorin

korkeissa lämpötiloissa esiintyvillä PAH-yhdisteillä on tyypillisesti kahdesta viiteen aromaattista rengasta, ja ne ovat liian haihtuvia nukleoitumaan van der Waalsin voimien ansiosta, mistä on seurannut hypoteesi, että PAH-yhdisteet sitoutuisivat toisiinsa kovalenttisesti aloittaakseen nokihiukkasten muodostumisen. Johansson et al. on toisaalta esittänyt todisteita, että noen muodostumisen mekanismi etenee resonanssin stabiilimien radikaalien ketjureaktioiden kautta [45]. Mekanismissa syntyy resonanssin stabiilimia radikaaleja, joihin liittyy asetyleeniä (C_2H_2) tai vinyyliä (C_2H_3), jolloin syntyy uusi hieman suurempi resonanssin stabiloima radikaali. Tämä jatkuu, kunnes näin muodostuneet suuremmat resonanssin stabiloimat radikaalit reagoivat saatavilla olevien hiiliveityjen ja radikaalien kanssa muodostaen kovalenttisesti sitoutuneen ytimen, jonka halkaisija on noin 1–6 nm. Ytimen pinnalle voi muodostua radikaaleja, jotka edesauttavat sen kasvua. Lopulta kuumassa lämpötilassa pitkälle kehittyneet nokihiukkaset näyttävät eri suuntiin haarautuvilta helminauhoilta, jotka ovat muodostuneet, kun noin 10–50 nm halkaisijaltaan olevat pallomaiset hiukkaset ovat agglomeroituneet eli liittyneet yhteen. [45] Musta hiili on ilmakehätieteissä käytetty nimitys noelle, joka perustuu sen valoa absorboivaan ominaisuuteen [26,46]. Esimerkiksi tässä työssä käytetty mustan hiilen analysaattori AE33 käyttää valon absorptiota 880 nm:n aallonpituudella mustan hiilen konsentraatioiden raportoimiseksi.

Hapettuminen kilpailee noen muodostumisen kanssa ja vähentää sitä. Hapettuminen ja pyrolyysi molemmat nopeutuvat lämpötilan kasvaessa. Hapettumisen nopeus kuitenkin kasvaa enemmän, minkä takia esisekoitetun liekin noen muodostuminen odotettavasti vähenee, kun palamisen lämpötila kasvaa [32]. Suurempi moottorin kuorma voi nostaa palamisen lämpötilaa, mutta toisaalta voi kasvattaa noen prekursorien määrää, koska sylinteriin syötetään enemmän polttoainetta. Alhaisemmalla nopeudella noen hapettumiselle on enemmän aikaa, koska pakokaasun virtaus on hitaampaa.

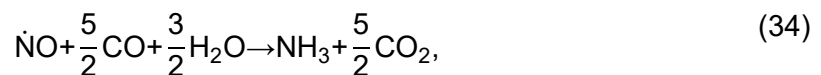
3.2 Kolmitiekatalysaattorin vaikutus pakokaasun yhdisteisiin

Katalyyttejä käytetään alentamaan reaktioihin tarvittavaa aktivointienergiaa, jolloin ne voivat tapahtua matalammassa lämpötilassa. Heterogeeninen katalysoitu reaktio voidaan jaotella kolmeen vaiheeseen. Ensin kaasumaiset yhdisteet adsorboituvat katalyytin pinnalle, minkä jälkeen tapahtuu reaktioita muiden pinnalla olevien tai kaasufaasissa olevien yhdisteiden kanssa ja tämän jälkeen syntyneet tuotteet desorboituvat takaisin kaasufaasiin. Lähtöaineiden ja tuotteiden stoikiometria pysyy kaasufaasissa tapahtuvia reaktioita vastaavana, mutta kinetiikka on erilaista. Esimerkiksi kaasufaasissa oleva radikaali voi siepata pintaan sitoutuneen vedyn samaan tapaan kuin se sieppaisi vedyn toiselta kaasufaasissa olevalta yhdisteeltä. [32]

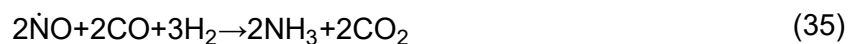
Bensiini- eli ottomoottoreilla varustetuissa autoissa on viime vuosikymmenten aikana yleistynyt kolmitiekatalysaattori. Kolmitiekatalysaattori tarvitsee toimiakseen stoikiometrisen ilman ja polttoaineen suhteen, mikä voidaan toteuttaa kipinäsytytteisessä kaasumoottorissa. Kolmitiekatalysaattorin avulla hapetetaan kaasumaisia hiilivetyjä sekä hiilimonoksidia hiilidioksidiksi ja vedeksi. Samalla katalysaattorilla myös pelkistetään typen oksideja typpikaasuksi kuten esimerkiksi reaktioissa (32) ja (33).



Toisaalta kolmitiekatalysaattori voi tuottaa typpimonoksidista N_2O :ta tai NH_3 :a. Ammoniakia syntyy kolmitiekatalysaattorissa, kun olosuhteet ovat pelkistävät eli happea on saatavilla vähemmän kuin stoikiometriseen palamiseen tarvittaisiin. NH_3 voi syntyä esimerkiksi, kun NO reagoi kolmitiekatalysaattorissa hiilimonoksidin ja veden kanssa reaktiossa (34) [47]



tai hiilimonoksidin ja vedyn kanssa reaktioissa (35) ja (36) [48]



Vetyä voi syntyä kolmitiekatalysaattorissa hiilivedyistä höyryreformoinnin kautta [49] ja vesikaasureaktiossa (engl. water-gas shift reaction, WGS) [48,50] reaktioissa (37) ja (38)



Vaikka hiukkaset eivät kulkeudu katalysaattorin pinnalle, kolmitiekatalysaattori vaikuttaa epäsuorasti hiukkasmassaan, koska se voi muuntaa kaasumaisia yhdisteitä sellaisiksi, jotka eivät tiivisty hiukkasfaasiin edes pakokaasun jäähtyessä. Toisaalta kolmitiekatalysaattorissa tuotettu ammoniakki voi osallistua sekundääriseen hiukkasmassan tuottamiseen. Pakokaasun lämpötila vaikuttaa katalysaattorissa tapahtuvien reaktioiden kinetiikkaan. Di Maio et al. tutkimuksessa stoikiometrisissä olosuhteissa eräessä kolmitiekatalysaattorissa ammoniakkin tuotannossa havaittiin huippu noin $400\text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa [47].

3.3 Aerosolin ikääntyminen ilmakehässä

Kun pakokaasu vapautuu ilmakehään, se laimenee nopeasti ja jäähtyy ympäristön lämpötilaan. Tällöin kaasufaasissa olevat puolihaihtuvat yhdisteet voivat tiivistyä olemassa

olevien hiukkasten pinnalle tai muodostaa uusia hiukkasia ja toisaalta hiukkasista voi haihtua pois yhdisteitä. Tällaista joitakin sekunteja ilmakehässä viettnytt aerosolia, johon ei kuitenkaan vielä ole ehtinyt vaikuttaa ilmakehän hapettavat tai valokemialliset reaktiot, kutsutaan tuoreeksi aerosoliksi. Sitä on kutsuttu myös viivästyneeksi primriseksi aerosoliksi. [22]

Tuntien ja päivien kuluessa aerosolin sisältämät kaasut ja hiukkaset voivat sekoittua ilmakehässä olevien aineiden kanssa. Hiukkaset voivat poistua ilmakehästä tarttumalla pinnoille tai kasvettuaan yli mikrometrin kokoisiksi laskeutumalla gravitaation ansiosta ja ne voivat myös peseytyä pois vesi- tai lumisateen mukana [18]. Tässä työssä käsitellyt päästöt ovat suhteellisen lyhytikäisiä. Esimerkiksi maakaasumoottorista mahdollisesti ilmakehään psevan metaanin elinikä ilmakehässä on $9,1 \pm 0,9$ vuotta, NO_x :ien elinikä on tunneista päiviin ja hiukkasten elinikä ilmakehässä voi olla minuuteista viikkoihin [20]. Lyhytikisten päästöjen pitoisuudet vaihtelevat hyvin paljon ajallisesti ja paikallisesti. Useita päiviä ilmakehässä viettnytt aerosolia voidaan kutsua ikääntyneeksi aerosoliksi tai sekundriseksi aerosoliksi. Ikääntyminen voi muuttaa päästöjen fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia [24]. Aerosolin ikääntyminen sisältää ainakin viisi erilaista prosessia: orgaanisten kaasujen hapettuminen, hapettimien heterogeeninen vastaanottaminen, hiukkasiin tiivistyneiden orgaanisten yhdisteiden reaktiot, happo-emsreaktiot ja vesiliuoksessa tapahtuvat reaktiot [24]. Ilmakehässä auringon säteilyn avulla tapahtuvat valokemialliset reaktiot poikkeavat termisistä reaktioista siten, että ne tapahtuvat virittyneiden tilojen kautta, jolloin voi syntyä erilaisia tuotteita kuin syntyisi pelkän lämmön avulla [51].

Tarkastellaan seuraavaksi typen oksideja sen jälkeen, kun ne ovat päässeet ilmakehään. Ilmakehän alimmassa kerroksessa, troposfäärissä, typpimonoksidi reagoi ilmakehässä otsonin kanssa muodostaen typpidioksidia [52]



Suurin osa typpimonoksidista reagoi ilmakehässä typpidioksidiksi yhtälön (39) mukaisesti. Ilmakehässä tyypillinen pivsajan NO/NO_2 -suhde on 0,1. Merkittävin poistumisreitti typen oksideille päivällä on reagoiminen typpihapoksi.



Yöllä hydroksyyliiradikaalien pitoisuus on alhainen valon puutteen takia. Tällöin lähes kaikki NO reagoi otsonin kanssa NO_2 :ksi, joka edelleen reagoi otsonin kanssa nitraattiradikaaleiksi [52].



Reaktio (41) on ainoa suora nitraattiradikaalien lähde ilmakehässä. Nitraattiradikaalit hajoavat valon vaikutuksesta tai reagoivat typpimonoksidin kanssa sekunneissa, minkä takia niiden pitoisuus on alle 1 ppt päivällä (Yksikkö on lähteessä [52] käytetty lyhenne sanoista parts per trillion. Se tarkoittaa tässä tapauksessa, että jos otetaan näyte, jossa on 10^{12} moolia kaasumolekyylejä, niistä 1 mooli on nitraattiradikaaleja). Yöllä valon puutteen takia nitraattiradikaalien pitoisuus voi olla yli 100 ppt. Yöllä nitraattiradikaalit ovat tasapainossa dityppipentoksidin kanssa. [52]



Dityppipentoksidi hydrolysoituu vettä sisältävän hiukkasen pinnalla muodostaen typpihappoa. [52]



Luvussa 3.2 kerrottiin, kuinka kolmitiekatalysaattorissa voi syntyä ammoniakkia. Jos saatavilla on ammoniakkin lisäksi rikkihappoa ne reagoivat keskenään nopeasti hiukkasten pinnalle päätyväksi ammoniumsulfaatiksi tai ammoniumvetysulfaatiksi [53].



Jäljelle jäävä ammoniakki voi yhdistyä typpihapon kanssa tasapainoreaktiossa hiukkasissa olevaksi ammoniumnitraatiksi [53].



Tasapaino kaasu- ja hiukkasfaasin välillä määräytyy ilman kosteuden ja lämpötilan mukaan. Lämpimät ja kuivat olosuhteet siirtävät tasapainoa kaasufaasin puolelle. Sekundäärin ammoniumnitraatin muodostuminen on ammoniakkin rajoittamaa [50]. Mustaa hiiltä ei synny ilmakehässä lisää. Ilmakehässä musta hiili voi koaguloitua eli liittyä yhteen esimerkiksi sulfaattihiukkasten kanssa ja mustan hiilen hiukkasten pinnalle voi kondensoitua kaasumaista rikkihappoa ja orgaanisia yhdisteitä. Tämä voi muuttaa alkujaan hydrofobisen hiukkasen pinnan hydrofiiliseksi. [26]

3.4 Tutkimuksia kaasumoottoreiden ikääntyneistä hiukkas-päästöistä

Voiteluöljyllä on havaittu olevan merkittävä rooli ikääntyneen aerosolin muodostumisessa. Le Breton et al. mittasi kompressoitua maakaasua käyttävän kolmitiekatalysaat-

torilla varustetun bussin tuoreen hiukkasmassan päästökseksi $14,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ja saman moottorin ikääntyneen hiukkasmassan päästökseksi 2140 mg kg^{-1} (mitattu kokoalue $5,6\text{--}560 \text{ nm}$). Tuloksissa päästö on suhteutettu kilogrammaa palanutta polttoainetta kohti. Ikääntyessään pakokaasun hiukkasmassa kasvoi siis 150 kertaiseksi. Ikääntyneiden hiukkasten kemiallista koostumusta tutkittiin ionisaatiota hyödyntävän massaspektrometrian avulla. Tulkinta oli, että suurin osa ikääntyneestä hiukkasmassasta oli voiteluöljystä peräisin olevia happoja ja hiilivetyjä ja muut päästöt olivat C_6 -hapetustuotteita, orgaanisia happoja ja organosulfaatteja. Käytetty menetelmä pystyi tunnistamaan ainoastaan noin 15 % hiukkasmassasta. [54]

Toisessa tutkimuksessa kaasumootorin ikääntyneestä aerosolista Alanen et al. simuloi kipinäsytytteisen pienen maakaasumootorin avulla tyypillisen voimalaitoksen päästöjä. Mittauksissa oli kaksi erillistä jälkikäsitteilyjärjestelmää, joissa oli molemmissa ureasyötön avulla pelkistävä toiminto ja hapettava osuus. Kaikissa testatuissa ajopisteissä ja katalyytin lämpötiloissa ikääntynyt hiukkasmassa oli merkittävästi suurempi kuin primääri hiukkasmassa, joissakin tapauksissa kertaluokkaa suurempi. Noin puolet hiukkasmassasta oli orgaanista ainetta, 34–49 % nitraattia tai sulfaattia, 10–15 % ammoniumia ja mustaa hiiltä oli alle 1 %. Orgaaninen aine koostui hiilivetyfragmenteista (C_xH_y), yhden hapen sisältävistä fragmenteista ($\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$) ja useamman hapen sisältävistä fragmenteista ($\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_{z,z>1}$). Hapen ja hiilen (O:C) suhde ikääntyneessä aerosolissa oli 0,9–1,2. Tutkimuksessa havaittiin, että vaikka raa'assa pakokaasussa oli alle 2 ppm ammoniakkia ja sitä ei voitu mitata, sekundääristä ammoniumnitraattia kuitenkin muodostui. Ikääntyneet hiukkaset sisälsivät primäärejä hiukkasia vähemmän haihtuvia yhdisteitä. Tutkimuksessa pääteltiin, että ammoniumnitraatin määrä riippui ammoniakkin saatavuudesta ja ammoniakista kilpailevan sulfaatin määrästä. Alemmilla katalysaattorin lämpötiloilla syntyi enemmän nitraattia ja korkeammilla enemmän sulfaattia, koska SO_3 :a voi muodostua enemmän korkeammilla lämpötiloissa. [55]

4. MATERIAALIT JA MENETELMÄT

4.1 Moottori, polttoaine ja voiteluöljy

Tutkimuksessa käytetty moottori oli prototyyppi, joka oli muunnettu mahdollisimman pienillä muutoksilla dieselmoottorista käyttämään polttoaineena paineistettua maakaasua dieselin sijaan kuvun 2.1 kuvan 1b tapaan. Moottorin maksimiteho mittausten aikana oli 85,8 kW ja se saavutettiin 2200 rpm kierrosnopeudella. Vastaavaa moottoria voitaisiin käyttää esimerkiksi maataloustraktorissa. Polttoaineena käytettiin Suomen maakaasuverkosta saatua maakaasua, joka oli vielä mittausten aikaan tammikuussa 2020 pääasiallisesti Venäjältä peräisin. Käytetyn maakaasun kemiallisesta koostumuksesta metaania oli 96,8 %. Maakaasu syötettiin moottoriin siten, että se ehti sekoittua palamisilman kanssa ennen sytyttämistä sytytystulpalla. Sisään tulevan seoksen happipitoisuus laimentui maakaasun lisäyksen johdosta 21 %:sta noin 19.9 %:iin koska ilman ja polttoaineen suhde oli noin 17,2. Verkosta saatavan maakaasun paine oli 3,5 baaria. Se puristettiin moottoria varten 7 baarin paineeseen, mikä vastaa maakaasun tankille siirtämisen painetta todellisessa sovelluksessa. Voiteluöljynä käytettiin raskaankaluston dieselmoottoriöljyä Shell Rimula R4 Multi 10 W-30, mikä valmistajan mukaan soveltuu käytettäväksi sekä maantieliikenteessä että työkoneissa [56]. Jälkikäsitteilyjärjestelmänä käytettiin kolmitiekatalysaattoria.

