



Vaasan yliopisto  
UNIVERSITY OF VAASA

Jonna Kaivosoja

# **Polttoainekontaminaation vaikutukset valikoiduille metalliseoksille**

Tekniikan ja innovaatiojohtamisen yksikkö  
Energiatekniikka, diplomityö  
Energia- ja informaatiotekniikan ohjelma, DI

Vaasa 2023

---

**VAASAN YLIOPISTO****Tekniikan ja innovaatiojohtamisen yksikkö**

<b>Tekijä:</b>	Jonna Kaivosoja		
<b>Tutkielman nimi:</b>	Polttoainekontaminaation vaikutukset valikoituille metalliseoksille		
<b>Tutkinto:</b>	Diplomi-insinööri		
<b>Oppiaine:</b>	Energia- ja informaatiotekniikan ohjelma		
<b>Työn valvoja:</b>	TkT, KTM Anne Mäkiranta		
<b>Työn ohjaaja:</b>	TkT, FM Katriina Sirviö		
<b>Valmistumisvuosi:</b>	2023	<b>Sivumäärä:</b>	90

---

**TIIVISTELMÄ:**

Polttoaineen kontaminoituminen voi aiheuttaa moottorin osien kulumista ja tämän myötä estää moottorin oikeanlaisen ja turvallisen käytön. Biodiesel ja sen seokset voivat liuottaa moottorin osista metalleja, jotka aiheuttavat polttoaineen kontaminoitumisen. Etenkin kupari on herkkä biodieselin ja sen seosten aiheuttamalle korroosiolle. Toisaalta polttoaine voi olla kontaminoitunut jo ennen tankkiin päätyä. Vuonna 2022 uutisoitiin Singaporessa tapahtuneesta meriliikennepolttoaineen kontaminoitumisesta. Polttoaineen kontaminoitumisen olivat aiheuttaneet orgaaniset klooriyhdisteet, jotka moottorin polttoainepumpussa voivat muodostaa suolahappoa. Suolahappo voi aiheuttaa moottorin osien nopeaa syöpymistä. Tämän työn tavoitteena oli tutkia kontaminoituneen polttoaineen vaikutuksia dieselmoottorissa käytettävien valikoitujen metallien korroosioon. Lisäksi tavoitteena oli tarkastella kontaminoituneen polttoaineen fyysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia.

Työn ensimmäinen osa käsitteli kuparilla kontaminoituneen B20 biodiesel-dieselpolttoaineseoksen vaikutuksia hiiliteräkseen, ruostumattomaan teräkseen, nuorrutusteräkseen sekä polttoaineen ominaisuuksiin. Tutkittavat metallinäytteet upotettiin osittain eri kuparipitoisuuksin kontaminoituneisiin polttoaineisiin. Metallinäytteiden reagointia havainnoitiin visuaalisesti ja polttoaineseoksissa tapahtuvia ominaisuuksien muutoksia seurattiin. Polttoaineeseen lisätyllä kuparilla ei havaittu olevan vahvistavaa vaikutusta teräsnäytteiden korroosioon. Kuparipitoisuuden huomattiin kuitenkin nostavan B20-polttoaineseosten happolukuja.

Työn toinen osa käsitteli suolahapolla kontaminoituneen fossiilisen dieselpolttoaineen vaikutuksia valikoituihin teräslaatuihin sekä alumiiniin. Aluksi tutkittiin kontaminoituneiden polttoaineiden ominaisuuksia. Kontaminoituneisiin polttoaineisiin osittain upotettuja metallinäytteitä arvioitiin visuaalisesti ja osalle polttoaineseoksista mitattiin metallipitoisuudet. Kontaminaatiosta huolimatta polttoaineiden mitatut ominaisuudet täyttivät tieliikennepolttoaineelle asetetun standardin vaatimukset. Suolahappopitoisuuden kasvaessa kiehumisen alkupisteet alenivat. Pie-nillekin suolahappopitoisuuksille altistuneet metallit kärsivät näkyvistä syöpymisistä. Metallinäytteiden nestepinnan yläpuoleiset osiot syöpyivät suolahappoa sisältävillä polttoaineseoksilla. Korkeampi polttoaineen suolahappopitoisuus aiheutti suurempaa metallin korroosiota.

Molemmissa kokeissa huomattiin, että hiiliteräksestä liukenee kuparia tutkittuihin polttoaineisiin. Tämä havainto on merkittävä, sillä liuennut kupari aiheuttaa polttoaineen kontaminoitumisen ja voi heikentää polttoaineen laatua. Tutkimustulokset antavat uusia näkökulmia polttoainekontaminaation havaitsemiseen alentuneen kiehumisen alkupisteen sekä polttoaineessa tapahtuvan värimuutoksen perusteella. Materiaalientutkimusmenetelmää voitaisiin kehittää huomioimalla materiaalin käyttöympäristön lämpötila, pidentämällä koeajan kestoa laboratoriossa tai vaihtamalla polttoaine tuoreeseen erään upotuskokeen aikana.

---

**AVAINSANAT:** polttoainekontaminaatio; dieselpolttoaine; metallien korroosio; metalliepäpuhtaus; suolahappo

---

**UNIVERSITY OF VAASA****School of Technology and Innovations**

<b>Author:</b>	Jonna Kaivosoja		
<b>Title of the thesis:</b>	Effects of fuel contamination on selected metal alloys		
<b>Degree:</b>	Master of Science in Technology		
<b>Discipline:</b>	Master's Programme in Energy and Information Technology		
<b>Supervisor:</b>	D.Sc. (Tech), M.Sc. (Econ.) Anne Mäkiranta		
<b>Instructor:</b>	D.Sc. (Tech), M.Sc. (Chem.) Katriina Sirviö		
<b>Year:</b>	2023	<b>Pages:</b>	90

---

**ABSTRACT :**

Fuel contamination can cause wear in engine parts and therefore prevent proper and safe use of the engine. Biodiesel and its blends can dissolve metals from engine parts that causes contamination of the fuel. Especially copper is vulnerable to corrosion caused by biodiesel and its blends. On the other hand, fuel can be contaminated before bunkering. In 2022 there was a marine fuel contamination in Singapore. The cause of fuel contamination was chlorinated organic compounds that can form hydrochloric acid in the engine's fuel pump. Hydrochloric acid can cause rapid corrosion of engine parts. Aim of this work was to investigate corrosion effects of fuel contamination to selected metals used in a diesel engine. Another objective was to examine properties of the contaminated fuel.