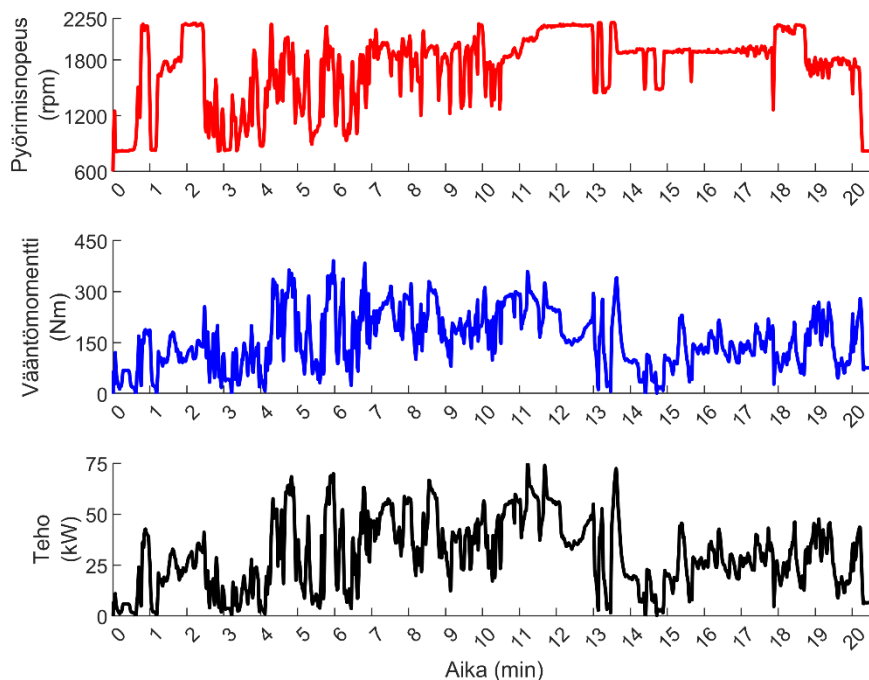
4.2 Ajo-olosuhteet ja päästökertoimien laskenta

Moottoria ajettiin laboratorio-olosuhteissa testipenkissä. Tutkimuksissa käytettiin Non-Road Steady Cycle C1 -sykliä (NRSC, [57]) ja Non-Road Transient Cycle -sykliä (NRTC, [57]) tasaisen ja vaihtelevan ajon aikana syntyneiden päästöjen määrittämiseen. NRSC sisältää kahdeksan vähintään kymmenen minuutin mittaista ajomoodia, joiden aikana moottorilla säilytetään vakaa pyörimisnopeus ja vääntömomentti. Ensimmäiset neljä ajomoodia ajetaan täydellä pyörimisnopeudella. Kun moottorilla säilytetään haluttu pyörimisnopeus, sen vääntömomenttia voidaan nostaa vain tiettyyn arvoon asti eli voidaan esimerkiksi vetää tietyn painoista lastia kyseisellä nopeudella ja lastin painon lisääminen saa aikaan sen, ettei moottori jaksakaan enää pyöriä niin nopeasti. Kun vääntömomentti ei nouse enempää kyseiselle nopeudelle, ollaan sen pisteen maksimikuormituksessa. Seuraavien moodien aikana kuormitusta lasketaan vaiheittain alas ja tämän jälkeen vastaavaan tapaan toteutetaan erilaisia kuormitustilanteita moottorin keskinopeudella. Ajomoodit 4 ja 8 ovat hyvin matalan kuormituksen pisteitä, joita kutsutaan myös tyhjäkäynniksi. Tämän testimoottorin mukainen NRSC-sykli on esitelty taulukossa 1.

Taulukko 1. Tyypillinen NRSC-sykli tutkimuksissa käytetyllä moottorilla. Sykli koostui kahdeksasta ajomoodista, joiden kesto oli tässä tutkimuksessa 10 minuuttia ja pyörimisnopeus (rpm), vääntömomentti (Nm), teho (kW) ja kuormitus (% maksimitehosta) tämän taulukon mukaisia.

Ajomoodi	1	2	3	4	5	6	7	8
Pyörimisnopeus (rpm)	2200	2200	2200	2200	1400	1400	1400	900
Vääntömomentti (Nm)	350	260	170	35	450	340	220	54
Teho (kW)	80	60	40	8	66	49	33	5
Kuormitus (%)	100	75	50	10	100	75	50	0

NRTC sykli kestää 1238 sekuntia. NRTC:n aikana nopeudessa ja vääntömomentissa tapahtuu äkillisiä, suuria muutoksia. Tällä testimoottorilla ajettu NRTC on piirretty kuvassa 3.



Kuva 3. Tyypilliset pyörimisnopeuden (rpm), vääntömomentin (Nm) ja tehon (kW) arvot NRTC-syklin ajalta tässä tutkimuksessa käytetyllä moottorilla.

Päivän alussa ajettu ensimmäinen NRTC, josta käytetään tässä työssä nimitystä kylmäkäynnistys, aloitettiin huoneenlämpöisellä moottorilla (~23°C). Päivän aikana myöhemmin ajettuja NRTC-syklejä varten moottori oli ajettu kuumaksi, joten niistä käytetään nimitystä kuumakäynnistys. Lisäksi tutkittiin moottorijarrutuksen kaltaisessa tilanteessa syntyneitä päästöjä. Moottorijarrutuksen aikana sylinteriin ei syötetty polttoainetta vaan

koneen sylintereissä kulki ainoastaan ilmaa ja mahdollisesti sinne vuotanutta voiteluöljyä mekanismeilla, joista kerrottiin luvussa 2.3.

Päästöjen vuo ja päästökertoimet laskettiin tässä työssä soveltaen lähteessä [57] olevia ohjeita. Tässä tekstissä käytetään esimerkkinä mustaa hiiltä. Mustalle hiille laskettiin päästökertoimet yksikössä g/kWh eri syklien ajalta. Muille päästöille laskettiin päästöt yksikössä (g/s). NRSC-syklissä laskettiin ensin ajomoodien viimeisen viiden minuutin ajalta mustan hiilen konsentraation keskiarvo ja palamiseen syötetyn ilman massavirran keskiarvo. Ilman massavirran keskiarvo jaettiin ilman ja polttoaineen suhteella 17,2 jotta saatiin polttoaineen massavirta moottoriin. Ilman ja polttoaineen massavirtojen summa on pakokaasun massavirta. Pakokaasun tiheydelle käytettiin arvoa 1,2661 kg/m³ [57, Taulukko 7.1]. Ajomoodin päästön keskiarvo (g/s) laskettiin sitten yhtälöllä

$$r_i = \frac{[BC]_i \times \text{Pakokaasun massavirta}}{\text{Pakokaasun tiheys}}, \quad (47)$$

missä r_i tarkoittaa ajomoodin $i=1-8$ keskiarvoista päästöä aikayksikköä kohti ja $[BC]_i$ tarkoittaa vastaavan moodin keskiarvoista mustan hiilen konsentraatiota. Tämän lisäksi moottorin teho laskettiin vääntömomentin ja nopeuden avulla yhtälöllä (1) ja keskiarvoitettiin ajomoodien viimeisen viiden minuutin ajalta. Tämän jälkeen päästökerroin laskettiin koko syklille yhtälöllä

$$e_{NRSC} = \frac{0,15r_1 + 0,15r_2 + 0,15r_3 + 0,1r_4 + 0,1r_5 + 0,1r_6 + 0,1r_7 + 0,15r_8}{0,15w_1 + 0,15w_2 + 0,15w_3 + 0,1w_4 + 0,1w_5 + 0,1w_6 + 0,1w_7 + 0,15w_8}, \quad (48)$$

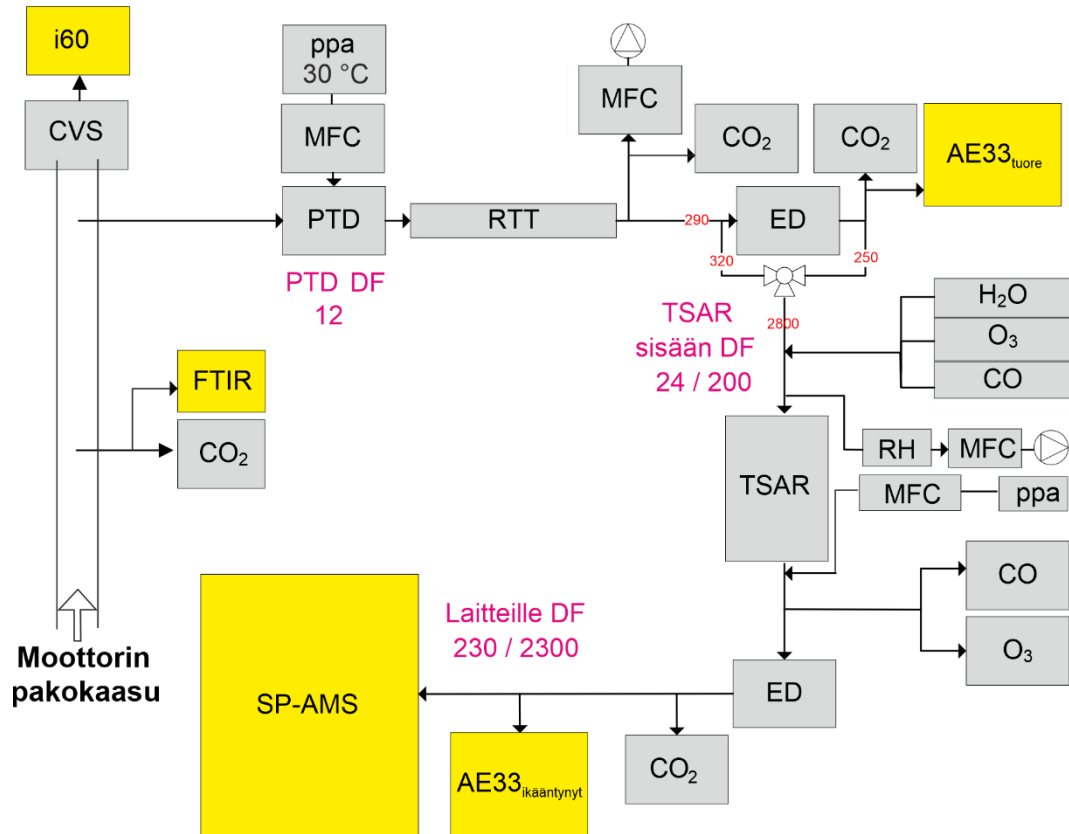
missä e_{NRSC} tarkoittaa päästökerrointa NRSC-syklin ajalta, r_{1-8} ajomoodin keskiarvoista päästöä ja w_{1-8} ajomoodin keskiarvoista tehoa. NRTC-sykleissä laskettiin hetkelliset päästönopeudet (g/s) käyttämällä yhtälössä (47) hetkellistä konsentraatiota keskiarvon tilalla. Hetkelliset päästönopeudet integroitiin syklin yli, jotta saatiin päästöt syklin ajalta (g/testi). Tämän jälkeen moottorin teho integroitiin syklin yli ja muunnettiin tulos yksiköön kWh. Lopulta päästökerroin laskettiin yhdistämällä painotetut kylmä- ja kuumakäynnistetyn NRTC-syklin tulokset kuten on ohjeistettu lähteessä [57], yhtälöllä

$$e_{NRTC} = \frac{(0,1 \times BC_{kylmäk.}) + (0,9 \times BC_{kuumak.})}{(0,1 \times w_{kylmäk.}) + (0,9 \times w_{kuumak.})}, \quad (49)$$

missä $BC_{kylmäk.}$ on mustan hiilen päästöt integroitu kylmäkäynnistetyn syklin ajalta, $w_{kylmäk.}$ integroitu teho kylmäkäynnistetyn syklin ajalta ja vastaavasti kuumakäynnistetylle syklille.

4.3 Näytteenotto ja laimennus

Aerosolimittauksissa laimentamisen tarkoitus on saada näytteen konsentraatio ja lämpötila mittalaitteille sopivalle alueelle, estää kosteuden tiivistyminen näytelinjoihin kuivan laimennusilman avulla ja pysäyttää näytettä muuntavat prosessit (hiukkasten yhdistyminen eli koagulaatio, kaasujen tiivistyminen hiukkasten pinnalle eli kondensaatio, haihtuminen pinnalta pois ja kemialliset reaktiot) [58]. Tässä työssä näytettä kerättiin kolmitiekatalysaattorin jälkeen sondilla pakoputkesta. Näyte laimennettiin ensin huokoisen putken laimentimella (PTD, engl. porous tube diluter), jonka jälkeen se johdettiin viipymäaikaputkeen (viipymäaika ~2,5 s) ja sen jälkeen laimennettiin lisää ejektorilaimentimella [59–62]. Tällainen laimennusmenetelmä vastaa tilannetta, missä pakokaasu tulee pakoputkesta ulos, laimenee ja jäähtyy äkkiä, jolloin tapahtuu luvussa 3.3 kerrottuja prosesseja. PTD syöttää laimennusilman huokoisen putken seinien läpi, jotta virtaus pitää näytteen putken keskellä eivätkä sen sisältämät hiukkaset häviä seinämille. Ejektorilaimentimessa syötetään paineilmaa noin millimetrin halkaisijaltaan olevan suuttimen ohi. Paineilman virtaus aiheuttaa painehäviön minkä takia ejektori alkaa imemään näytettä suuttimen läpi. Suuttimen jälkeen sijaitsevassa sekoituskammiossa näyte ja laimennusilma sekoittuvat, jonka jälkeen laimennettua näytettä voidaan imeä laitteille. Ejektoriin puhallettu ylimääräinen ilma johdetaan tyypillisesti ilmakehän paineessa olevaan poistoon, joten ejektorin jälkeen linjassa pitäisi vallita ilmakehän paine. Kaaviokuva mittalaitteistosta on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4. Kaaviokuva mittalaitteistosta. Näytteen käsittelyyn liittyvät asiat on merkitty kuvaan harmaalla ja mittalaitteet keltaisella värillä. FTIR on Fourier-muunnosinfrapunaspektrometri, CVS on laimennustunneli, i60 on kaasuanalysointilaitteisto, PTD on huokosen putken laimennin, ppa on puhdistettua paineilmaa, RTT on viipymäaikaputki, ED on ejektorilaimennin, MFC on massavirtasäädin, TSAR on hapettava läpivirtausreaktori, RH on suhteellisen kosteuden anturi, AE33 on mustan hiilen analysointilaitteisto, SP-AMS on nokiaerosolimassaspektrometri ja DF on laimennuskerroin.

Pakoputken pakokaasuvirtaus vaihteli välillä 470–3900 l/min. Näytettä imettiin sen verran, että PTD:n laimennuskerroin oli noin 12. Laimennuskerroin (DF, engl. dilution factor) määritettiin mitattujen CO₂-pitoisuuksien avulla yhtälöllä

$$DF = \frac{\text{Laimentamaton CO}_2}{(\text{Laimennettu CO}_2 - \text{laimennusilman CO}_2)} \quad (50)$$

Laimennuskerroin voidaan myös määrittää tilavuusvirtojen avulla

$$DF = \frac{\text{Laimennettu kokonaistilavuusvirta}}{\text{Laimentamattoman näytteen tilavuusvirta}} \quad (51)$$

Laimennuskertoimella voidaan kertoa laimennetusta näytteestä mitatut pitoisuudet, jotta voidaan arvioida raakakaasun pitoisuuksia. PTD:n jälkeen näyte joko johdettiin suoraan läpivirtausreaktoriin tai kylmäkäynnistysten aikana laimennettiin ennen läpivirtausreaktoria ejektorilaimentimella. Ennen läpivirtausreaktoria näytteeseen vielä lisättiin puhdistettua paineilmaa kostuttimen ja otsonigeneraattorin läpi sekä hiilimonoksidia, jotka laimensivat näytettä noin puoleen. Läpivirtauskammion jälkeen näytteeseen lisättiin 0,92

l/min virtaus, jotta virtaus TSARin läpi oli 5 l/min, mikä on virtaus, jolla kammion toimintaa on karakterisoitu [64,65]. Tämän jälkeen näytettä laimennettiin vielä yhdellä ejektorilaimentimella, jonka jälkeen lopullinen laitteille menevän näytteen laimennuskerroin oli kylmäkäynnistyksissä noin 2300 ja muissa mittapisteissä noin 230.

4.4 Aerosolin ikääntyminen hapettavassa läpivirtausreaktorissa

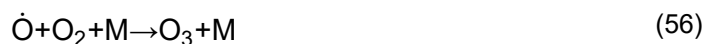
Aerosolin ikääntymistä ilmakehässä simuloitiin laminaarissa läpivirtauskammiossa (TSAR, engl. TUT Secondary Aerosol Reactor) [64]. TSARin kammiota on kvartsilasinen sylinteri, jonka tilavuus on 3,3 litraa. Kammiota valaistetaan lampuilla, joiden tuottaman säteilyn aallonpituus on 254 nm, mikä on UV-säteilyä eli sen aallonpituus on lyhyempi kuin violettina näkyvän sähkömagneettisen säteilyn aallonpituus (<300 nm) [51]. Lampujen säteily ensin hajottaa otsonia, josta syntyy perustilassa olevia happiatomeja, $\dot{O}(^3P)$, tai virittyneitä happiatomeita, $\dot{O}(^1D)$ yhtälöiden (52) ja (53) mukaisesti. [52].



Yhtälöissä (52) ja (53) $h\nu$ kuvaa fonia, jonka energia saadaan Planckin lain mukaisesti, kertomalla fotonin värähtelyn taajuus, ν [1/s], Planckin vakiolla, $h = 6,63 \times 10^{-34}$ Js [51]. Fotonin värähtelyn taajuus saadaan jakamalla valon nopeus fotonin värähtelyn aallonpituudella $\nu = \frac{c}{\lambda}$ [51]. Perustilassa olevat happiatomit muodostavat pian happimolekyylien kanssa uudestaan otsonia [52]. Osa virittyneistä happiatomeista luovuttaa ylimääräisen energiansa esimerkiksi törmäyksessä typen tai hapen kanssa, mutta virittyneet happiatomit voivat myös reagoida veden kanssa, tuottaen $\dot{O}H$ -radikaaleja reaktiossa (54) [52].



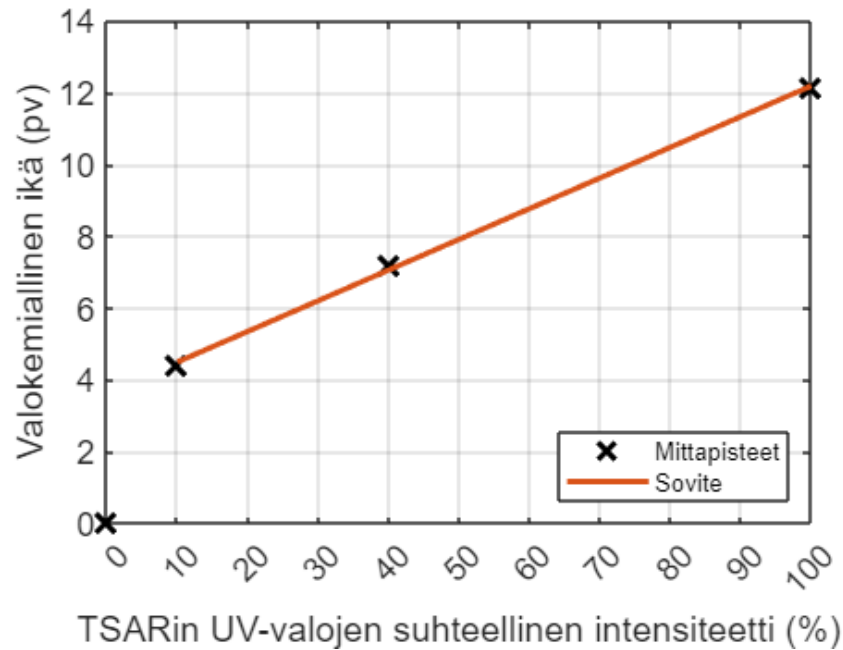
Kammion suhteellista kosteutta (RH, engl. relative humidity) voitiin säätää syöttämällä puhdistettua paineilmaa kuplittimen läpi. Fotolyysin otsoni tuotettiin syöttämällä kammiin paineilmaa myös otsonigeneraattorin läpi, jossa on 185 nm:n säteilyä tuottava UV-lamppu, joka hajottaa happimolekyyliä atomeiksi, jotka voivat reagoida happimolekyylien kanssa tuottaen otsonia [52].