The first part of the work considered the effects of copper contaminated B20 biodiesel-diesel fuel blend on carbon steel, stainless steel, hardened steel as well as on fuel properties. The metal samples were partially immersed in fuels containing different concentrations of copper. Reactions of metal samples were evaluated visually and changes in fuel properties were observed. The added copper in the fuel didn't seem to have an amplifying effect to the corrosion of the metal samples. The added copper did increase the values of acid number for B20 blends.

The other part of the work considered contamination of fossil diesel with hydrochloric acid and its effects on selected steels and aluminum. In the beginning of the test, properties of the contaminated fuels were studied. The chosen metal samples were partially immersed in contaminated fuel samples. Visual evaluation was performed to every metal sample and elemental analysis was performed to some of the fuel samples. Despite of the contamination, the properties measured for the fuel samples fulfilled the standard for automotive fuels. When the concentration of hydrochloric acid increased in the fuel, the initial boiling points decreased. Metals suffered from corrosion when exposed to even the smallest hydrochloric acid content. Also, the parts of metal above the liquid's surface suffered from corrosion when the blend contained hydrochloric acid. The higher the concentration of hydrochloric acid was, the more the metal samples corroded.

In both experiments it was noticed that copper is dissolved from carbon steel into the examined fuels. This discovery is important because dissolved copper causes fuel contamination and may reduce fuel quality. The test results give new perspectives to detect fuel contamination from a lowered initial boiling point and from color change in the fuel. Materials' research method could be improved by taking into notice the temperature of the materials' operating environment, by extending the test time in the laboratory or by changing the fuel into a fresh batch during the immersion test.

---

**KEYWORDS:** fuel contamination; diesel fuel; corrosion of metals; metal contamination; hydrochloric acid

## Alkusanat

Tämä työ on tehty Vaasan yliopiston polttoainelaboratorioon. Työn tarkoituksena oli tutkia kontaminoituneen polttoaineen vaikutuksia eri metallilaaduille.

Aluksi kiitän professori Seppo Niemeä mahdollisuudesta saada tehdä diplomityö Vaasan yliopiston polttoainelaboratorioon. Kiitokset tohtori Katriina Sirviölle työn ohjauksesta sekä lämpimästä ja kannustavasta työilmapiiristä laboratoriossa.

Lisäksi kiitän diplomityöhön vaikuttaneita henkilöitä, työn valvojaa tohtori Anne Mäkirantaa neuvoista työn hiomisessa sekä Huaying Wang-Alhoa avusta ja opeista laboratoriossa. Kiitän myös tohtori Carolin Nuortilaa keskusteluista työhön liittyen.

Lopuksi suuret kiitokset vanhemmilleni tuesta sekä motivoinnista opiskeluiden aikana. Isot kiitokset aviomiehelleni Mikolle, suurimmalle tukipilarilleni, kaikesta avusta, tuesta ja kannustuksesta. Viimeiset erityiskiitokset pojilleni, Antille ja Laurille, lämpimistä rutistuksista ja iloisista tsempeistä.

Vaasassa 10.10.2023

Jonna Kaivosoja

## Sisällys

Tiivistelmä	2
Abstract	3
Alkusanat	4
Kuvat	7
Taulukot	8
Symbolit	9
Lyhenteet	9
1 Johdanto	11
2 Orgaaniset klooriyhdisteet	14
2.1 Klooripitoisia hiilivety -yhdisteitä polttoaineessa	14
2.1.1 1,2-dikloorietaani	14
2.1.2 1,1,2-trikloorietaani	15
2.1.3 Tetrakloorieteeni	16
2.1.4 Klooribentseeni	17
2.2 Orgaanisten klooriyhdisteiden aiheuttamat kontaminaatiot	18
2.3 Orgaanisten klooriyhdisteiden tunnistaminen	22
2.3.1 Standardisoidut orgaanisten klooriyhdisteiden määrittäminen meriliikennepolttoaineessa	23
3 Korroosio	26
3.1 Korroosion muodot	26
3.1.1 Yleinen ja paikallinen korroosio	27
3.1.2 Pistesyöpyminen	28
3.1.3 Galvaaninen korroosio	28
3.1.4 Eroosiokorroosio ja kavitaatiokorroosio	28
3.1.5 Valikoiva liukeneminen	29
3.2 Korroosionopeuteen vaikuttavia tekijöitä	29
3.2.1 Metallien jännitesarja	30
3.2.2 Metallijäämät	31

3.2.3	Suolahappo	32
3.3	Korroosion tutkimusmenetelmiä	33
4	Aineisto ja menetelmät	36
4.1	Aineisto	36
4.2	Menetelmä	37
4.2.1	Kuparin aiheuttama polttoainekontaminaatio	38
4.2.2	Suolahapon aiheuttama polttoainekontaminaatio	40
4.2.3	Käytetyt mittauslaitteet	42
4.3	Menetelmän laadunvarmistus	44
5	Tulokset	45
5.1	Kuparin aiheuttama polttoainekontaminaatio	45
5.2	Suolahapon aiheuttama polttoainekontaminaatio	50
6	Pohdinta	62
6.1	Kuparin aiheuttama polttoainekontaminaatio	62
6.2	Suolahapon aiheuttama polttoainekontaminaatio	65
7	Johtopäätökset	76
8	Yhteenvedo	81
	Lähteet	84