Kammioon syötettiin myös 0,1 l/min virtaus hiilimonoksidia, jonka tason muutoksen avulla arvioitiin kuinka suurelle määrälle hapettimia hiukkaset altistuvat TSARissa. Hiilimonoksidi soveltuu tähän tarkoitukseen, koska se reagoi pääasiassa ainoastaan hydroksyyliiradikaalien kanssa reaktion (16) mukaisesti, CO:n hapettumisreaktion reaktiokerto on tarpeeksi pieni, ettei se kuluta kaikkia OH-radikaaleja ja se voidaan mitata tarpeeksi tarkasti [65]. Hiilimonoksidin tason muutos mitattiin, kun UV-lamppujen intensiteettiä muutettiin. CO-tason muutos muutettiin valokemialliseksi iäksi, mikä kertoo kuinka monta päivää ilmakehässä vastaisi saman tason altistumista hapettimille, yhtälöllä (57)

$$\text{Valokemiallinen ikä} = \frac{\ln\left(\frac{[\text{CO}]_0}{[\text{CO}]_f}\right)}{k_{\text{OH}+\text{CO}} [\dot{\text{O}}\text{H}]_{\text{avg atm}} 86400}, \quad (57)$$

missä $[\text{CO}]_0$ on CO-pitoisuus [ppm] ilman UV valoja ja $[\text{CO}]_f$ on CO-pitoisuus lampun päällä, $k_{\text{OH}+\text{CO}}$ on hydroksyyliiradikaalien ja hiilimonoksidin välisen reaktion reaktionopeuskerroin $2,37 \times 10^{-13} \text{ s}^{-1}$, $[\dot{\text{O}}\text{H}]_{\text{avg atm}}$ on hydroksyyliiradikaalien keskimääräinen konsentraatio ilmakehässä $1,5 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ (arvoa käytetty [66,67] ja mitattu [68,69]) ja 86400 on muunnoskerroin sekunneista päiviksi. TSARin sisällä hapettumisaltistus on ilmakehään verrattuna paljon suurempi, koska montaa päivää vastaava ikääntyminen halutaan toteuttaa noin 40 sekunnissa. Pakokaasustakin tulee CO:ta hyvin vaihtelevia määriä nopeasti muuttuvan NRTC-syklin aikana. Tämän takia valokemiallisen iän määrittämistä varten mitattiin CO-pitoisuuksia tasaisen ajon aikana UV-lamppujen erilaisilla intensiteettiarvoilla ja näitä mittauksia käytettiin kalibrointikäyränä. Tämän jälkeen syklien aikana UV-lamppuja pidettiin aina 60 % intensiteetillä, mikä kuvassa 5 esitetyn kalibrointikäyrän perusteella vastaa noin 9 päivän valokemiallista ikää.



Kuva 5. CO-tasojen muutoksista laskettu valokemiallinen ikä TSARin UV-valojen suhteellisen intensiteetin funktiona. Rastit ovat mittapisteitä ja punainen viiva kolmeen mittapisteeseen sovitettu suora, jonka yhtälö on $\text{Valokemiallinen ikä [pv]} = 0,086 \times \text{TSARin UV-valojen suhteellinen intensiteetti [\%]} + 3,631$

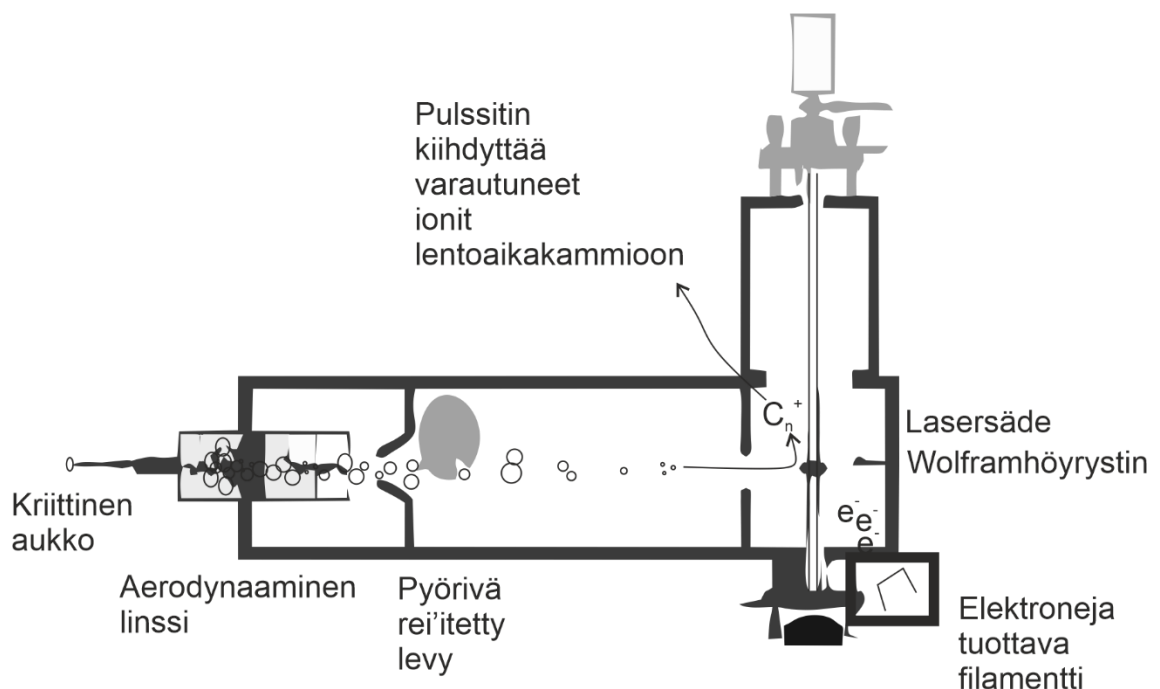
Todellisuudessa valokemiallinen ikä on vaihdellut syklin aikana, koska esimerkiksi NO_x -päästöt vaihtelevat syklin aikana ja kun niitä on paljon ne kuluttavat otsonia, jolloin myös hapettimien määrä vähenee, vaikka lampujen intensiteetti pysyisi muuttumattomana. Hiilivedytkin kilpailevat hapettimista. Kammioon sisään menevien yhdisteiden hetkelliset konsentraatiot vaikuttavat siellä tapahtuvien reaktioiden kinetiikkaan, koska suuremmat konsentraatiot kasvattavat törmäysten kautta tapahtuvien reaktioiden todennäköisyyttä ja näin myös nopeutta. Näin ollen kammiota edeltävän laimennuksen määrällä voi olla suuri merkitys kammiossa tapahtuvien reaktioiden nopeuteen. Hetkelliset konsentraatiot vaikuttavat myös hiukkasten koagulaation eli yhdistymisen nopeuteen sekä kaasu- ja hiukkasfaasin väliseen tasapainoon [18].

Kammiota edeltävä laimennus voi vaikuttaa myös kammion suhteelliseen kosteuteen ja sitä kautta siellä olevien hapettimien konsentraatioon. Laiteongelmien takia suhteellisen kosteuden monitorointidataa ei ole saatavilla näiden mittausten ajalta, mutta samalla moottorilla jatkettiin mittauksia seuraavina päivinä ilman katalysaattoria, jolloin TSARin sisällä olevan näytteen suhteellinen kosteus oli noin 30 %. Laimentamattoman pakokaasunäytteen absoluuttinen kosteus oli noin 20 %, mikä on PTD:ssä laimentunut noin 1,7 %:iin (osapaine 1700 Pa) ja edelleen kylmäkäynnistyksissä ejektorissa noin 0,2 %:iin (osapaine 200 Pa). TSARIin sisään menevän näytteen lämpötila mitattiin samalla anturilla kuin RH, joten datassa oli katkos, mutta saatavilla olevan datan perusteella lämpötila

oli näillä järjestelyillä stabiili noin 24 °C. Lämpötilassa 24 °C vesi alkaa tiivistyä, kun sen osapaine on 2986 Pa. TSARiin menevien näytteiden suhteelliset kosteudet eri laimennuksilla on ollut siis noin 57 % tai 7 %. Vähemmän vettä voisi tarkoittaa vähemmän haettimia TSARissa ja näin ollen myös lyhyempää valokemiallista ikää. Edellä kuvattu valokemiallisen iän kalibrointi tehtiin toistamiseen suuremmalla laimennuksella. Suuremmalla laimennuksella saatiin UV-valojen 60 %:n intensiteetillä valokemialliseksi iäksi noin 6,5 päivää. Valokemiallinen ikä voi siis lisälaimennuksen takia olla pienempi kylmäkäynnistetyssä NRTC-syklissä kuin NRSC-syklissä, mutta ei kuitenkaan enemmän kuin 3 päivää pienempi. Tätä ei kuitenkaan voida täysin varmistaa, koska pöytäkirjassa ei ole merkintöjä säädettykö virtauksia suhteellisen kosteuden mukaan ja RH-sensorin datassa oli katkos.

4.5 Tutkittavat ominaisuudet ja mittalaitteet

Pakokaasussa olevien alle mikrometrin kokoisten hiukkasten muodostaman massan (PM_{10}) kemiallista koostumusta mitattiin nokihiukkasaerosolimassaspektrometrillä (SP-AMS, engl. Soot Particle Aerosol Mass Spectrometer, Aerodyne) [70]. SP-AMSin osia on esitelty kuvassa 6.



Kuva 6. SP-AMSin osia ylhäältä päin kuvattuna (mukailtu lähteestä [70])

SP-AMSissa hiukkaset imetään ensin tyhjiöön kriittisen aukon läpi noin $87 \text{ cm}^3/\text{min}$ virtauksella. Kriittisen aukon jälkeen hiukkaset kohdistetaan kapeaksi kaistaleeksi aerodynaamisessa linssissä, jossa myös tapahtuu häviöitä, joiden takia laitteen mittaamaksi kokoalueeksi rajoittuu noin $50 \text{ nm} - 1 \text{ }\mu\text{m}$. Hiukkaset lentävät tämän jälkeen pyörivän

reitetyn levyn läpi, jolla voidaan pilkkoa hiukkaskaistale pulsseiksi ja mitata pulssin hajautuminen eri kokoisiksi hiukkasiksi, koska suuremman massan hiukkaset lentävät hitaammalla vauhdilla. Levyllä voidaan myös valikoida taustailman kemiallisen koostumuksen ja koko aerosolin (hiukkaset ja kantajakaasu) kemiallisen koostumuksen mittaamisen välillä. Näiden erotuksella voidaan arvioida hiukkasten kemiallista koostumusta. Helpommin haihtuvat hiukkaset höyrystetään wolframhöyrystimessä (noin 600 °C). Mustaa hiiltä sisältävät hiukkaset höyrystetään 1064 nm aallonpituutta säteilevässä laserissa, koska musta hiili absorboi sillä aallonpituudella, minkä takia se kuumenee ja höyrystyy. Höyrystyneet molekyylit ionisoidaan 70 eV elektroni-ionisaatiolla, jossa niitä päin ammutut elektronit irrottavat molekyyleistä elektroneja, jolloin niille jää yksinkertainen positiivinen varaus ja kaksin- tai kolminkertaisesti varautuneita ioneja on hyvin vähän [71]. Koska ammutuilla elektroneilla on niin paljon energiaa, ne aiheuttavat myös molekyylin fragmentaatiota ja ionisaatiota. Elektroni-ionisaatiosta on käytetty termiä kova ionisaatio, koska se aiheuttaa molekyylin fragmentaatiota. Kun ionisaatio toteutetaan yleisesti käytetyllä 70 eV energialla, fragmentoituminen tapahtuu tyypillisellä tavalla, jolloin voidaan käyttää hyväksi aiemmin mitattuja spektrikirjastoja. Toisaalta mitattu spektri ei välttämättä vastaa tunnistettavan yhdisteen massalukua.

Ionisaation jälkeen ionit kiihdytetään pulsseittain toimivan jännitelähteen avulla lentoaikakammioon, jossa ne lentävät noin 1×10^{-3} Pa tyhjiössä detektorille. Painavampi ioni lentää hitaammin, joten se saapuu kevyempää ionia myöhemmin detektorille. Lentomatkan aikana pienet erot saman massan ioneilla tasoittuvat, joten pidempi W:n muotoinen lentorata tarjoaa kapeammat piikit eli korkeamman resoluution, mutta toisaalta V:n muotoinen lentorata tarjoaa suuremman herkkyyden, koska lentomatka on lyhyempi. SP-AMS datan käsittelyyn käytettiin Igor Pro -ohjelmistoa, johon on saatavilla avoimen lähdekoodin lisäosat Squirrel ja Pika. Tässä työssä esiteltujen SP-AMS tulosten esikäsittelyn eli laitteen kalibroinnin, piikkien sovittamisen ja yhdisteiden tunnistamisen ja ryhmitelyn orgaaniseen aineeseen, sulfaatteihin, nitraatteihin, mustaan hiileen ja kloridiin teki Ilmatieteen laitoksen Sanna Saarikoski.

Mustan hiilen (BC) pitoisuuksia mitattiin etalometrillä (AE33, Magee Scientific). AE33 imee näytettä suodatinnauhan läpi. Hiukkaset suodattuvat nauhalle, jonka väri muuttuu valkoisesta tummemmaksi mustan hiilen kerääntyessä sille. Näytteen muodostaman tumman täplän ja referenssialueen läpi valaistetaan valoa. AE33 käyttää seitsemää valon aallonpituutta 370 nm, 470 nm, 520 nm, 590 nm, 660 nm, 880 nm ja 950 nm. Valon intensiteettiä mitataan optisten detektorien avulla. Valon absorptiota 880 nm:n aallonpituudella käytetään BC konsentraatioiden raportoimiseksi. Muita aallonpituuksia voidaan

käyttää aerosolin lähteiden arvioimiseen. AE33 kerää samanaikaisesti kahta täplää näyttää eri nopeudella, jotta näytteen kasaantumisen vaikutus voidaan ottaa huomioon. Valon läpäisevyyden muutos suodattimen läpi voidaan muuntaa hetkelliseksi konsentraatioksi. [72]

Laimentamattomasta pakokaasusta mitattiin CO₂ AMA i60 mittalaitteella (AVL) ja NH₃ Fourier-muunnosinfrapunaspektrometrillä CR-2000 (Gasmel). Pakokaasun NO_x-pitoisuus mitattiin CVS-laimennustunnelista AMA i60 mittalaitteella (AVL). CO TSARin jälkeen mitattiin laitteella CO12M (Environnement), joka perustuu infrapunasäteilyn absorptioon. CO₂-pitoisuus TSARin jälkeen mitattiin laitteella Sidor 2 (Sick Maihak AG).

5. TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELO

5.1 Ikääntynyt aerosoli

Tässä työssä tehtyjen mittausten ajalta päästöt on esitelty taulukoituna liitteessä A ja keskiarvotetut massaspektrit eri syklien ajalta ovat liitteessä B. Koska hiukkaset koostuvat tyypillisesti monimutkaisesta seoksesta erilaisia kemiallisia yhdisteitä, tulokset esitetään usein ryhmiteltyinä. Ryhmittelyä tehdään myös luvussa 4.5 keskustellun fragmentoitumisen takia, kun alkuperäisiä yhdisteitä ei voida varmuudella tunnistaa. Tässä työssä yhdisteet on myös ryhmitelty ilmakehätutkimuksessa tyypilliseen tapaan orgaanisiin yhdisteisiin, mustaan hiileen, sulfaattiin, nitraattiin, ammoniumiin ja kloridiin. Orgaanisten yhdisteiden ryhmä voi sisältää tuhansia erilaisia yhdisteitä, joita voi syntyä maakaasun tai voiteluöljyn palamisessa tai pyrolyysissä. Lukujen 2.2–2.4 perusteella tästä moottorista peräisin olevat orgaaniset yhdisteet voivat olla peräisin maakaasun ja voiteluöljyn palamisen ja pyrolyysin tuotteista, tai ne voivat olla sumuttunutta voiteluöljyä. Musta hiili voi olla peräisin joko maakaasun tai voiteluöljyn epätäydellisestä palamisesta. Maakaasumoottorissa sulfaatit voivat olla peräisin voiteluöljyn rikkiä sisältävistä yhdisteistä tai maakaasun epäpuhtauksista. Nitraatit voivat olla peräisin palamisilman tuestä tai voiteluöljyn tuestä sisältävistä yhdisteistä. Tuhka voi olla peräisin voiteluöljyn sisältämisestä epäorgaanisista yhdisteistä tai moottorin osien kulumisesta.