## Kuvat

<b>Kuva 1.</b> 1,2-dikloorietaanin rakennekaava.	15
<b>Kuva 2.</b> 1,1,2-trikloorietaanin rakennekaava.	16
<b>Kuva 3.</b> Tetrakloorieteenin rakennekaava.	17
<b>Kuva 4.</b> Klooribentseenin rakennekaava.	18
<b>Kuva 5.</b> Paikallisen korroosion makroskooppinen muoto verrattuna mikroskooppiseen muotoon (Davis, 2000).	27
<b>Kuva 6.</b> Osa metallien jännitesarjaa (mukaillen Haavisto ja muut, 2005).	31
<b>Kuva 7.</b> Metallinäytteet kuparikontaminoituneissa B20-polttoaineseoksissa.	39
<b>Kuva 8.</b> Hiiliteräs-metallinäytteet suolahappokontaminoituneessa polttoaineessa.	41
<b>Kuva 9.</b> B20-polttoaineseosten ja UCOME-biodieselin tislaukikäyrät.	47
<b>Kuva 10.</b> Polttoaineseosten kuparipitoisuudet.	49
<b>Kuva 11.</b> Metallinäytteet sisältäneet polttoaineliuokset kokeen lopuksi.	50
<b>Kuva 12.</b> Polttoaineseosten tislaukikäyrät.	52
<b>Kuva 13.</b> Suolahappo-polttoaineseosten 0 ppm, 25 ppm ja 50 ppm sekä vesi-polttoaineseoksen kiehumisen alkupisteet.	52
<b>Kuva 14.</b> (a) Hiiliteräsnäytteen ruostunut pohja 75 ppm suolahappo-polttoaineseoksessa 44 h säilytyksen jälkeen. (b) Hiiliteräsnäytteet kokeen lopuksi. Vasemmalta BS 1, BS 2, BS 3, BS 4 ja BS 5. (c) Vesi-polttoaineseoksessa ollut hiiliteräsnäyte BS 6.	54
<b>Kuva 15.</b> (a) Ruostumattoman terästangon pintaan ilmestyi ruskeita pisteitä. (b) Ruostumattomat terästangot kokeen lopuksi. Vasemmalta SS 1, SS 2, SS 3, SS 4 ja SS 5. (c) Vesi-polttoaineseoksessa ollut ruostumaton teräsnäyte SS 6.	55
<b>Kuva 16.</b> (a)-(b) CrMo-nuorrutusteräksen pintaan ilmestyneitä ruskeita pisteitä. (c) CrMo-nuorrutusterästangot kokeen lopuksi. Vasemmalta CrMo 1, CrMo 2,	

CrMo 3, CrMo 4 ja CrMo 5. (d) Vesi-polttoaineseoksessa ollut CrMo-nuorrutusteräsnäyte CrMo 6. 57

**Kuva 17.** (a) Al 4 -näytteen pintaan syntyi kuplia. (b) Alumiininäytteet kokeen lopuksi. Vasemmalta Al 1, Al 2, Al 3, Al 4 ja Al 5. (c) Vesi-polttoaineseoksessa ollut alumiininäyte Al 6. (d) Al 4 -näytteen pinnalle syntyneitä jälkiä. (e) Al 5 -näytteen pinta kokeen jälkeen. 59

**Kuva 18.** (a) Hiiliterästä (b) CrMo-nuorrutusterästä (c) ruostumatonta terästä (d) alumiinia sisältäneiden polttoaineiden värimuutokset kokeen lopuksi. 59

**Kuva 19.** Polttoaineseoksissa havaitut nesteiden kerrostumat 668 h liuosten valmistamisen jälkeen. 60

**Kuva 20.** Polttoaineseosten värimuutokset säilytyspulloissa 1220 h liuosten valmistamisen jälkeen. 61

**Kuva 21.** Erottuneiden polttoaineiden värimuutokset 1220 h liuosten valmistamisen jälkeen. 61

## Taulukot

**Taulukko 1.** Metallinäytteiden alkuainepitoisuudet. 37

**Taulukko 2.** Polttoaineseosten valmistukseen tarvittavat massat ja varmistetut kuparipitoisuudet. 38

**Taulukko 3.** Polttoaineseosten valmistamiseen käytetyt massat sekä laskennallinen vesi- ja suolahappopitoisuus. 40

**Taulukko 4.** Metallinäytteiden nimeäminen. 41

**Taulukko 5.** Polttoaineseosten tiheys ja kinemaattinen viskositeetti tuoreina näytteinä sekä kahden viikon säilytyksen jälkeen (\*). 46

**Taulukko 6.** Kokeen lopuksi mitatut metallinäytteitä sisältäneiden polttoaineseosten tiheydet ja kinemaattiset viskositeetit. 46



<b>Taulukko 7.</b> Polttoaineseosten happoluvut viiden viikon (AN) ja kahdeksan viikon (AN*) säilytyksen jälkeen.	47
<b>Taulukko 8.</b> Standardin EN 590 mukaiset tislauksominaisuudet polttoaineseoksille B20-1, -2 ja -3.	48
<b>Taulukko 9.</b> Metallinäytteitä sisältäneiden polttoaineseosten metallipitoisuudet ennen kokeen alkua sekä 644 h metallien asettamisen jälkeen.	48
<b>Taulukko 10.</b> Polttoaineseosten ominaisuudet ennen kokeen alkua.	51
<b>Taulukko 11.</b> Hiiliteräsnäytteen sisältäneiden polttoaineiden metallipitoisuudet.	53
<b>Taulukko 12.</b> Ruostumattoman teräksen sisältäneiden polttoaineiden metallipitoisuudet.	54
<b>Taulukko 13.</b> CrMo-nuorrutusterästä sisältäneiden polttoaineiden metallipitoisuudet.	56
<b>Taulukko 14.</b> Alumiininäytteen sisältäneiden polttoaineiden metallipitoisuudet.	57

## Symbolit

$m$	massa
$n$	havaintojen lukumäärä
$s$	keskihajonta
$x_i$	yksittäinen havaintoarvo
$\bar{x}$	havaintojen keskiarvo

## Lyhenteet

Ag	hopea
Al	alumiini
AN	Acid Number, happoluku
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
Au	kulta
Br	bromi
BS	Black Steel, hiiliteräs
C	hiili
CIMAC	International Council On Combustion Engines