Tässä luvussa 5.1, ikääntyneen aerosolin kemialliseen koostumukseen liittyvät tulokset päätettiin esittää massapäästönä aikaa kohden [g/s]. Tämän avulla voitaisiin helposti laskea kuinka paljon tämä moottori tuottaa päästöjä jonkin työsuorituksen aikana. Kirjallisuudessa nähdään moottorin tehoon [g/kWh], polttoaineen massaun [g/kg_{pa}] ja ajettuun kilometrimäärään [g/km] suhteutettuja päästökertoimia. Tässä työssä polttoaineen massaun suhteutettu päästökerroin rajattiin pois, koska suurin osa ikääntyneestä hiukkasmassasta näyttää olevan peräisin joko palamisilmasta tai voiteluöljystä. Kuljettuihin kilometreihin suhteuttaminen ei olisi merkityksellistä välillä paikoillaankin töitä tekeväälle työkonemoottorille. Seuraavassa luvussa 5.2, mustalle hiilelle laskettiin myös moottorin tehoon suhteutettu päästökerroin, jotta niitä tuloksia voitiin verrata samankaltaisen dieselmoottorin mustan hiilen päästöihin. Ikääntyneen aerosolin vertaaminen muiden tutkimusten kanssa tulee suorittaa huolellisesti, koska kammioon menevien yhdisteiden konsentraatiot vaikuttavat reaktiokinetiikkaan ja erilaisissa kammioissa saavutetut valokemialliset iät voivat vaihdella. Tässä työssä ikääntyneen aerosolin kemialliseen koostumuk-

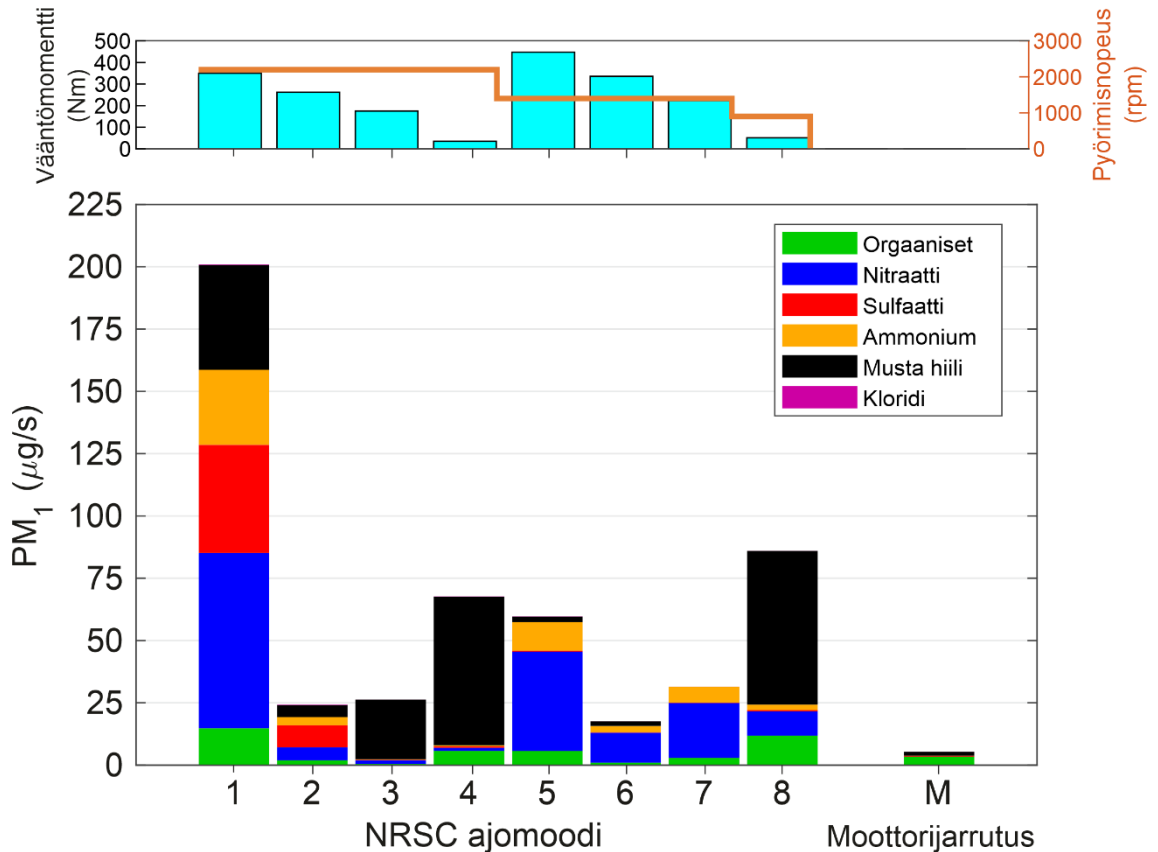
seen liittyviä tuloksia vertaillaan ainoastaan erilaisten ajo-olosuhteiden välillä ja pohditaan ikääntyneen hiukkasmassan lähteitä sekä sen muodostumiseen vaikuttaneita tekijöitä.

Tässä työssä tutkitun moottorin pakokaasun ikääntyneiden hiukkaspäästöjen määrä NRSC-syklin kahdeksan eri ajomoodin ja moottorijarrutuksen ajalta on esitetty Taulukossa 2. Taulukossa 2 on myös esitetty pakokaasun massavirta ja lämpötila, koska ne ovat vaikuttaneet PM₁-päästön laskentaan ja NH₃- sekä NO_x-pitoisuudet, koska ne ovat voineet toimia prekursoreina ammoniumnitraatin muodostumiselle.

Taulukko 2. Ikääntyneen aerosolin PM₁-päästö, pakokaasun massavirta ja lämpötila, NH₃- ja NO_x-pitoisuudet NRSC-ajomoodien ajalta. PM₁-päästö, pakokaasun massavirta ja lämpötila moottorijarrutuksen ajalta (M-sarake). Päästöt ja pitoisuudet on korjattu laimennuskertoimilla.

NRSC ajomoodi	1	2	3	4	5	6	7	8	M
SP-AMS PM ₁ (µg/s)	201	24	26	68	60	18	31	86	5
Pakokaasun massavirta (kg/h)	296	236	177	83	231	181	131	37	15
Pakokaasun lämpötila (°C)	661	628	585	505	604	566	517	310	446
NH ₃ (ppm)	0,03	0	0	0	6	3	10	0,5	-
NO _x (ppm)	18	28	36	53	19	28	35	190	-

Taulukosta 2 havaitaan, että NRSC-syklin aikana päästöjen kokonaismäärä on vaihdellut eri ajotilanteissa paljon, välillä 20–200 µg/s. Korkein päästö, 200 µg/s, syntyy korkeimman pyörimisnopeuden ja kuorman moodissa 1 (pyörimisnopeus ja kuorma kerrottiin Taulukossa 1). Pakokaasun massavirta ja lämpötila laskevat kuorman laskiessa, mutta PM₁-päästö ei noudata samaa trendiä. Ajomoodin 2 päästö on huomattavasti pienempi, enää 12 % moodiin 1 verrattuna. Tämä voi johtua osittain siitä, että pakokaasun massavirta pienenee noin 20 %. Ajomoodissa 3 pakokaasun massavirta pienenee edelleen noin 25 %, mutta PM₁-päästöt pysyvät samalla tasolla. Ajomoodien 2 ja 3 hiukkaspäästöjen kemiallisessa koostumuksessa on tosin selviä eroja. Kemialliset koostumukset eri ajomoodien ajalta on esitetty kuvassa 7.



Kuva 7. Tuloksia tasaisesta ajosta. Yllä ajomoodien vääntömomentit ja pyörimisnopeudet ja alla pakokaasun ikääntyneiden hiukaspäästöjen kemiallinen koostumus NRSC-syklin kahdeksan eri ajomoodin ja moottorijarrutuksen ajalta. Musta hiili on mitattu AE33:lla ja muut SP-AMSilla. Tulokset on korjattu laimennuskertoimilla.

Moodin 1 hiukkasissa on eniten nitraattia (35 %), sulfaattia (22 %) ja mustaa hiiltä (21 %). Moodissa 2 syntyneillä hiukkasilla on hyvin samankaltainen koostumus kuin moodissa 1. Ammoniumia ja nitraattia muodostuu moodeissa 1 ja 2, vaikka ammoniakkia ei ollut laimentamattomassa pakokaasussa mitattavaa määrää, samaan tapaan kuin Alasen et. al tutkimuksessa [55]. Tämän voisi selittää, jos hiukkaset ovat muodostuneet jo pian kolmitiekatalysaattorin jälkeen ennen FTIR mittalaitetta, jolloin kaikki hiukkasten ammonium ei ole siirtynyt hiukkasiin läpivirtausreaktorissa. Tällä moottorilla aiemmin mitatuissa tuloksissa nähtiin kolmitiekatalysaattorin jälkeen mitatussa tuoreessakin aerosolissa ajomoodeissa 1 ja 2 hiukkasmaista ammoniumia ja sulfaattia, mutta ei nitraatteja. Ammoniumia ei näkynyt tuoreissa hiukkasissa ilman katalysaattoria. [14] Vaikuttaa mahdolliselta, että hiukkasissa on ollut ammoniumsulfaattia tai ammoniumvetysulfaattia, joka on syntynyt pian kolmitiekatalysaattorin jälkeen ja myöhemmin läpivirtausreaktorissa syntynyttä ammoniumnitraattia.

Mittausmuistiinpanoissa mainittiin, että ennen tätä sykliä moottorilla oli ajettu tyhjäkäyntiä (moodi 8), jolloin mahdollisesti moottorin osiin on voinut jäädä voiteluöljyä, joka on voinut palaa korkean nopeuden ja kuorman aiheuttaman korkean lämpötilan ansiosta.

Tämä voisi selittää muihin moodeihin verrattuna korkeampaa sulfaattipitoisuutta, koska voiteluöljy selvästi sisältää sulfaatteja moottorijarrutuksen aikana mitatun kemiallisen koostumuksen perusteella. Toisaalta myös poikkeuksellisen korkea lämpötila voisi selittää miksi sulfaattia havaittiin vain korkeimpien pyörimisnopeuden ja kuormien moodeissa. Näiden mittausten aikana ainoastaan ajomoodeissa 1 ja 2 pakokaasun lämpötila on reilusti ylittänyt 600 °C.

Moodit 3, 4 ja 8 ovat matalan kuorman ajotilanteita. Näissä tilanteissa suurin osa hiukkasista oli mustaa hiiltä osuuksilla 91 %, 88 % ja 72 % ja toiseksi eniten on orgaanisia yhdisteitä. Samankaltainen koostumus voi merkitä, että hiukkasten alkuperä ja muodostumismekanismi on samankaltainen. Luvussa 2.3 kerrottiin voiteluöljyn joutumisesta palamiseen mukaan erilaisilla mekanismeilla ja kuinka Yilmaz et al. tutkimuksessa matalalla kuormalla voiteluöljyn kulkeutuminen männän renkaiden ja venttiilin ohi kulutti öljyä eniten [35]. Vastaava ilmiö voisi selittää, miksi matalan kuorman moodit 3, 4 ja 8 ovat toistensa kaltaisia, jos niissä kaikissa hiukkaset ovat peräisin renkaiden ja venttiilin ohi päässeestä epätäydellisesti palaneesta voiteluöljystä.

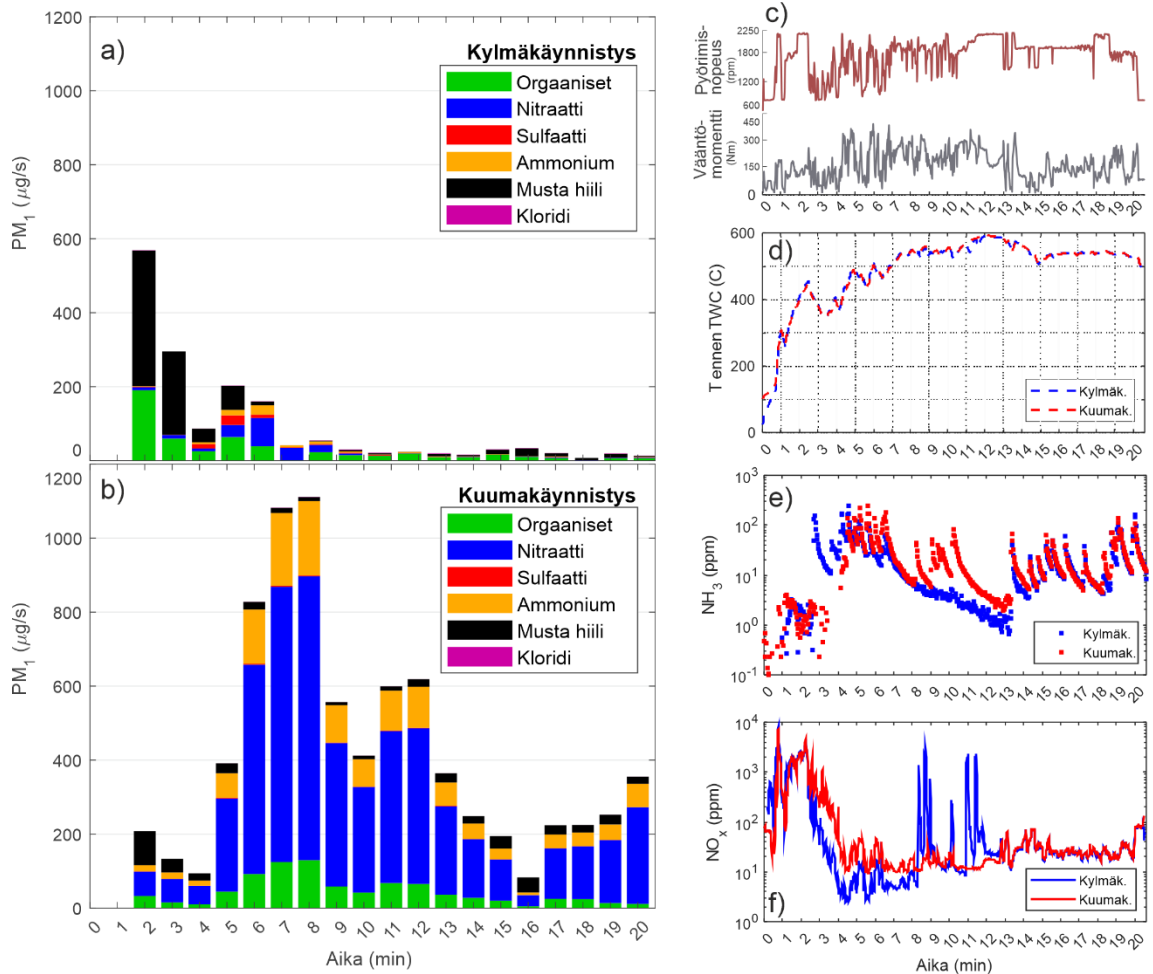
Keskinopeissa ja korkeamman kuorman moodeissa 5–7 koostumus on aivan erilainen, kun suurin osa päästöistä on nitraattia (67–70 %) ja seuraavaksi suurin ammoniumia (15–20 %). Lukujen 2.4, 3.2 ja 3.3 perusteella nämä hiukkaset ovat todennäköisesti peräisin korkean lämpötilan palamisesta syntyneestä termisestä NO:sta, josta on kolmitiekatalysaattorissa muodostunut ammoniakkia ja toisaalta TSARissa typpihappoa ja ammoniumnitraattia. Sulfaattien määrä on mitätön, mikä voisi viitata siihen, että voiteluöljyä ei ole näissä moodeissa päässyt palamiseen mukaan, kontrastina moodeihin 1–2. Palaminen näyttää olevan täydellisintä moodissa 7, koska mustaa hiiltä ei synny lainkaan. Moodi 7 on moottorin keskinopeudella ja 50 %:n kuormituksella.

Koko NRSC-syklin ajalta keskiarvotetussa massaspektrissä (Liite B: Massaspektrit, Kuva 9) korkeimmat piikit NH_3^+ (m/z 17) ja NH_2^+ (m/z 16) liittyvät ammoniakkiin. Seuraavaksi korkeimmat piikit NO^+ (m/z 30) ja NO_2^+ (m/z 46) liittyvät typen oksideihin. Nämä voivat olla peräisin typpihaposta tai ammoniumnitraatista.

Moottorijarrutuksen aikana syntyneet päästöt ovat ainoastaan peräisin voiteluöljystä tai palamiseen syötetystä ilmasta. Päästö koostuu lähes kokonaan orgaanisesta aineesta (62 %), mustasta hiilestä (30 %) ja sulfaatista (6 %). Pakokaasun lämpötila oli moottorijarrutuksessa melko korkea 446 °C. Päästön pieneen määrään vaikuttaa osittain, että pakokaasun massavirta oli ainoastaan 15 kg/h. Päästöt moottorijarrutuksessa (5 µg/s) olivat kuitenkin huomattavasti eli noin 17 kertaa pienemmät kuin esimerkiksi moodissa 8 (86 µg/s) vaikka moodissa 8 oli vain noin 2,4 kertaa suurempi pakokaasun massavirta.

Tämän perusteella voidaan päätellä, että maakaasun palamisreaktiolla on ollut merkittävä rooli hiukkasten muodostumisessa. Mustaa hiiltä on syntynyt moodissa 8 runsaasti enemmän moottorijarrutukseen verrattuna, mahdollisesti liekin korkean lämpötilan ansiosta. Kuitenkin moottorijarrutuksessa pakokaasun 446 °C:n lämpötila on riittänyt mustan hiilen muodostamiseen voiteluöljystä pyrolyysin kautta. Kuvasta 7 havaitaan myös, että moodissa 8 on syntynyt ammoniumia ja nitraattia, mutta moottorijarrutuksessa ei. Tämä voi johtua siitä, että moottorijarrutuksessa ei ollut tarpeeksi korkeita lämpötiloja termisen NO:n muodostumiseen.

Yleisesti mustan hiilen osuudet (21 %, 20 %, 91 %, 88 %, 4 %, 11 %, 0 %, 72 %, 30 %) ovat tässä tutkimuksessa suurempia kuin Alasen et. al tutkimuksessa, jossa mustaa hiiltä oli alle 1 % ikääntyneestä hiukkasmassasta [55]. Ainoastaan keskinopeuden ja keski-kuorman ajomoodi tuotti yhtä alhaisen mustan hiilen osuuden. Osuudet ovat myös suurempia kuin 7,59 % minkä Lv et al. mittasivat kompressoitua maakaasua käyttävien bus-sien tuoreesta hiukkasmassasta [17]. Kuvassa 8 on esitetty tuloksia NRTC-sykljen ajalta.



Kuva 8. Tuloksia transientiajosta. Pakokaasun ikääntyneiden hiukaspäästöjen kemiallinen koostumus a) kylmäkäynnistetyssä NRTC-syklissä ja b) kuumakäynnistetyssä NRTC-syklissä. Musta hiili on mitattu AE33:lla ja muut yhdisteet SP-AMSilla. Tulokset on korjattu laimennuskertoimilla. c) Molemmassa sykleissä ajettu pyörimisnopeus ja vääntömomentti ajan funktiona. d) Pakokaasun lämpötila, T , syklien aikana. e) FTIR:llä laimentamattomasta pakokaasusta mitattu ammoniakkin pitoisuus syklien ajalta. Huomaa logaritminen y-akseli. Tulokset on korjattu laimennuskertoimilla. e) AVL i60 -kaasuanalyysaattorilla laimennustunnelista mitattu NO_x pitoisuus syklien aikana. Huomaa logaritminen y-akseli. Tulokset on korjattu laimennuskertoimilla.