Cl	kloori
Cr	kromi
CrMo	nuorrutusterässeos MoC210M/25CrMo4+SH
Cu	kupari
DGGE	Denaturing Gradient Gel Electrophoresis, denaturoituva gradienttigeelielektroforeesi
EN	Eurooppalainen standardi
FAME	Fatty Acid Methyl Ester, rasvahapon metyyliesteri
Fe	rauta
GC-MS	Gas Chromatography – Mass Spectrometry, kaasukromatografia – massaspektrometri
H	vety
HCl	suolahappo
HSFO	High Sulphur Fuel Oil, korkean rikkipitoisuuden polttoöljy
I	jodi
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy, induktiivisesti kytketty plasma – optinen emissio -spektroskopia
ILO	International Labour Organization
ISO	International Organization for Standardization
K	kalium
KOH	kaliumhydroksidi
LFO	Light Fuel Oil, kevyt polttoöljy
Li	litium
Mg	magnesium
MIC	Microbiologically Influenced Corrosion, mikrobiologisesti vaikuttava korroosio
Mn	mangaani
Mo	molybdeeni
MPA	Maritime and Port Authority of Singapore
Na	natrium
NACE	National Association of Corrosion Engineers
Ni	nikkeli
Pb	lyijy
ppm	parts per million, miljoonasosa
RSD	Relative Standard Deviation, suhteellinen keskihajonta
SEM	Scanning Electron Microscopy, pyyhkäisyelektronimikroskooppi
SFS	Suomen Standardisoimisliitto SFS ry
Si	pii
SS	Stainless Steel, ruostumaton teräs
til-%	tilavuusprosentti
UCOME	Used Cooking Oil Methyl Ester, käytetyn ruokaöljyn metyyliesteri
V	vanadiini
VPS	Veritas Petroleum Services
XRD	X-ray Diffraction, röntgendiffraktio
Zn	sinkki

## 1 Johdanto

Fossiiliselle dieselille pyritään löytämään korvaajaa, joka muun muassa tuottaisi vähemmän haitallisia päästöjä. Esimerkiksi kasviöljystä tai käytetyistä ruokaöljyistä valmistettava biodieseliä voidaan käyttää valikoivasti dieselmootoreissa vaihtoehtoisena polttoaineena (Suthisripok & Semsamran, 2018). Biodieselit eli FAME (Fatty Acid Methyl Ester, rasvahapon metyyliesteri) (Bass, 2022) ovat biopolttoaineina uusiutuvia, myrkyttömiä sekä ympäristöystävällisiä (Suthisripok & Semsamran, 2018). Lisäksi biodieselin hiukkasmäärä-, hiilimonoksidi- ja hiilivety päästöt ovat yleensä pienemmät kuin fossiilisella dieselillä (Ovaska ja muut, 2019). Esimerkiksi Wärtsilän moottorit ja polttoainejärjestelmät ovat jo yhteensopivia standardin täyttävien biodieseleiden kanssa (Bass, 2022).

Erilaisten biodieselin ja fossiilisen dieselin muodostamien polttoaineseosten sekä puhtaan biodieselin ominaisuuksia ja vaikutuksia metalleihin on tutkittu paljon. Kugelmeier ja muut (2021) tutkivat kasviöljystä ja eläinrasvasta valmistetun biodieselin ja fossiilisen dieselin polttoaineseosten vaikutusta erilaisiin metalleihin. Tutkimuksissaan Kugelmeier ja muut havaitsivat kuparin kärsineen korroosioaurioista ja massahäviöstä. Sirviö ja muut (2023) huomasivat upotetusta hiiliteräksestä liukenevan kuparia biodieselin ja dieselin polttoaineseokseen. On siis mahdollista, että biodiesel ja siitä tehdyt polttoaineseokset liuottavat pieniä määriä kuparia ja muita metalleja moottorin polttoainejärjestelmästä. Irronneet metallijäämät aiheuttavat polttoaineen kontaminoitumisen ja voivat kulkeutua polttoaineen mukana muualle moottorin osiin aiheuttaen korroosiota.

Toisaalta polttoaine voi olla kontaminoitunutta jo tankatessa. Veritas Petroleum Services (VPS) ilmoitti maaliskuussa 2022 klooripitoisten hiilivety -yhdisteiden aiheuttaneen HSFO (High Sulphur Fuel Oil, korkean rikki pitoisuuden polttoöljy) -polttoaineen saastumisen ja polttoaineen aiheuttaneen haittavaikutuksia aluksiin. International Council On Combustion Engines (CIMAC, 2022) -yhdistyksen Singaporen polttoainekontaminaatiota koskevan raportin mukaan yli 100 alusta kärsi saastuneesta HSFO-polttoaineesta vuoden 2022 helmikuun ja maaliskuun välisenä aikana. Kontaminoitunutta polttoainetta

käyttäneet alukset kärsivät muun muassa polttoainepumpun jumiutumista sekä suodattimien tukkeutumisesta (Bee, 2022; CIMAC, 2022).

Meriliikennepolttoaine ei yleensä sisällä orgaanisia klooriyhdisteitä etenkin Singaporen tapauksen pitoisuuksissa (Maritime and Port Authority of Singapore, 2022). Sekä CIMAC-yhdistys (2022) että Bee (2022) VPS-yrityksestä toteavat kontaminoituneen polttoaineen sisältämien orgaanisten klooriyhdisteiden voivan muodostaa suolahappoa moottorin polttoainepumpussa. CIMAC-yhdistys ja Bee huomioivat, että suolahappo voi aiheuttaa metallipintojen nopeaa syöpymistä.

Tässä työssä tutkitaan kontaminoituneen polttoaineen vaikutuksia dieselmootoreissa käytettävien metallien korroosioon. Lisäksi tarkastellaan kontaminoituneen polttoaineen fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia. Työ on jaettu kahteen tutkimusosioon polttoaineen kontaminaation aiheuttajan mukaan.

Ensimmäinen tutkimusosio käsitteli biodieselin ja dieselin B20-polttoaineseoksen kontaminoitumista kuparilla. Tutkimuksen polttoaineeksi valittiin B20, sillä on jo olemassa moottoreita, jotka voivat hyödyntää B20-polttoaineseosta sellaisenaan (Wolfe, 2023). Aluksi valmistettiin B20-polttoaineseoksia, jotka sisälsivät 20 tilavuusprosenttia UCOME (Used Cooking Oil Methyl Ester, käytetyn ruokaöljyn metyyliesteri) -biodieseliä ja 80 tilavuusprosenttia fossiilista LFO (Light Fuel Oil, kevyt polttoöljy) -polttoainetta. Valmistettuihin B20-polttoaineseoksiin lisättiin eri kuparipitoisuuksia. Hiiliteräs-, ruostumaton teräs- ja CrMo-nuorrutusteräsnäytteet upotettiin osittain polttoaineseoksiin ja saadut näytteet säilöttiin lämpökaapissa 50 °C lämpötilassa 692 h. Metallinäytteistä polttoaineseen liuenneita metallipitoisuuksia mitattiin kahdesti kokeen aikana. B20-polttoaineseoksille sekä metallinäytteitä sisältäneille polttoaineliuksille mitattiin tiheys ja kinemaattinen viskositeetti. B20-polttoaineseoksille mitattiin myös happoluvut ja tislusominaisuudet. Lisäksi metallinäytteille ja polttoaineseoksille suoritettiin visuaalinen tarkastelu viidesti kokeen aikana.

Toinen tutkimusosio käsitteli fossiilisen LFO-polttoaineen kontaminaatiota suolahapolla. Koska orgaanisten klooriyhdisteiden tiedettiin voivan muodostaa suolahappoa moottorin polttoainepumpussa, haluttiin suoraan tutkia suolahapon aiheuttamaa polttoaineen kontaminaatiota. Aluksi valmistettiin eri suolahappopitoisuuksin kontaminoituneita polttoaineseoksia. Jotta tuloksissa voitaisiin sulkea pois veden osuus korroosion aiheuttajana, valmistettiin toinen vertailusarja vedestä ja polttoaineesta. Valmistettuihin polttoaineseoksiin upotettiin osittain alumiini-, hiiliteräs-, ruostumaton teräs- ja CrMo-nuorrutusteräsnäytteet. Koska oli mahdollisuus, että tutkitut metallit muodostavat vetyä suolahapon kanssa, valmistetut näytteet säilytettiin vetokaapissa. Metallinäytteiden upotus kesti vähintään 644 h. Kaikille suolahappo-polttoaineseoksille sekä niiden metallinäytteille suoritettiin visuaalinen arviointi neljä kertaa. Suurimmalla suolahappopitoisuuden polttoaineseoksille suoritettiin vain visuaalinen tarkastelu laitteiden rikkoontumisvaaran vuoksi. Muille polttoaineseoksille mitattiin kahdesti metallipitoisuudet metallinäytteistä liuenneiden alkuaineiden määrittämiseksi. Metallit reagoivat nopeasti suolahappoa sisältävissä polttoaineissa, minkä vuoksi kokeen aluksi vain osalle polttoaineseoksista mitattiin tiheys, kinemaattinen viskositeetti ja tislauksominaisuudet.

## 2 Orgaaniset klooriyhdisteet

Kemiassa puhutaan orgaanisista yhdisteistä, kun yhdiste sisältää hiiliatomeja (C). Orgaanisissa klooriyhdisteissä esiintyy yksi tai useampi hiili- ja klooriatomin (Cl) välinen sidos (Corrosionpedia, 2018). Yhdisteitä, jotka koostuvat kloori-, hiili- ja vetyatomeista (H) kutsutaan klooripitoisiksi hiilivety -yhdisteiksi (European Environment Agency, n.d.). Esimerkiksi tetrakloorimetaani  $\text{CCl}_4$ , jossa yhteen hiiliatomiin on liittynyt neljä klooriatomia, on orgaaninen klooriyhdiste. Dikloorimetaani  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , jossa yhteen hiiliatomiin on liittynyt kaksi vetyatomia sekä kaksi klooriatomia, on esimerkki klooripitoisesta hiilivety -yhdisteestä. Dikloorimetaani voidaan luokitella myös orgaaniseksi klooriyhdisteeksi.

Yleisesti klooripitoisia hiilivety -yhdisteitä voidaan hyödyntää kotitaloustuotteissa, kuten liimoissa ja puhdistusaineissa, sekä teollisuustuotannossa, esimerkiksi liuottimena (Environment Protection Authority Victoria, 2012). Klooripitoisia hiilivetyjä voidaan käyttää myös tuholaismyrkyissä. Nämä yhdisteet säilyvät pitkään ympäristössä sekä kerääntyvät ravintoketjun mukana. Klooripitoisten hiilivetyjen haitallisuus riippuu tarkasteltavasta yhdisteestä, mutta altistus niille on yhdistetty immuunikatoon sekä syöpiin. (European Environment Agency, n.d.)

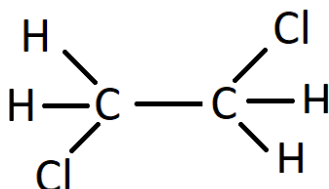
### 2.1 Klooripitoisia hiilivety -yhdisteitä polttoaineessa

Bee (2022) kirjoittaa VPS-yrityksen löytäneen Singaporessa vuonna 2022 saastuneesta HSFO-polttoaineesta seuraavia neljää klooripitoista hiilivety -yhdistettä: 1,2-dikloorietaani, 1,1,2-trikloorietaani, tetrakloorieteeni sekä klooribentseeni. Bee huomioi, etteivät kyseiset yhdisteet ole sellaisenaan osa raakaöljyn jalostusprosessia.

#### 2.1.1 1,2-dikloorietaani

1,2-dikloorietaanin kemiallinen kaava on  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ . Yhdisteen ensimmäiseen hiiliatomiin on liittynyt yksi klooriatomi sekä kaksi vetyatomia. Yhdisteen toiseen hiiliatomiin on myös liittynyt yksi klooriatomi sekä kaksi vetyatomia kuvan 1 mukaisesti.

1,2-dikloorietaani on keinotekoisesti valmistettu kirkas neste, jolla on miellyttävä haju sekä maku (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR, 2021, 1,2-Dichloroethane). Yhdistettä hyödynnetään muovin tuotannossa, liuottimena sekä poistamaan lyijyä bensiinistä (ATSDR, 2021, 1,2-Dichloroethane).