Kuvassa 8a havaitaan kylmäkäynnistetyssä NRTC-syklissä noin 2 minuuttia syklin alkamisen jälkeen syklin suurin piikki, joka koostuu orgaanisesta aineesta ja mustasta hiilestä. Piikki ajoittuu syklin ensimmäisen kiihdytyksen kohdalle (Kuva 8c), jossa myös pakokaasun lämpötilan kasvu on jyrkintä (Kuva 8d). Tämän jälkeen noin 5 minuutin kohdalla, jossa vääntömomentti ja nopeus vaihtuvat suurella amplitudilla, sulfaattien määrä kasvaa, minkä jälkeen nitraattien ja ammoniumin rooli kasvaa, kun samalla sulfaattien määrä laskee. Kylmäkäynnistetyssä ajosyklissä 10 minuutin jälkeen hiukkasissa ei enää ole nitraatteja, vaan ne muodostuvat orgaanisesta aineesta ja mustasta hiilestä, ja päästöt ovat selvästi pienempiä kuin syklin alussa. Kuvassa 8b havaitaan kuumakäynnistetyssä NRTC-syklissä huomattavasti kylmäkäynnistyksestä poikkeavat päästöt. Noin 2

minuuttia syklin alkamisen jälkeen nähdään tässäkin tapauksessa syklin suurin määrä mustaa hiiltä, mutta kokonaispäästö on pudonnut noin kolmasosaan kylmäkäynnistykseen verrattuna. Samalla kohtaa kylmäkäynnistyksestä poiketen kuumakäynnistyksessä on kehittynyt hieman ammoniumia ja nitraattia. Viiden minuutin jälkeen nähdään suuri kasvu nitraattien määrässä, minkä jälkeen nitraatti ja ammonium muodostavat valtaosan hiukkasmassasta koko syklin ajan.

Luvussa 3.2 kerrottiin, että pakokaasun lämpötila vaikuttaa katalysaattorissa tapahtuvien reaktioiden kinetiikkaan ja esimerkiksi Di Maion et al. tutkimuksessa kolmitiekatalysaattori tuotti eniten ammoniakkia noin 400 °C:n lämpötilassa [47]. Kuvassa 8d havaitaan, että pakokaasu saavuttaa 400 °C:n lämpötilan pysyvästi noin 4,5 minuutin jälkeen. Kuvassa 8f havaitaan, että NO_x-pitoisuudet käyvät syklin alussa moottorin ja pakokaasun lämmitessä läpi kasvun ja vähenemisen vaiheet. Termistä NO:ta muodostuu yhä enemmän lämpötilan kasvaessa, kunnes katalysaattorin lämpötila saavuttaa ensimmäisen kerran 400 °C, minkä jälkeen kolmitiekatalysaattori alkaa pelkistämään NO:ta pois. Kun lämpötila jää pysyvästi korkeaksi 4,5 minuutin kohdalla, NO_x-pitoisuus on ensin noin 15 ppm kuumakäynnistetyssä ja noin 5 ppm kylmäkäynnistetyssä syklissä, josta molemmat lopulta ajautuvat noin 20 ppm pitoisuuteen. Samassa kohtaa havaitaan kuvassa 8e suurimmat pitoisuudet ammoniakin tuotannossa. Ammoniakin tuotannossa havaitaan teräviä huippuja, joilla on pitkät hännät. Kuumakäynnistyksessä ammoniakin pitoisuus on suurempaa kuin kylmäkäynnistyksessä erityisesti 8 ja 13 minuutin välillä.

Pakokaasun laimennuskerroin ennen TSARia oli kylmäkäynnistyksessä noin 200 ja kuumakäynnistyksessä noin 24. Tämä tarkoittaa, että TSARIin menevässä näytteessä oli kylmäkäynnistyksessä korkeintaan noin 10 ppm NO_x:ia, kun kuumakäynnistyksessä korkeintaan noin 100 ppm. Korkea NO_x-pitoisuus näkyi kuumakäynnistyksen alussa otsonin kulumisena (Liite C, Kuva 16). Ammoniakin ja ammoniumnitraatin huipputuotannon aikana TSARIin menevässä näytteessä oli ammoniakkia noin 1 ppm ja 8 ppm sekä NO_x:eja <0,1 ppm ja <1 ppm. Sykliä lopussa sekä NO_x:ien että ammoniakin pitoisuudet TSARIin menevässä näytteessä olivat kylmäkäynnistetyssä syklissä noin 0,1 ppm ja kuumakäynnistetyssä syklissä noin 1 ppm. Hiukkasten kasvaminen vaatii tarpeeksi suuren höyrynpaineen, jotta kondensaatiota tapahtuu. Kuumakäynnistetyssä NRTC:ssä nitraattia ja ammoniumia on hiukkasfaasissa myös syklin loppupuolella, mikä viittaa siihen, että noin 1 ppm prekursoripitoisuudet ovat riittäneet muodostamaan hiukkasmaista ammoniumnitraattia. Toisaalta on myös mahdollista, että kylmäkäynnistetyssä NRTC:ssä TSARissa saavutettu valokemiallinen ikä on ollut enintään 3 päivää pienempi kuin kuumakäynnistetyssä NRTC:ssä, kuten keskusteltiin luvussa 4.4. Tämä on voinut osaltaan vähentää TSARissa syntyvän sekundäärisen hiukkasmassan määrää.

Seuraavaksi vertaillaan tasaisen ajon ja transienttiajon aikana syntyneitä päästöjä. NRSC-syklin moodissa 3 nopeus on 2200 rpm ja vääntömomentti 170 Nm eli kuorma on 50 %. Samankaltainen tilanne löytyy NRTC-syklistä noin kahden minuutin kohdalta, missä nopeus säilyy melko tasaisena noin 2200 rpm ja vääntömomentti vaihtelee mediaanin 125 Nm:n ympärillä eli kuorma on 30–40 %. Ikääntyneet PM₁-päästöt eri sykleistä tässä tilanteessa ovat:

1. NRTC kylmäkäynnistys: 570 µg/s
2. NRTC kuumakäynnistys: 210 µg/s
3. NRSC ajomoodi 3: 26 µg/s

Myöhemmin samankaltainen tilanne on 12–13 minuutin kohdalla NRTC-sykliä, kun nopeus on noin 2200 ja vääntömomentin mediaani on 156 Nm eli kuorma on noin 45 %, jolloin päästöt ovat:

1. NRTC kylmäkäynnistys: 20 µg/s
2. NRTC kuumakäynnistys: 364 µg/s
3. NRSC ajomoodi 3: 26 µg/s

Havaitaan, että kylmäkäynnistetyn syklin aikana lämpötilojen kasvaminen on pudottanut päästöjä paljon. Havaitaan myös, että kuumakäynnistetyn NRTC-syklin aikana on syntynyt kertaluokkaa enemmän päästöjä kuin tasaisen NRSC-syklin moodin 3 aikana. NRSC-syklissä ja kuumakäynnistetystä NRTC-syklissä oli yhtä suuret laimennuskertoimet, joten ne ovat mahdollisesti enemmän vertailukelpoiset keskenään verrattuna kylmäkäynnistettyyn NRTC-sykliin, jossa oli suurempi laimennuskerroin. Kuvan 7 NRSC-syklin ja kuvan 8 kuumakäynnistetyn NRTC-syklin tuloksia vertaamalla havaitaan, että NRTC-syklin aikana korkein päästö oli 1100 µg/s, joka on yli 5 kertaa enemmän kuin tasaisen ajon korkein päästö 200 µg/s. Yleisellä tasolla NRTC-syklin aikana syntyi enemmän ikääntyneitä PM₁-päästöjä kuin NRSC-syklin aikana.

5.2 Musta hiili

Mustaa hiiltä mitattiin kahdella AE33:lla, joista yksi mittasi ennen TSARia ja toinen TSARin jälkeen. Tässä työssä on esitelty ainoastaan mustan hiilen päästöt kolmitiekatalysaattorin jälkeen, mutta aiemmin julkaistujen tulosten perusteella kolmitiekatalysaattori ei vaikuttanut merkittävästi tämän moottorin mustan hiilen päästöihin, mikä oli odotettavissa, koska katalysaattori vaikuttaa enemmän kaasumaisiin yhdisteisiin, jotka kykenevät liikkumaan katalysaattorin pinnalle tehokkaammin kuin mustan hiilen hiukkaset [14]. Aiemmin julkaistuissa tuloksissa havaittiin myös, että mustan hiilen päästöt olivat NRSC-syklin aikana kertaluokkaa pienempiä keskinopeudella kuin maksiminopeudella ja kaikista suurimmat tyhjäkäynnin aikana [14]. Tässä työssä mustalle hiilelle laskettiin syklien

ajalta päästökertoimet, kuten kerrottiin luvussa 4.2. Etalometrien tuloksia vertailemalla havaitaan miten hapetusreaktori vaikuttaa mustan hiilen määrään ja päästökertoimien avulla voidaan helpommin vertailla tuloksia samankaltaisen dieselmoottorin mustan hiilen päästöjen kanssa. Taulukossa 3 on esitelty lasketut päästökertoimet syklien ajalta.

Taulukko 3. AE33:lla mitatuista mustan hiilen pitoisuuksista lasketut päästökertoimet BC_{tuore} ja $BC_{ikäntynyt}$ (mg/kWh) NRSC- ja NRTC-sykleistä. NRSC-syklin tulos on keskiarvo ja keskihajonta kahden syklin mittauksista. NRTC-sykleissä oli yksi kylmäkäynnistys ja kolme kuumakäynnistystä, joten tulosten laskennassa käytettiin kolmen kuumakäynnistys syklin keskiarvoa. Vertailutulos on Martikaisen et al. [73] tutkimuksesta, jossa mitattiin hapettavalla katalysaattorilla ja NO_x :eja pelkistävällä SCR-systeemillä varustetun dieseltraktorin mustan hiilen päästöjä.

	BC_{tuore} (mg/kWh)	$BC_{ikäntynyt}$ (mg/kWh)
NRSC tämä työ	1,76 ± 0,56	1,82 ± 0,50
NRTC tämä työ	3,09	3,17
Vertailutulos todellisesta transienttiajosta dieselillä [73]	4,44 ± 1,71	-

Taulukosta 3 havaitaan, että BC_{tuore} ja $BC_{ikäntynyt}$ ovat hyvin samankaltaisia, musta hiili ei ole juurikaan lisääntynyt eikä vähentynyt TSARissa. Tulos on odotettu, koska mustaa hiiltä ei synny ilmakehässä, mutta toisaalta mustan hiilen päällystäminen muilla yhdisteillä voisi lisätä sen absorptiokykyä ja vaikuttaa myös mittaustuloksiin [74]. NRSC-sykleissä on syntynyt vähemmän mustaa hiiltä kuin NRTC-sykleissä. Kirjallisuudesta etsitty vertailutulos ei ole samasta ajosyklistä kuin tässä työssä, mutta tulokset on jaettu moottorin tekemällä työllä, joten ne voivat olla vertailukelpoisia. Mittauksissa on käytetty samaa laimennusjärjestelmää ja moottoreissa on vastaavan tason pakokaasun jälkikäsitelyjärjestelmät, joista löytyy hapettava ja pelkistävä osuus mutta ei hiukkassuodatusta. Molemmat ovat liikkuvien työkoneiden moottoreita, mutta vertailumoottori oli isompi tuottaen 136 kW maksimitehon 2100 rpm nopeudella, kun taas tässä työssä käytetty moottori tuotti maksimissaan 85,8 kW tehoa 2200 rpm nopeudella. Havaitaan, että tässä työssä tutkitun kaasumoottorin mustan hiilen päästöt ovat lähellä dieselmoottorin päästöjä, tai voivat olla samalla tasolla, kun otetaan huomioon vertailutulokselle ilmoitettu keskihajonta.

Päästökertoimien laskemista varten mustan hiilen tulokset kohdistettiin moottorista poistuvan pakokaasun massavirran kanssa, koska aikasarjojen muotojen perusteella mustan hiilen päästöt korreloivat pakokaasun massavirran kanssa. Kohdistamisesta aiheutuu epävarmuutta päästökertoimiin erityisesti nopeasti muuttuvissa ajotilanteissa. Esimerkiksi kylmäkäynnistetyn NRTC-syklin alussa olevan korkeimman piikin konsentraatio on $42574 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Tämä kerrottiin pakokaasun massavirralla $0,0491 \text{ kg}/\text{s}$ ja jaettiin tiheydellä

1,2661 kg/m³, jolloin saatiin hetkelliseksi päästökertoimeksi 1652 µg/s. Jos sama konsentraatio olisi kerrottu 7 sekuntia aikaisemmalla tai myöhemmällä massavirralla, olisi päästökertoimiksi saatu 1290 µg/s tai 904 µg/s. Jos pakokaasun massavirran ja mustan hiilen pitoisuuden piikit eivät jossakin syklin kohdassa ole osuneet päällekkäin, päästökerroin on aliarvioitu. Tässä työssä ei ole myöskään korjattu näytelinjoissa tapahtuvia häviöitä. Tässä työssä tarkastelluille pienille hiukkasille merkittävin häviöiden lähde on diffuusionhäviöt linjoissa. Kohdistamisen aiheuttaman epävarmuuden ja häviöiden takia päästökertoimet ovat todennäköisesti todellisuudessa olleet tässä työssä esitettyjä suurempia.

Liitteen C kuvassa 15 on esitelty myös mustan hiilen päästöjen aikasarjoja tässä työssä mitatuista erilaisista sykleistä. Kuvasta 15 kokonaisuutena nähdään, että mustan hiilen päästön määrä ei ole juurikaan muuttunut TSARissa, mutta huiput ovat madaltuneet ja leventyneet. Kuvassa 15a havaitaan, että tasaisessakin ajossa mustan hiilen päästöt eivät ole olleet tasaisia vaan aaltoilevia. Kuvassa 15c havaitaan, että rinnakkaisissa kuumakäynnistetyissä NRTC-sykleissä huiput ajoittuvat samoille kohdille, mutta niiden korkeudet vaihtelevat vaikka moottorin toistettavuus on läpäissyt validoinnit. Noin minuutti moottorin käynnistyksen jälkeen kierrosnopeus kiihdytetään rajusti korkealle, jolloin syntyy myös syklin korkein mustan hiilen päästö. Seuraavat huiput ovat 4, 12, 15 ja 18 minuutin kohdalla. Esimerkiksi 15 minuutin kohdalla melko tasaisen ajon keskellä tapahtuu notkahdus ja kiihdytys sekä äkillinen vääntömomentin muuttuminen. Kylmän ja kuuman käynnistyksen trendit ovat samankaltaisia, mutta mustan hiilen päästöt 2 minuutin kohdalla käyvät lähes kymmenkertaisina kuumakäynnistetyn NRTC-syklin samaan kohtaan verrattuna. Kylmäkäynnistyksessä korkeampi laimennuskerroin vahvistaa signaalin kohinaa, joka estää trendien havaitsemisen syklin loppupuolella. Kuva 15d näyttää mustan hiilen päästöjen määrän moottorijarrutuksen aikana, mikä on vähäistä muihin ajotilanteisiin verrattuna.

6. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Moottorin vaihtelevat ajotilanteet vaikuttavat sen pakokaasusta muodostuneen ikääntyneen aerosolin määrään ja lähteisiin. Pakokaasun hiukkaset voivat olla peräisin polttoaineesta, voiteluöljystä, palamiseen syötetystä ilmasta tai moottorin osien kulumisesta. Kaasumaiset yhdisteet voivat muuntua kolmitiekatalyysaattorissa ja ilmakehän prosesseissa ja ne voivat siirtyä hiukkasfaasiin. Taulukkoon 4 on kerätty yhteen millä välillä ikääntyneet PM₁-päästöt olivat eri ajotilanteissa.

Taulukko 4. Yhteenveto ikääntyneiden, PM₁-päästöjen (µg/s), vaihteluväleistä eri sykleissä.

	Ikääntynyt PM ₁ (µg/s)
NRSC	18–201
Moottorijarrutus	5
NRTC kylmäkäynnistys	7–569
NRTC kuumakäynnistys	83–1112

Taulukosta 4 havaitaan, että hiukaspäästöjen määrä on vaihdellut todella paljon erilaisissa ajotilanteissa. NRSC-syklin ajomoodeissa 1–2 syntyneet hiukkaset olivat suurimmaksi osaksi nitraattia ja sulfaattia, mikä viittaa voiteluöljyn läsnäoloon ja korkeaan muodostumislämpötilaan. Moodit 3, 4 ja 8 koostuivat enimmäkseen mustasta hiilestä, mikä on merkki epätäydellisestä palamisesta. Moodien 1–4 ja 8 hiukaspäästöjä voitaisiin mahdollisesti vähentää, jos voitaisiin estää voiteluöljyn pääsemistä palamiseen männän renkaiden ohi. Moodeissa 5–7 mustaa hiiltä on syntynyt vähemmän tai ei lainkaan ja hiukkaset koostuvat enimmäkseen nitraatista ja ammoniumista. Ammoniumnitraattia muodostui näissä tutkimuksissa, vaikka kolmitiekatalyysaattori vähensi typen oksideja tehokkaasti ja myös tilanteissa, joissa kaasumaista ammoniakkia oli niin vähän, ettei sitä pystytty mittaamaan. Sekundäärinen ammoniumnitraatin prekursorit muodostuvat korkean lämpötilan palamisessa ja jälkikäsitelyjärjestelmän sivutuotteena, joten niitä on haastavaa vähentää. NRTC-syklin kylmässä käynnistyksessä syntyi suuremmat päästöt kuin kuumassa käynnistyksessä, mutta muuten päästöt olivat vähäisempiä. Ero on saatanut johtua erilaisesta laimennuskertoimesta, joka on vähentänyt prekursorien määrää siten että sekundääristä ammoniumnitraattia ei ole päässyt muodostumaan. Kuumakäynnistetystä NRTC-syklissä ammoniumnitraatti dominoi päästöjen koostumusta.

Mustan hiilen päästöt eivät muuttuneet merkittävästi TSARissa. Laskettu päästökerroin NRTC syklille 3,17 mg/kWh oli lähellä samankaltaisen dieselmootorin transienttiajon aikaisia mustan hiilen päästökerrointa 4,44 ± 1,71 mg/kWh. Tämän tutkimusmoottorin päästöistä 0–91 % oli mustaa hiiltä, mikä on huomattavasti enemmän kuin aiemmin jul-

kaistuissa tutkimustuloksissa maakaasumootoreilla. Mustan hiilen päästöjen perusteella tässä prototyypimootorissa on vielä kehitettävää, jotta voiteluöljyn joutumista palamiseen voitaisiin vähentää. Se kertoo myös, että dieselmootorin muuntaminen kaasumootoriksi ei välttämättä suoraan takaa pienempiä mustan hiilen päästöjä. Taulukon 3 ja taulukon 4 perusteella sekä ikääntyneitä hiukkaspäästöjä, että mustan hiilen päästöjä voitaisiin vähentää ajamalla moottoria mahdollisimman tasaisesti. Tällainen voisi olla mahdollista esimerkiksi hybridisovelluksessa, jossa polttomootorilla tuotetaan sähköä sähkömootorille, jolla hoidetaan vaihtelevat kuormat. Toisaalta Lv et al. tutkimuksessa kaasukäyttöinen hybridibussi tuotti 66 % enemmän mustaa hiiltä pelkällä polttomootorilla varustettuun kaasukäyttöiseen bussiin verrattuna [17].

7. LÄHTEET

1. Tirkkonen J. Liikkuvat työkoneet kehityspolku. 2018. Saatavissa (Viitattu 27.1.2023): https://www.businessfinland.fi/4a77ce/globalassets/julkaisut/liikkuvat_tyokoneet-kehityspolkukatsaus_1_2018.pdf
2. Hagan R, Markey E, Clancy J, Keating M, Donnelly A, Connor DJO, Morrison L, McGillicuddy EJ. Non-Road Mobile Machinery Emissions and Regulations: A Review. *Air*. 2023;1,14–36. <https://doi.org/10.3390/air1010002>
3. Emission Standards: Europe: Nonroad Engines. Verkkosivu. Saatavilla (Viitattu 27.1.2023): <https://dieselnet.com/standards/eu/nonroad.php>
4. Automotive Emissions Regulations and Exhaust Aftertreatment Systems, An SAE Core Title. 2020. SAE International. ISBN-Print 978-0-7680-9955-3. 464 s.
5. Roques F, le Thieis Y, Aue G, Spodniak P, Pugliese G, Cail S, Peffen A, Honkapuro S, Sihvonen V. Enabling cost-efficient electrification in Finland. 2021. Sitra. Sitran studies 194. Saatavilla (Viitattu 27.1.2023): www.sitra.fi
6. Fossiiliton liikenteen tiekartta, valtioneuvoston periaatepäätös kotimaan liikenteen kasvihuonepäästöjen vähentämisestä. 2021. Liikenne- ja viestintäministeriö. Saatavilla (Viitattu 27.1.2023): <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-243-588-0>
7. Beltrami D, Iora P, Tribioli L, Uberti S. Electrification of compact off-highway vehicles—overview of the current state of the art and trends. *Energies* (Basel). 2021 Sep 1;14(17). <https://doi.org/10.3390/en14175565>
8. Aktas F, Karyeyen S. Colorless distributed combustion (CDC) effects on a converted spark-ignition natural gas engine. *Fuel*. 2022 Jun 1;317:123521. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123521>
9. Näin dieseltraktoreita muunnetaan käymään biokaasulla: Polttoainetta karjan lannasta, heinästä ja oljista. 2022. Uusi Suomi. Internetlähde. Saatavilla (Viitattu 27.1.2023): <https://www.uusisuomi.fi/uutiset/nain-dieseltraktoreita-muunnetaan-kaymaan-biokaasulla-polttoainetta-karjan-lannasta-heinasta-ja-oljista/98b95914-22b9-49d4-a696-07b26531ebd7>
10. Schramm J. Methane Emission Control. 2020. A Report from the Advanced Motor Fuels Technology Collaboration Programme Annex 51-1. Technology Collaboration Programme IEA.
11. Kolb S, Plankenbühler T, Hofmann K, Bergerson J, Karl J. Life cycle greenhouse gas emissions of renewable gas technologies: A comparative review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021 Aug 1;146. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111147>
12. Lampinen A. Biogas farming: An energy self-sufficient farm in Finland. *Refocus*. 2004 Sep 1;5(5):30–2. [https://doi.org/10.1016/S1471-0846\(04\)00221-5](https://doi.org/10.1016/S1471-0846(04)00221-5)
13. Hesterberg TW, Lapin CA, Bunn WB. A comparison of emissions from vehicles fueled with diesel or compressed natural gas. *Environ Sci Technol*. 2008;42(17):6437–45. <https://doi.org/10.1021/es071718i>
14. Marjanen P, Kuittinen N, Karjalainen P, Saarikoski S, Westerholm M, Pettinen R, Aurela M, Lintusaari H, Simonen P, Markkula L, Kalliokoski J, Wihersaari H, Timonen H, Rönkkö T. Exhaust emissions from a prototype non-road natural gas engine. *Fuel*. 2022 May 15;316:123387. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123387>
15. Alanen J. Aerosol Particle Emissions from Natural Gas Engines. 2022. Väitöskirja. Tampereen yliopisto. <https://urn.fi/URN:ISBN:978-952-03-2356-1>
16. Aakko-Saksa, P. Control measures of black carbon emissions from marine diesel engines - focus on results obtained using measurement methods selected by the IMO. 2018. VTT Technical Research Centre of Finland. VTT Research Report No. VTT-R-06900-18. Saatavilla (Viitattu 27.1.2023): [https://theicct.org/sites/default/files/Control measures of BC emissions from marine diesel engines %28Paivi Aakko-Saksa VTT%29_0.pdf](https://theicct.org/sites/default/files/Control%20measures%20of%20BC%20emissions%20from%20marine%20diesel%20engines%20Paivi%20Aakko-Saksa%20VTT%200.pdf)
17. Lv Z, Wu L, Yang Z, Yang L, Fang T, Mao H. Comparison on real-world driving emission characteristics of CNG, LNG and Hybrid-CNG buses. *Energy*. 2023;262(PB):125571. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.125571>
18. Hinds WC. Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles. Wiley; 1999. 483 s.

19. WHO global air quality guidelines. Particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. 2021. Geneva. Saatavilla (Viitattu 27.1.2023): <https://www.who.int/publications/i/item/9789240034228>
20. Szopa, S., V. Naik, B. Adhikary, P. Artaxo, T. Berntsen, W.D. Collins, S. Fuzzi, L. Gallardo, A. Kiendler-Scharr, Z. Klimont, H. Liao, N. Unger, and P. Zanis, 2021: Short-Lived Climate Forcers. In *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S.L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M.I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T.K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, and B. Zhou (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, s. 817–922, doi:10.1017/9781009157896.008
21. Eastwood P. *Particulate Emissions from Vehicles*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd; 2007. 493 s.
22. Rönkkö T, Kuuluvainen H, Karjalainen P, Keskinen J, Hillamo R, Niemi J v., et al. Traffic is a major source of atmospheric nanocluster aerosol. *Proc Natl Acad Sci USA*. 2017 Jul 18;114(29):7549–54. <https://doi.org/10.1073/pnas.1700830114>
23. Jathar SH, Sharma N, Galang A, Vanderheyden C, Takhar M, Chan AWH, Pierce JR, Volckens J. Measuring and modeling the primary organic aerosol volatility from a modern non-road diesel engine. *Atmos Environ*. 2020 Feb 15;223:117221. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117221>
24. Liu H, Qi L, Liang C, Deng F, Man H, He K. How aging process changes characteristics of vehicle emissions? A review. 2019 Sep 1;50(17):1796–828. <https://doi.org/10.1080/1064338920191669402>
25. Kang E, Root MJ, Toohey DW, Brune WH. Introducing the concept of Potential Aerosol Mass (PAM). *Atmos Chem Phys*. 2007;7(22):5727–44. <https://doi.org/10.5194/acp-7-5727-2007>
26. Bond TC, Doherty SJ, Fahey DW, Forster PM, Berntsen T, Deangelo BJ, et al. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*. 2013;118(11):5380–552. <https://doi.org/10.1002/jgrd.50171>
27. Säteilypakote kuvaa ilmastojärjestelmän epätasapainoa. Ilmasto-opas.fi. Ilmatieteen laitos. Saatavilla (Viitattu 28.1.2023): <https://www.ilmasto-opas.fi/artikkelit/sateilypakote>
28. Belis CA, Larsen BR, Amato F, Haddad I el, Favez O, Harrison RM, Hopke PK, Nava S, Paatero P, Prevot A, Quass U, Vecchi R, Viana M. *European Guide on Air Pollution Source Apportionment with Receptor Models*. 2014. JRC References Report. 88 s. doi: 10.2788/9307
29. Tekijän nimimerkki: Shamleen. A cross section of Proton Exora engine on display during the 6th World Islamic Economic Forum (WIEF) May 18, 2010 in Kuala Lumpur, Malaysia. noin 2010. Kuvan tunniste: 53335282. Arkistovalokuva. Shutterstock.
30. Liu J, Dumitrescu CE. 3D CFD simulation of a CI engine converted to SI natural gas operation using the G-equation. *Fuel*. 2018 Nov 15;232:833–44. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.159>
31. Engel T, Reid P. *Physical Chemistry*. 3rd Edition. Pearson; 2012. 374 s.
32. Glassman I, Yetter RA, Glumac NG. *Combustion*. 5th ed. Elsevier Science & Technology; 2015. 774 s.
33. Kayadelen HK. Effect of natural gas components on its flame temperature, equilibrium combustion products and thermodynamic properties. *J Nat Gas Sci Eng*. 2017 Sep 1;45:456–73. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.05.023>
34. van Basshuysen R, Schäfer F. *Internal Combustion Engine Handbook - Basics, Components, Systems, and Perspectives - 8. Lubrication*. In: 2nd ed. SAE International; 2004 Viitattu 28.1.2023: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0086H6D4/internal-combustion-engine-3/tribological-friction>
35. Yilmaz E, Tian T, Wong VW, Heywood JB. The Contribution of Different Oil Consumption Sources to Total Oil Consumption in a Spark Ignition Engine. 2004. SAE Technical Paper 2004-01-2909. <https://doi.org/10.4271/2004-01-2909>
36. Tekijän nimimerkki: Cherezoff. Engine pistons outline vector rendering of 3d wire-frame style the layers of visible and invisible lines are separated. Kuvan tunniste: 1516967309. Arkistovektorikuva. Shutterstock.

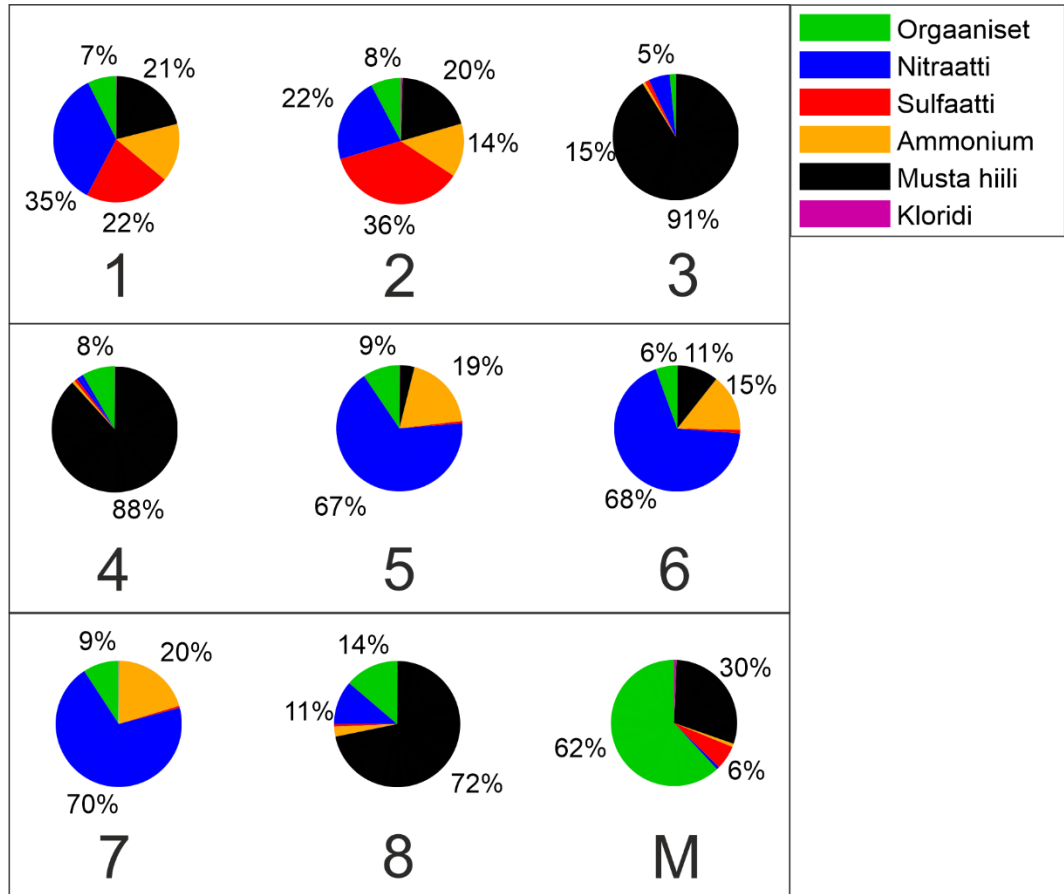
37. Guido C, Napolitano P, Alfuso S, Corsetti C, Beatrice C. How engine design improvement impacts on particle emissions from an HD SI natural gas engine. *Energy*. 2021 Sep 15;231:120748. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120748>
38. Whitby RD. *Lubricant blending and quality assurance*. 1st Edition. CRC Press; 2021. 290 s. ISBN-10 113860593X
39. Rudnick LR, editor. *Lubricant additives: Chemistry and Applications*. 3rd Edition. CRC Press; 2017. 708 s. ISBN-10: 9781498731720
40. Bagi S, Bowker R, Andrew R. Understanding Chemical Composition and Phase Transitions of Ash from Field Returned DPF Units and Their Correlation with Filter Operating Conditions. 2016. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, 9(1), 239–259. <https://doi.org/10.4271/2016-01-0898>
41. Hoekman SK. Review of Nitrous Oxide (N₂O) Emissions from Motor Vehicles. *SAE Int J Fuels Lubr*. 2020 Feb 27;13(1):79–98. doi:10.4271/04-13-01-0005
42. Liu K, Pei Z, Deng B, Yang J, Li Y. Experimental study on transient emissions characteristics of a heavy duty natural gas engine under world harmonized transient cycle. *Case Studies in Thermal Engineering*. 2022 Oct 1;38:102377. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2022.102377>
43. Alanen J, Saukko E, Lehtoranta K, Murtonen T, Timonen H, Hillamo R, Karjalainen P, Kuuluvainen H, Harra J, Keskinen J, Rönkkö T. The formation and physical properties of the particle emissions from a natural gas engine. *Fuel*. 2015;162:155–61. <https://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.003>
44. Mei J, Wang M, Hou D, Tang Q, You X. Comparative Study on Nascent Soot Formation Characteristics in Laminar Premixed Acetylene, Ethylene, and Ethane Flames. *Energy and Fuels*. 2018 Nov 15;32(11):11683–93. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02852>
45. Johansson KO, Head-Gordon MP, Schrader PE, Wilson KR, Michelsen HA. Resonance-stabilized hydrocarbon-radical chain reactions may explain soot inception and growth. *Science*. 2018 Sep 7;361(6406):997–1000. DOI: 10.1126/science.aat3417
46. IPCC, 2021: Annex VII: Glossary [Matthews, J.B.R., V. Möller, R. van Diemen, J.S. Fuglestvedt, V. Masson-Delmotte, C. Méndez, S. Semenov, A. Reisinger (eds.)]. In *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S.L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M.I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T.K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, and B. Zhou (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, s. 2215–2256, doi:10.1017/9781009157896.022
47. di Maio D, Beatrice C, Guido C, Fraioli V, Napolitano P, Kannepalli S, Golini S, Tsinoglou D. Methane Conversion and Ammonia Formation Model over a Pd-Rh Three-Way Catalyst for CNG Heavy-Duty Engines. *SAE Technical Papers*. SAE International; 2021. doi:10.4271/2021-24-0002
48. Suarez-Bertoa R, Zardini AA, Astorga C. Ammonia exhaust emissions from spark ignition vehicles over the New European Driving Cycle. *Atmos Environ*. 2014 Nov 1;97:43–53. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.07.050>
49. Whittington BI, Jiang CJ, Trimm DL. Vehicle exhaust catalysis: I. The relative importance of catalytic oxidation, steam reforming and water-gas shift reactions. *Catal Today*. 1995 Aug 30;26(1):41–5. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00093-U](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00093-U)
50. Link MF, Kim J, Park G, Lee T, Park T, Babar ZB, Sung K, Kim P, Kang S, Kim JS, Choi Y, Son J, Lim H, Farmer DK. Elevated production of NH₄NO₃ from the photochemical processing of vehicle exhaust: Implications for air quality in the Seoul Metropolitan Region. *Atmos Environ*. 2017 May 1;156:95–101. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.02.031>
51. Wardle B. *Principles and Applications of Photochemistry*. John Wiley & Sons, Ltd; 2009. 272 s. ISBN: 978-0-470-71013-5
52. Seinfeld JH, Pandis SN. *Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change*. Third edition. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.; 2016. 1152 s. ISBN: 978-1-118-94740-1
53. Renner E, Wolke R. Modelling the formation and atmospheric transport of secondary inorganic aerosols with special attention to regions with high ammonia emissions. *Atmos Environ*. 2010 May 1;44(15):1904–12. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.02.018>