**Kuva 1.** 1,2-dikloorietaanin rakennekaava.

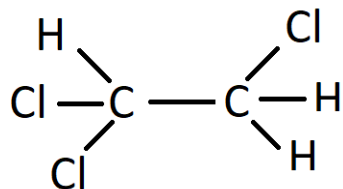
Vuotaessaan ympäristöön 1,2-dikloorietaani voi haihtua ilmaan tai imeytyä pohjaveteen. Ilmassa yhdiste säilyy kuukausia ja voi levitä laajoille alueille. Ihmiseen 1,2-dikloorietaani voi kulkeutua hengitysilman tai saastuneen ruoan tai veden mukana. Suurina määrinä yhdiste voi aiheuttaa terveyshaittoja tai syöpää. Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (2008, s. 677) luokittelee 1,2-dikloorietaanin helposti syttyväksi nesteeksi, jolla on vakavia terveysvaaroja. (ATSDR, 2021, 1,2-Dichloroethane)

1,2-dikloorietaanihöyry on raskaampaa kuin ilma. Kuumennettaessa 1,2-dikloorietaani hajoaa muodostaen myrkyllisiä sekä syövyttäviä höyryjä kuten kloorivetyä. Veden kanssa yhdiste on metalleja syövyttävää. 1,2-dikloorietaani muodostaa palo- ja räjähdysvaaran reagoidessaan muun muassa alkalimetallien, metallijauheiden sekä ammoniakkin kanssa. (International Labour Organization, ILO, n.d., 1,2-dikloorietaani)

### 2.1.2 1,1,2-trikloorietaani

1,1,2-trikloorietaani  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$  koostuu kahdesta hiiliatomista, joista toiseen on liittynyt kaksi klooriatomia ja yksi vetyatomi. Yhdisteen toiseen hiiliatomiin on liittynyt yksi klooriatomi ja kaksi vetyatomia. Kuva 2 havainnollistaa 1,1,2-trikloorietaania. ATSDR-sivuston (2021, 1,1,2-Trichloroethane) mukaan 1,1,2-trikloorietaani on veteen liukeneva sekä helposti haihtuva väritön neste. ATSDR-sivusto kertoo yhdisteellä olevan makea haju ja

yhdistettä voi syntyä luonnossa muiden yhdisteiden hajotessa. 1,1,2-trikloorietaania kerotaan voitavan käyttää liuottimena sekä muiden kemiallisten aineiden valmistuksessa.



**Kuva 2.** 1,1,2-trikloorietaanin rakennekaava.

1,1,2-trikloorietaania voi joutua elimistöön hengitysteitse saastuneesta maaperästä tai työskenneltäessä kyseistä yhdistettä sisältävien aineiden, kuten tiettyjen maalien tai puhdistusaineiden, kanssa. Muutoin on epätodennäköistä altistua 1,1,2-trikloorietaanille. 1,1,2-trikloorietaani haihtuu vedestä sekä maanpinnalta ja voi kulkeutua pitkiä matkoja ilmassa. Yhdisteen imeytyminen pohjaveteen on mahdollista. Euroopan parlamentin ja neuvoston asetuksen (2008, s. 677) mukaan 1,1,2-trikloorietaani aiheuttaa vakavaa terveysvaaraa ja sillä epäillään olevan syöpää aiheuttavia vaikutuksia. (ATSDR, 2021, 1,1,2-Trichloroethane)

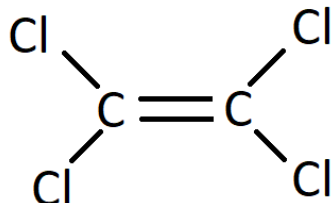
1,1,2-trikloorietaanihöyry on raskaampaa kuin ilma. Joutuessaan kuumalle pinnalle 1,1,2-trikloorietaani hajoaa muodostaen myrkyllisiä ja syövyttäviä kaasuja kuten kloorivetyä. Täten yhdistettä ei tulisi käyttää tulen eikä kuumien pintojen lähellä. 1,1,2-trikloorietaani reagoi muun muassa metallien kanssa aiheuttaen palo- ja räjähdysvaaran. (ILO, n.d., 1,1,2-trikloorietaani)

### 2.1.3 Tetrakloorieteeni

Tetrakloorieteenissä  $C_2Cl_4$  on hiiliatomien välillä kaksoissidos sekä molempiin hiiliatomeihin on liittynyt kaksi klooriatomia. Kuvassa 3 on esitetty tetrakloorieteeni. Tetrakloorieteeni on teollisesti valmistettu väritön neste, jota käytetään kuivapesussa, joissakin kuluttajatuotteissa, metalleilla rasvanpoistoon sekä muiden kemiallisten aineiden lähtö- materiaalina (ATSDR, 2021, Tetrachloroethylene). Ilmassa olevan 1 miljoonasosan (parts



per million, ppm) tetrakloorieteenipitoisuuden voi useimmat ihmiset havaita haistamalla (ASTDR, 2021, Tetrachloroethylene).



**Kuva 3.** Tetrakloorieteenin rakennekaava.

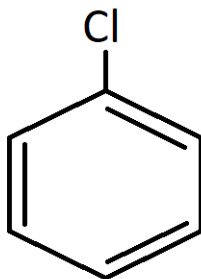
Valuessaan ympäristöön tetrakloorieteeni voi imeytyä pohjaveteen tai haihtua maasta tai vesistöistä ilmaan. Ilmassa tetrakloorieteeni hajoaa hitaasti ja voi kulkeutua pitkiä matkoja. Terveysvaikutukset altistumisesta tetrakloorieteenille riippuvat saadusta pitoisuudesta sekä altistusajasta. Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (2008, s. 679) sijoittaa tetrakloorieteenin aineisiin, joilla epäillään olevan syöpää aiheuttavia vaikutuksia sekä ovat ympäristölle vaarallisia. (ATSDR, 2021, Tetrachloroethylene)

Tetrakloorietaanihöyry on raskaampaa kuin ilma. Yhdistettä ei tule käyttää tulen tai kuumien pintojen lähellä, sillä joutuessaan kosketuksiin näiden kanssa tetrakloorietaani hajoaa muodostaen myrkyllisiä ja syövyttäviä höyryjä kuten kloorivetyä. Joutuessaan kosteisiin olosuhteisiin tetrakloorietaani hajoaa hitaasti muodostaen muun muassa suolahappoa (HCl). Palo- ja räjähdysvaaran vuoksi tetrakloorietaania ei saa päätyä kosketuksiin metallin, etenkin hienojakoisen metallin kanssa. (ILO, n.d., Tetrakloorietyleni)

#### 2.1.4 Klooribentseeni

Klooribentseenissä  $C_6H_5Cl$  bentseenirenkaan yhteen hiiliatomiin on liittynyt klooriatomi vetyatomin sijaan. Kuva 4 esittää klooribentseeniä. ATSDR-sivusto (2021, Chlorobenzene) kertoo klooribentseenin olevan väritön neste, jonka haju on mantelimainen. ATSDR-sivuston mukaan klooribentseeni on keinotekoinen tuote, joka haihtuu ilmaan helposti.