54. le Breton M, Psichoudaki M, Hallquist M, Watne K, Lutz A, Hallquist M. Application of a FIGAERO ToF CIMS for on-line characterization of real-world fresh and aged particle emissions from buses. *Aerosol Science and Technology*. 2019 Mar 4;53(3):244–59. <https://doi.org/10.1080/02786826.2019.1566592>
55. Alanen J, Simonen P, Saarikoski S, Timonen H, Kangasniemi O, Saukko E, Hillamo R, Lehtoranta K, Murtonen T, Vesala H, Keskinen J, Rönkkö T. Comparison of primary and secondary particle formation from natural gas engine exhaust and of their volatility characteristics. *Atmos Chem Phys*. 2017 Jul 18;17(14):8739–55. <https://doi.org/10.5194/acp-17-8739-2017>
56. Tyypilliset analyysiarvot Shell Rimula R4 Multi 10W-30. Tuotetieto. Saatavissa (Viitattu 28.1.2023): <http://dev1.develope.fi/ecommerce/hyvamaa/img/cms/shell/ajoneuvot/kevvyt/Raskaan%20moottori%C3%B6ljy/Rimula%20R4%20Multi%2010w-30.pdf>
57. Commission Delegated Regulation (EU) 2017/654, EUR-Lex, 32017R0654. Saatavissa (Viitattu 28.1.2023): <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32017R0654>
58. Kulkarni P, Baron PA, Willeke K. *Aerosol Measurement Principles, Techniques and Applications*. 3rd Edition. Wiley; 2011. 904 s. ISBN 978-0-470-38741-2
59. Rönkkö T, Virtanen A, Vaaraslahti K, Keskinen J, Pirjola L, Lappi M. Effect of dilution conditions and driving parameters on nucleation mode particles in diesel exhaust: Laboratory and on-road study. *Atmos Environ*. 2006 May;40(16):2893–901. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.01.002>
60. Bergmann M, Vogt R, Szente J, Maricq M, Benter T. Using Ejector Diluters to Sample Vehicle Exhaust at Elevated Pressures and Temperatures. *SAE International Journal of Engines* 1, no. 1 (2009): 1167–78. <http://www.jstor.org/stable/26308347>
61. Mikkanen P, Moisio M, Keskinen J, Ristimäki J, Marjamäki M. Sampling method for particle measurements of vehicle exhaust. 2001. *SAE Transactions* 110 (2001): 333–36. <http://www.jstor.org/stable/44742645>.
62. Ntziachristos L, Giechaskiel B, Pistikopoulos P, Samaras Z, Mathis U, Mohr M, Ristimäki J, Keskinen J, Mikkanen P, Casati R, Scheer V, Vogt R. Performance Evaluation of a Novel Sampling and Measurement System for Exhaust Particle Characterization. 2007. *SAE Technical Papers*. <https://doi.org/10.4271/2004-01-1439>
63. Simonen P, Saukko E, Karjalainen P, Timonen H, Bloss M, Aakko-Saksa P, et al. A new oxidation flow reactor for measuring secondary aerosol formation of rapidly changing emission sources. *Atmos Meas Tech*. 2017 Apr 21;10(4):1519–37. <https://doi.org/10.5194/amt-10-1519-2017>
64. Simonen P. Aerosolin nopea hapetus laminaarisessa läpivirtauskammiossa. 2015. Diplomityö. Tampereen yliopisto. Saatavilla (Viitattu 28.1.2023): <https://urn.fi/URN:NBN:fi:tyt-201505271423>
65. Karjalainen P, Rönkkö T, Simonen P, Ntziachristos L, Juuti P, Timonen H, Teinilä K, Saarikoski S, Saveljeff H, Lauren M, Happonen M, Matilainen P, Maunula T, Nuottimäki J, Keskinen J. Strategies to Diminish the Emissions of Particles and Secondary Aerosol Formation from Diesel Engines. *Environ Sci Technol*. 2019 Sep 3;53(17):10408–16. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04073>
66. Gren L, Malmberg VB, Falk J, Markkula L, Novakovic M, Shamun S, Eriksson AC, Kristensen TB, Svenningsson B, Tuner M, Karjalainen P, Pagels J. Effects of renewable fuel and exhaust aftertreatment on primary and secondary emissions from a modern heavy-duty diesel engine. *J Aerosol Sci*. 2021;156. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2021.105781>
67. Li M, Karu E, Brenninkmeijer C, Fischer H, Lelieveld J, Williams J. Tropospheric OH and stratospheric OH and Cl concentrations determined from CH₄, CH₃Cl, and SF₆ measurements. *npj Climate and Atmospheric Science* (2018)1:29. <https://doi.org/10.1038/s41612-018-0041-9>
68. Mao J, Ren X, Brune WH, Olson JR, Crawford JH, Fried A, Huey LG, Cohen RC, Heikes B, Singh HB, Blake DR, Sachse GW, Diskin GS, Hall SR, Shetter RE. Airborne measurement of OH reactivity during INTEX-B. *Atmos Chem Phys*. 2009 Jan 8;9(1):163–73. <https://doi.org/10.5194/acp-9-163-2009>
69. Onasch TB, Trimborn A, Fortner EC, Jayne JT, Kok GL, Williams LR, Davidovits P, Worsnop DR. Soot particle aerosol mass spectrometer: Development, validation, and initial application. *Aerosol Science and Technology*. 2012 Jul 1;46(7):804–17. <https://doi.org/10.1080/02786826.2012.663948>

70. Hcart CH. Mass Spectrometry: An Essential Tool for Trace Identification and Quantification. *Comprehensive Natural Products II*. Elsevier. 2010. Pages 327-388. ISBN 9780080453828. <https://doi.org/10.1016/B978-008045382-8.00187-8>
71. Aethalometer® Model AE33 User Manual. 2021.
72. Martikainen S, Karjalainen P, Rönkkö T, Järvinen A, Kalliokoski J, Keskinen J, et al. Characterization of Physical and Chemical Properties of Particulate Emissions of a Modern Diesel-Powered Tractor under Real Driving Conditions. *SAE Technical Papers*. 2020 Sep 15;(2020). <https://doi.org/10.4271/2020-01-2204>
73. Zhang Y, Wang J, Cui S, Huang DD, Ge X. Aerosol Measurements by Soot Particle Aerosol Mass Spectrometer: a Review. Vol. 6, *Current Pollution Reports*. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH; 2020. s. 440–51. <https://doi.org/10.1007/s40726-020-00162-4>

LIITE A: SP-AM SIN TULOKSIA TAULUKOINA

Taulukko 5. Ikääntyneiden PM_{10} -päästöjen kemiallisten ryhmien suhteelliset osuudet. Alle 5 %:n osuudet on jätetty merkitsemättä kuviin. Numerot piirakkakuvien alla tarkoittavat NRSC-syklin ajomoodia ja M tarkoittaa moottorijarrutusta.



Taulukko 6. Ikääntyneet PM₁-päästöt NRSC-syklin eri moodien ajalta keskiarvotettuna. Korjattu laimennuskertoimilla.

Ajo- moodi	Orgaani- set	Nit- raatti	Sul- faatti	Ammo- nium	Musta hiili	Klo- ridi
	µg/s	µg/s	µg/s	µg/s	µg/s	µg/s
1	14,80	70,32	43,39	30,14	42,04	0,24
2	1,88	5,31	8,77	3,33	4,86	0,12
3	0,41	1,42	0,29	0,19	23,97	0,02
4	5,72	1,24	0,51	0,49	59,67	0,06
5	5,66	39,90	0,34	11,50	2,24	0,07
6	0,98	12,03	0,16	2,58	1,86	0,02
7	2,90	22,01	0,16	6,37	0,00	0,04
8	11,84	9,71	0,52	2,19	61,71	0,02
M	3,36	0,04	0,33	0,05	1,61	0,04

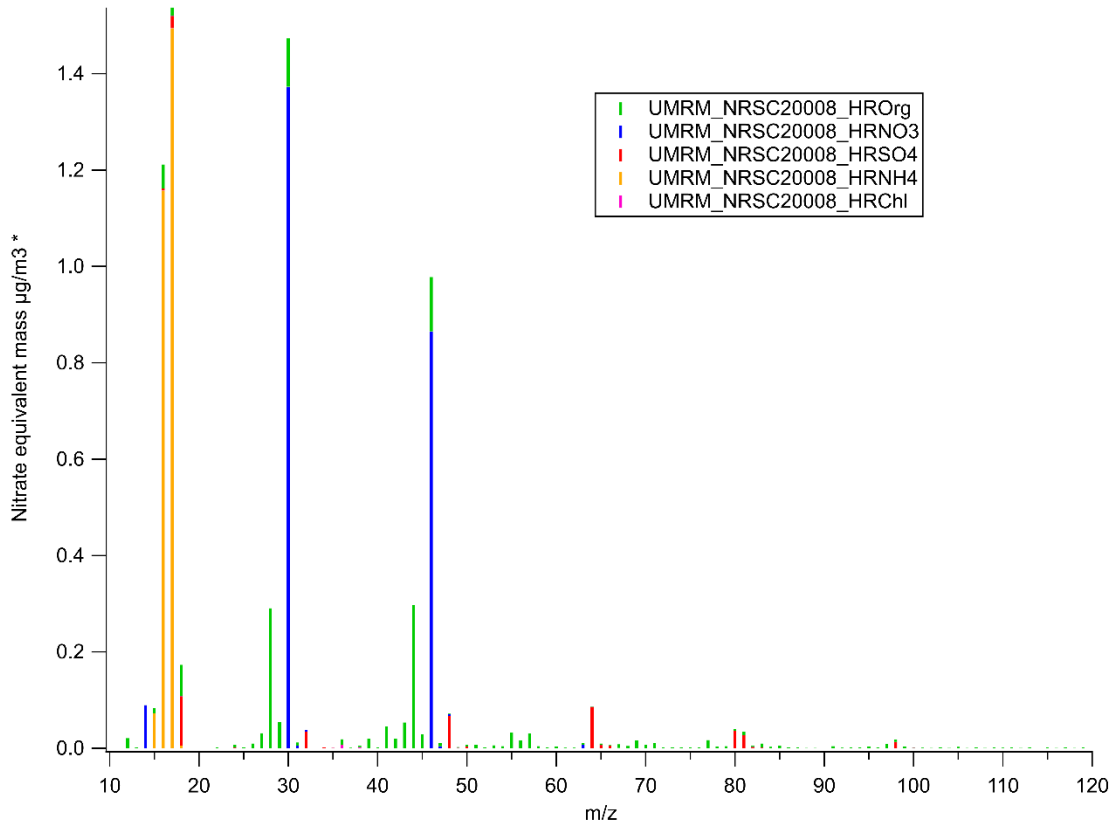
Taulukko 7. Ikääntyneet PM₁-päästöt kuumakäynnistettyjen NRTC-syklien ajalta keskiarvotettuna, Korjattu laimennuskertoimilla.

Aika	Orgaaniset	Nit-raatti	Sul-faatti	Ammo-nium	Musta hiili	Klo-ridi
h:mm:ss	µg/s	µg/s	µg/s	µg/s	µg/s	µg/s
0:02:00	32,54	65,84	0,85	16,57	92,43	0,08
0:03:00	15,13	63,42	0,45	17,44	36,89	0,07
0:04:00	10,13	49,71	0,51	13,88	19,53	0,04
0:05:00	44,30	252,02	1,56	66,43	27,09	0,15
0:06:00	92,12	565,93	2,14	147,08	20,59	0,28
0:07:00	124,37	744,38	2,26	197,11	13,94	0,43
0:08:00	129,56	767,27	2,36	200,70	11,28	0,50
0:09:00	58,25	387,81	1,15	101,36	8,27	0,29
0:10:00	42,01	285,14	0,84	74,21	9,97	0,16
0:11:00	67,77	410,78	1,41	107,75	11,84	0,18
0:12:00	65,07	420,91	1,48	110,89	20,28	0,30
0:13:00	35,66	239,52	1,18	63,01	24,85	0,20
0:14:00	27,64	158,29	0,86	41,88	19,63	0,12
0:15:00	19,65	111,55	0,55	28,74	33,80	0,10
0:16:00	5,10	29,85	0,15	7,24	40,52	0,03
0:17:00	25,02	136,12	0,51	36,92	25,20	0,11
0:18:00	24,09	142,77	0,57	37,02	20,35	0,14
0:19:00	13,66	170,23	0,47	41,71	26,16	0,11
0:20:00	11,16	261,29	0,19	63,08	19,45	0,09

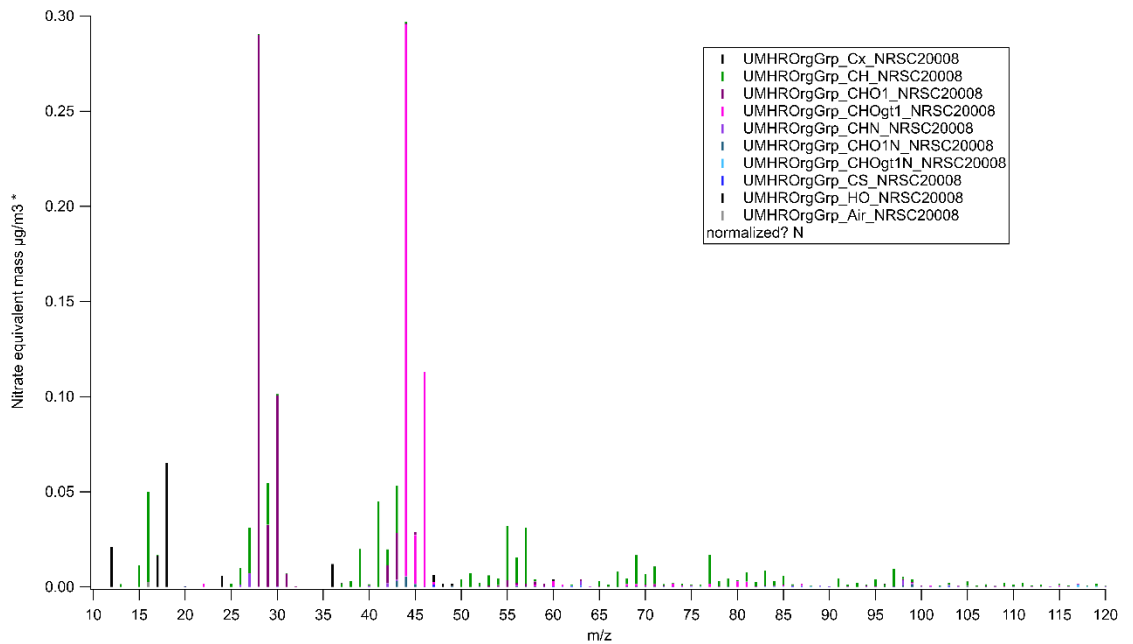
Taulukko 8. Ikääntyneet PM₁-päästöt kylmäkäynnistetyn NRTC-syklin ajalta, Korjattu laimennuskertoimilla.

Aika	Orgaaniset	Nit-raatti	Sul-faatti	Ammo-nium	Musta hiili	Klo-ridi
hh:mm:ss	µg/s	µg/s	µg/s	µg/s	µg/s	µg/s
00:01:58	190,33	8,04	1,84	1,12	366,80	1,06
00:03:04	59,76	9,35	0,87	0,00	225,58	0,00
00:04:09	25,81	7,17	11,76	5,14	36,44	0,38
00:05:13	63,98	32,80	25,71	15,06	64,93	0,84
00:06:18	39,06	76,31	8,98	25,80	9,74	0,58
00:07:22	1,06	33,62	1,23	6,12	0,03	0,11
00:08:26	22,91	19,92	2,01	7,26	1,88	0,94
00:09:31	14,77	4,51	2,59	3,56	3,27	1,78
00:10:35	13,34	0,40	2,04	1,21	3,57	1,18
00:11:40	19,26	0,78	1,09	2,51	0,43	0,05
00:12:45	9,65	0,08	0,49	1,30	7,00	1,63
00:13:49	9,76	0,54	0,96	0,49	3,26	1,24
00:14:53	16,56	0,00	0,94	0,55	11,86	0,87
00:15:57	10,18	0,68	0,35	0,64	21,30	0,90
00:17:02	6,98	2,04	0,88	1,44	8,85	0,84
00:18:08	0,00	1,59	0,00	0,00	5,77	0,00
00:19:12	6,17	1,43	0,08	1,23	9,88	1,00
00:20:17	6,39	1,37	0,83	1,46	3,21	0,56

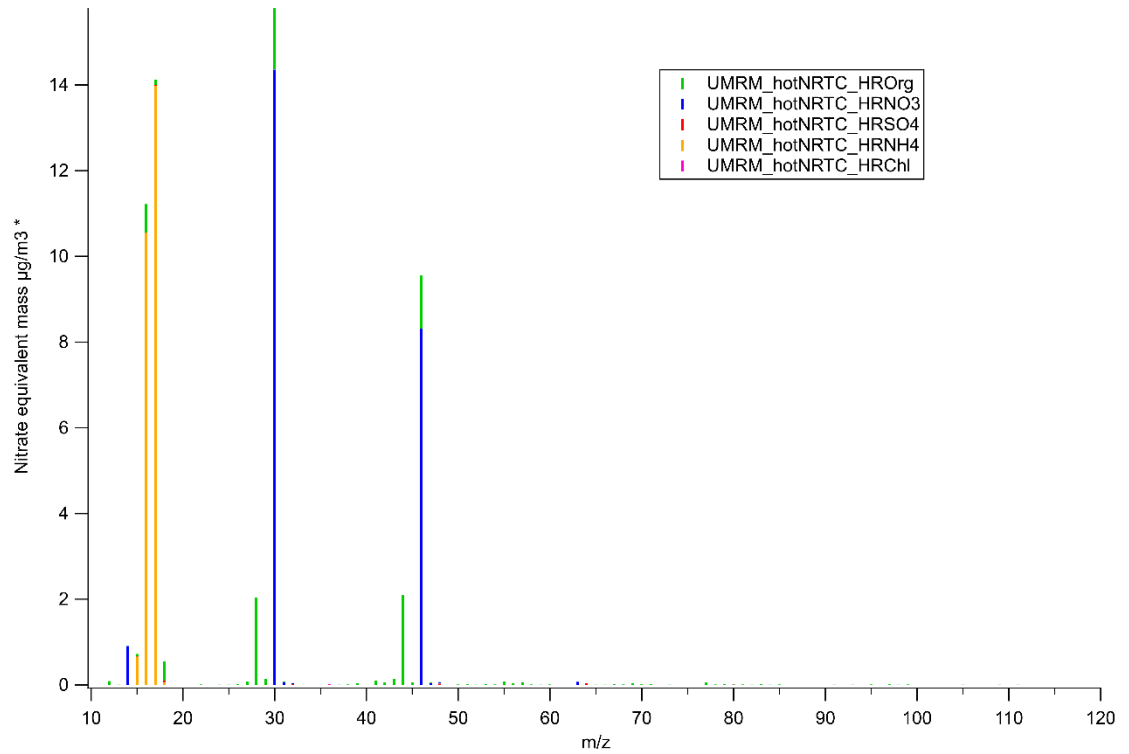
LIITE B: MASSASPEKTRIT



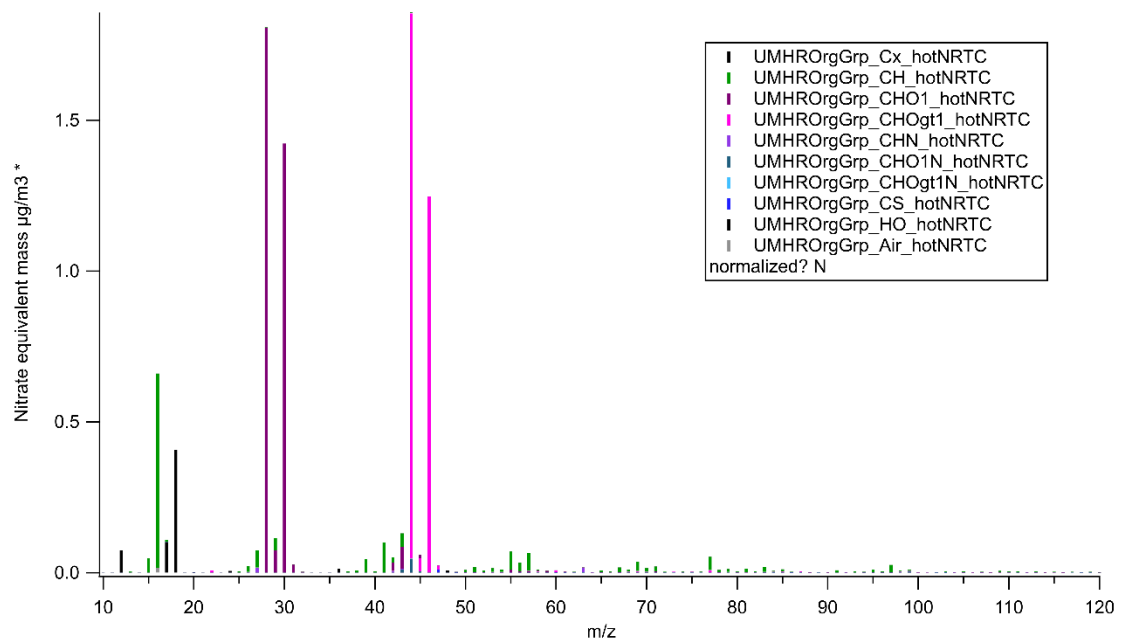
Kuva 9. Koko NRSC:n ajalta keskiarvotettu massaspektri, mukana kaikki sovitetut yhdisteet, jotka on väritetty ryhmien mukaan ja summattu yksikkömassoille.