ATSDR-sivusto listaa klooribentseeniä käytettävän muun muassa auton osien rasvanpoistoon sekä muiden kemiallisten aineiden valmistuksessa.



**Kuva 4.** Klooribentseenin rakennekaava.

Klooribentseeniä on löydetty vain harmittomina pitoisuuksina luonnosta, joten yhdisteelle voi altistua vain klooribentseeniä käyttävissä tehtaissa tai niiden läheisyydessä (ATSDR, 2021, Chlorobenzene). Euroopan parlamentin ja neuvoston asetuksen (2008, s. 681) perusteella klooribentseeni on syttyvä neste, joka on ihmiselle terveysturvallinen sekä myrkyllinen vesistöille.

Klooribentseeni on syövyttävää kumille ja joillekin muovilaaduille. Tulen kanssa tai kuumilla pinnoilla klooribentseeni hajoaa muodostaen myrkyllisiä ja syövyttäviä höyryjä. Klooribentseeni aiheuttaa palo- ja räjähdysvaaran reagoidessaan hapettimien kanssa. (ILO, n.d., Klooribentseeni)

## 2.2 Orgaanisten klooriyhdisteiden aiheuttamat kontaminaatiot

Öljynjalostamoiden ajava voima on taloudellinen, missä käsiteltävän raakaöljyn ja käytettävissä olevien laitteiden avulla pyritään maksimoimaan markkinoilla kysytyjen tuotteiden valmistus. Raskaille polttoöljyille ei löydy yleistä määritelmää, mutta ne ovat peräisin erilaisista jalostusprosessin jäännöksistä. Näitä polttoöljyjä voidaan taten kutsua ”jäännöspolttoöljyiksi”. Eri laatuista raskaita polttoöljyjä voidaan sekoittaa jäännöspolttoöljystä ja alemman viskositeetin tisleestä. Jäännöspolttoöljyn ja tisleen sekoitus suhde riippuu käytettävien nesteiden ominaisuuksista. Raskaaseen polttoöljyyn

käytettyjen jäännösöljyjen ja tisleen fysikaalis-kemialliset ominaisuudet voivat suuresti vaihdella, joten samaan viskositeettiin sekoitetut raskaat polttoöljyt voivat koostua hyvinkin erilaisista aineista vaihtelevissa osuuksissa. Syntyviä raskaita polttoöljyjä voidaan käyttää muun muassa laivojen dieselmootoreissa. Korkeamman viskositeetin raskaat polttoöljyalaadut ovat halvempia ja laivat pyrkivät käyttämään moottorille sopivaa mahdollisimman korkean viskositeetin raskasta polttoöljyä. (Lewis, 2002)

Veritas Petroleum Services (VPS) julkaisi maaliskuussa 2022 tiedotteen, jossa he ilmoittivat saastuneesta HSFO-polttoaineesta Singaporessa ja polttoaineen haittavaikutuksista aluksiin (VPS, 2022). VPS löysi tutkimuksissaan polttoaineen saastumisen johtuvan klooripitoisista hiilivety -yhdisteistä. Myös International Council On Combustion Engines (CIMAC, 2022) toteaa Singaporen tapauksen tutkimuksista, että orgaanisten klooriyhdisteiden pitoisuuksien nousu korreloi laitteistojen rikkoutumisten kanssa.

CIMAC-yhdistyksen (2022) raportin mukaan yli 100 laivaa olivat kärsineet saastuneesta HSFO-polttoaineesta Singaporessa vuoden 2022 helmikuun ja maaliskuun välisenä aikana. CIMAC (2022) sekä Bee (2022) VPS-yrityksestä listaavat laivojen kärsineen muun muassa polttoainepumpun jumiutumisen sekä suodattimien tukkeutumisesta. Pahimmillaan ongelmia esiintyi sekä pää- että apumootoreissa (Bee, 2022; CIMAC, 2022). Lisäksi CIMAC (2022) kertoo ruiskutuslaitteiston kulumisesta ja Bee (2022) puolestaan sanoo polttoainepumpun kärsineen korroosiosta sekä polttoaineen liejuuntuneen.

Singaporessa saastunutta polttoainetta olivat toimittaneet Glencore sekä PetroChina. Glencoren hankkima polttoaine oli sisältänyt orgaanisia klooriyhdisteitä välillä 2000 ppm - 15 000 ppm. CIMAC-yhdistyksen (2022) raportin mukaan yksittäisten orgaanisten klooriyhdisteiden pitoisuus ylsi jopa 6000 mg/kg asti. Maritime and Port Authority of Singapore (MPA) huomioi, ettei meriliikennepolttoaine yleensä sisällä orgaanisia klooriyhdisteitä etenkin löydettyissä pitoisuuksissa. MPA pystyi tutkimuksissaan jäljittämään saastuneen polttoaineen olevan peräisin Yhdistyneestä arabiemiirikunnasta. Polttoaineen

saastumisen syyn selvittyä Glencore jatkoi polttoaineen toimittamista, minkä vuoksi MPA keskeytti heidän toimituslupansa kahdeksi kuukaudeksi. (MPA Singapore, 2022)