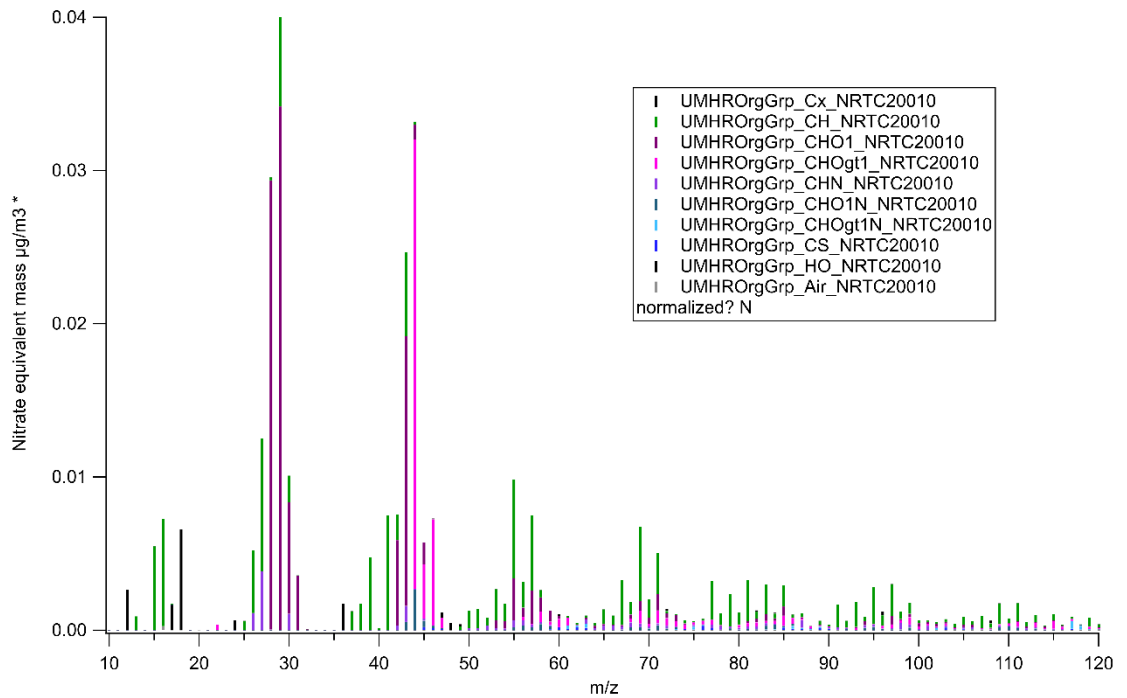
Kuva 10. Koko NRSC:n ajalta keskiarvotettu massaspektri, mukana ainoastaan orgaaniset yhdisteet, jotka on väritetty perheittäin ja summattu yksikkömassoille.



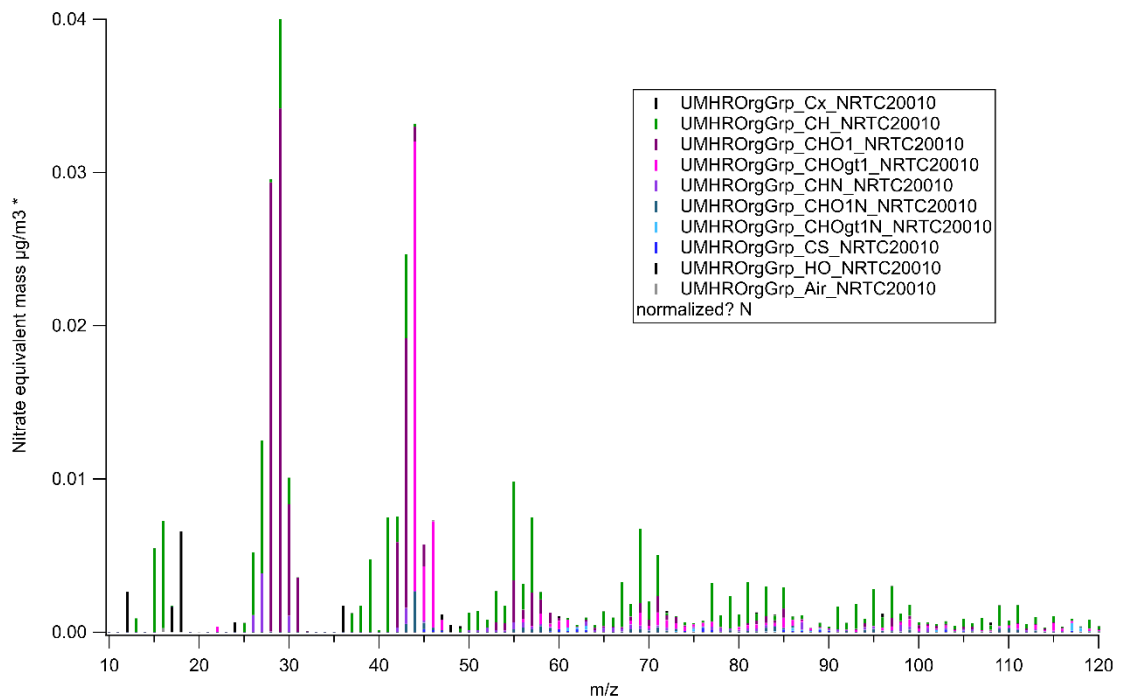
Kuva 11. Kahden kuumakäynnistetyin NRTC:n ajalta keskiarvotettu massaspektri, mukana kaikki sovitetut yhdisteet, jotka on väritetty ryhmien mukaan ja summattu yksikömassoille.



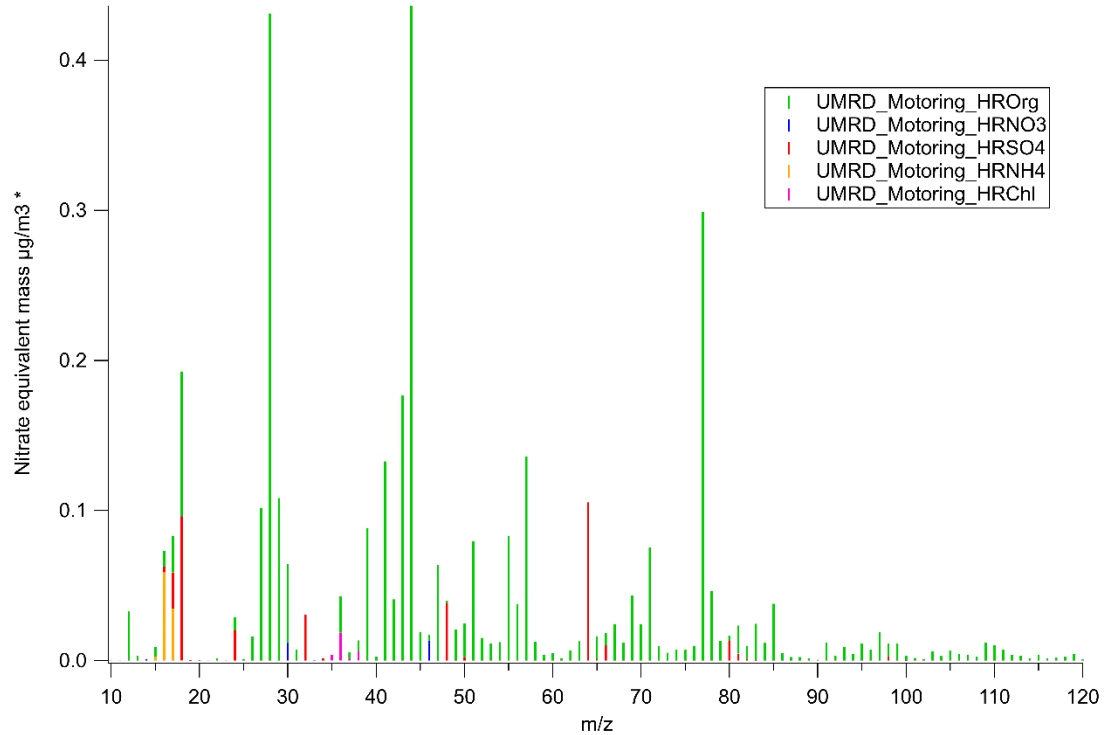
Kuva 12. Kahden kuumakäynnistetyin NRTC:n ajalta keskiarvotettu massaspektri, mukana ainoastaan orgaaniset yhdisteet, jotka on väritetty perheittäin ja summattu yksikömassoille.



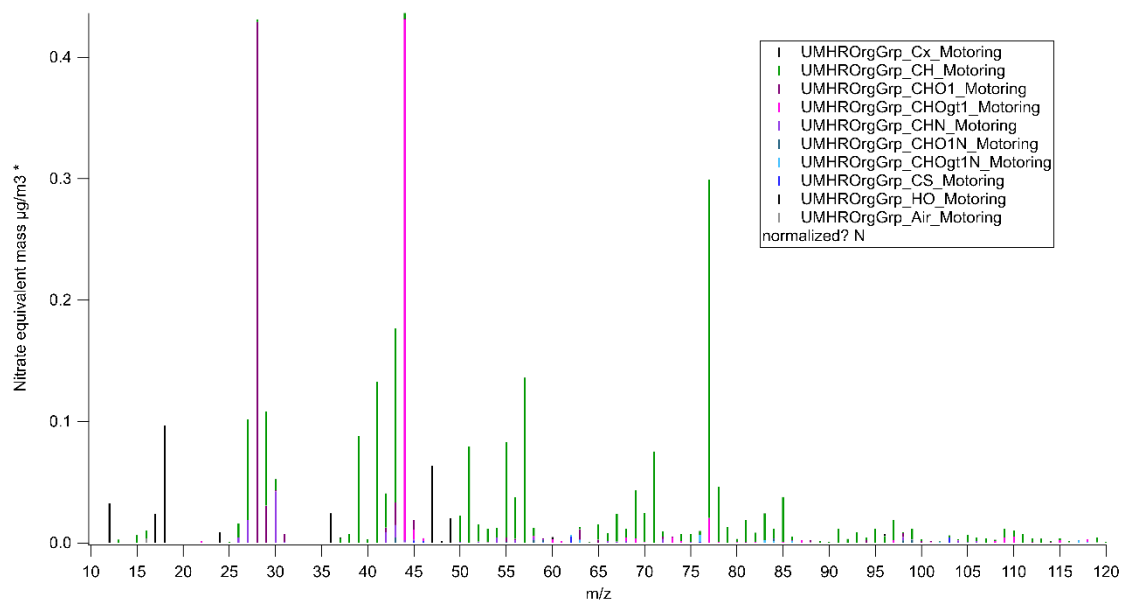
Kuva 13. Kylmäkäynnistetyn NRTC:n ajalta keskiarvotettu massaspektri, mukana kaikki sovitetut yhdisteet, jotka on väritetty ryhmien mukaan ja summattu yksikkömassoille.



Kuva 14. Kylmäkäynnistetyn NRTC:n ajalta keskiarvotettu massaspektri, mukana ainoastaan orgaaniset yhdisteet, jotka on väritetty perheittäin ja summattu yksikkömassoille.



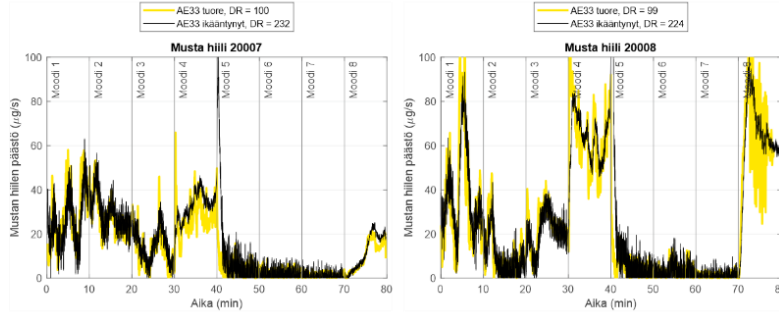
Kuva 15. Moottorijarrutuksen ajalta keskiarvotettu massaspektri, mukana kaikki sovitettut yhdisteet, jotka on väritetty ryhmien mukaan ja summattu yksikkömassoille.



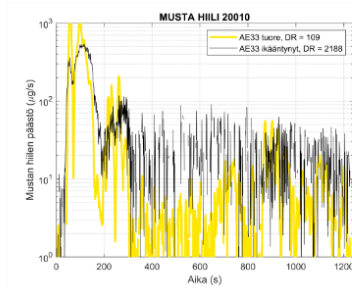
Kuva 16. Moottorijarrutuksen ajalta keskiarvotettu massaspektri, mukana ainoastaan orgaaniset yhdisteet, jotka on väritetty perheittäin ja summattu yksikkömassoille.

LIITE C: MUSTAN HIILEN AIKASARJAT

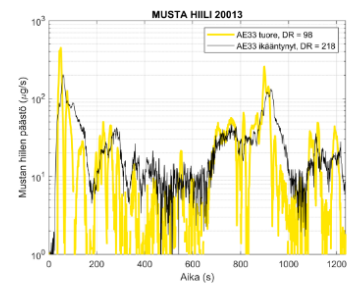
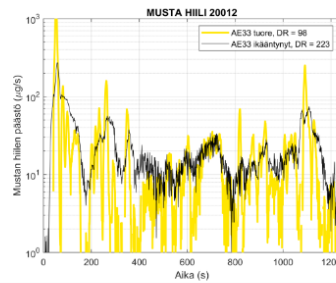
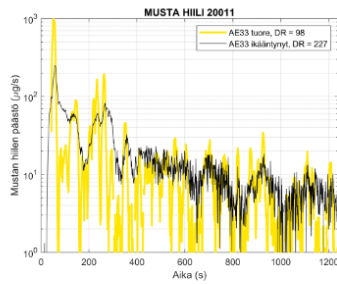
a) NRSC



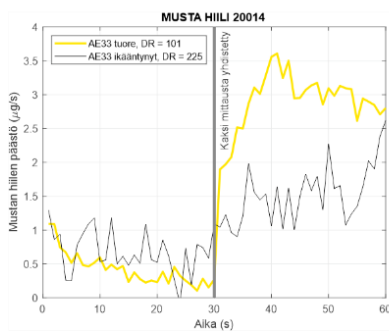
b) NRTC kylmäkäynnistys



c) NRTC kuumakäynnistys

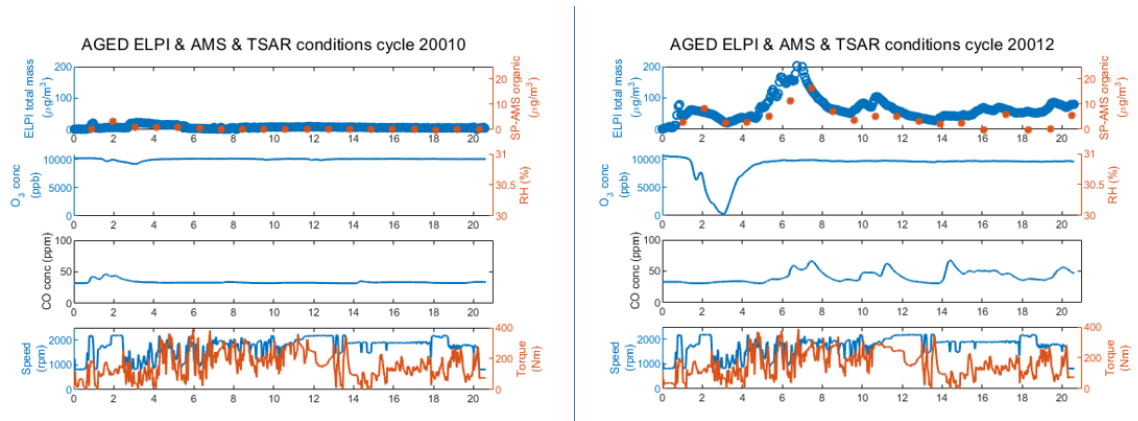


d) Moottorijarrutus



Kuva 15. Mustan hiilen päästöt aikasarjoina erilaisista ajotilanteista a) NRSC eli 10 minuutin mittaisen tasaisten ajomoodien sykli b) NRTC eli nopeasti vaihtelevaa ajoa moottorilla, jota ei lämmitetty ennen sykliä c) NRTC moottorilla, jota on lämmitetty ennen sykliä ja d) moottorijarrutus eli ei polttoaineen syöttöä

LIITE D: HAPETTAVAN LÄPIVIRTAUSREAKTORIN TARKKAILUA KYLMÄN JA KUUMAN NRTC-SYKLIN AIKANA



Kuva 16. Kylmäkäynnistetyn (vasen) ja kuumakäynnistetyn (oikea) NRTC-syklin ajalta hiukkasten massakonsentraatio, otsonin pitoisuus TSARin jälkeen, mittalaitteen katkoksen takia suhteellinen kosteus RH näytti tyhjää, CO:n pitoisuus TSARin jälkeen ja syklin nopeus sekä vääntömomentti.