Suolahapon muodostuminen on mahdollista orgaanisista klooriyhdisteistä polttomootorissa. Vona ja muut patentoivat vuonna 1979 keksintönsä valmistaa suolahappoa dieselmootorin palotilassa nestemäisten orgaanisten klooriyhdisteiden sekä dieselpolttoaineen seoksella. Wu ja muut (2016) tutkivat laskennallisin menetelmin kaasumaisten matalan kiehumispisteen orgaanisten klooriyhdisteiden mahdollisuutta muodostaa hydrolyysissa vetykloridia. Wun ja muiden (2016) tutkimuksessa 400 kelvinin (127 °C) ja tätä korkeammassa lämpötiloissa tutkitut kaasumaiset orgaaniset klooriyhdisteet voivat muodostaa spontaanisti vetykloridi-kaasua. Wu ja muut (2016) toteavat vetykloridi-kaasun voivan muodostaa veden kanssa syövyttävää suolahappoa. He tutkivat muun muassa 1,2-dikloorietaania ja tetrakloorieteeniä, joiden kiehumispisteet ovat 83 °C ja 121 °C. Bureau Veritas -yrityksen (2022) mukaan orgaanisia hiilivetyjä sisältävien polttoaineiden viskositeetti on välillä 300 – 380 mm<sup>2</sup>/s, minkä vuoksi polttoaine lämmitetään separaattoria varten 98 °C lämpötilaan ja moottorin sisääntuloa varten 130 °C lämpötilaan. Raskaassa polttoöljyssä voi olla vettä, jonka määrää ISO 8217 -standardi (International Organization for Standardization, ISO 8217, 2017, taulukko 2) on rajoittanut maksimissaan 0,50 tilavuusprosenttiin. Committee on Emergency and Continuous Exposure Guidance Levels for Selected Submarine Contaminants ja muiden (2009, s. 46) mukaan vetykloridi liukenee hyvin veteen muodostaen suolahappoa. He myös kertovat, että vetykloridi sitoo kosteutta, minkä vuoksi ilmassa oleva vetykloridi muodostaa suolahapon aerosolin.

Bee (2022) VPS-yrityksestä sekä CIMAC (2022) toteavat, että Singaporen tapauksen meriliikennealuksissa polttoaineista löydettyt klooripitoiset orgaaniset yhdisteet voivat korkeassa paineessa ja lämpötilassa muodostaa suolahappoa polttoainepumpun leikkausvoimien kanssa. Bee ja CIMAC kertovat suolahapon aiheuttavan metallipintojen nopeaa korroosiota. CIMAC (2022) huomioi lisäksi, että klooripitoiset orgaaniset yhdisteet ovat hyviä liuottimia. CIMAC-yhdistyksen mukaan orgaaniset klooriyhdisteet voivat liuottaa likaa polttoainejärjestelmästä ja kuljettaa sen suodattimiin tukkien ne.

CIMAC-yhdistyksen raportista selviää, että insinöörien suorittamien tutkimusten mukaan erään aluksen ongelmat voitiin jäljittää polttoaineesta johtuvaan kemialliseen ja korrosoivaan vaikutukseen.

CIMAC (2022) kertoo klooripitoisten orgaanisten yhdisteiden mahdollisesti aiheuttaneen laivaliikennepolttoaineen kontaminoitumista aikaisempina vuosina. CIMAC-yhdistyksen mukaan Fujairahissa vuonna 2004 tankanneet useat laivat ja Singaporessa 2022 tankanneet alukset kokivat samanlaisia ongelmia. Fujairahin tapauksessa tunnistetuista ainesosista keskeisimmät olivat 1,2-dikloorietaani sekä 1,1,2-trikloorietaani (Bureau Veritas, 2022).

NACE International -yhdistyksen (2005) (aiemmin National Association of Corrosion Engineers) tekemän raportin mukaan suolahappo on aiheuttanut korroosio-ongelmia raakaöljyn jalostuksessa ja orgaanisten klooriyhdisteiden osuus suolahapon muodostuksessa on mahdollinen. NACE International -yhdistyksen mukaan raakaöljyssä on orgaanisia klooriyhdisteitä lisättynä öljyn jalostuksessa käytettävien lisäaineiden myötä, kuten kemiallisessa puhdistuksessa käytettävien liuottimien jäljiltä. Yhdistyksen raportissa kerrotaan, että orgaanisia liuottimia on aiemmin hyödynnetty muun muassa parafiinin sekä vahan liuottamiseen ja kielloista huolimatta väärinkäyttöä on esiintynyt. Väittelyä myöskin käydään siitä, voiko raakaöljyssä olla orgaanisia klooriyhdisteitä luonnostaan. (NACE International, 2005)

Mitran ja muiden (2022) mukaan orgaanisista klooriyhdisteistä aiheutuu raakaöljyn puhdistuslaitteistolle vakavia uhkia ja kyseisten yhdisteiden puhdistus raakaöljystä on vaikeaa sekä kallista. Tämän vuoksi tällaista raakaöljyä ei mielellään käytetä sen edullisesta hinnasta huolimatta. Mitra ja muut kertovat, että taloudellisista syistä jalostamot saattavat sekoittaa orgaanisista klooriyhdisteistä saastunutta raakaöljyä puhtaan raakaöljyn kanssa ennen öljyn käsittelyä. (Mitra ja muut, 2022)

### 2.3 Orgaanisten klooriyhdisteiden tunnistaminen

Singaporen saastunut HSFO-polttoaine sisälsi klooripitoisia hiilivety -yhdisteitä, mutta polttoaine oli jakelun yhteydessä täyttänyt ISO 8217 -standardin (VPS, 2022). ISO 8217 -standardi (2017) käsittelee meriliikennepolttoaineille asetettuja vaatimuksia, jotka on asetettu meriliikennepolttoaineiden toimittajille. ISO 8217 -standardissa todetaan, ettei polttoaineen käytön tulisi olla haitallista miehistölle eikä laivan koneistoille (ISO 8217, 2017, kpl. 5.2). Standardi ei kuitenkaan aseta ehtoja millaisella menetelmällä polttoaine tulee testata (CIMAC, 2022, s. 5).

CIMAC (2022) kertoo raportissaan, että laivaliikennepolttoaineen eri ainesosien määrittämiseen käytetään usein kaasukromatografia-massaspektrometri (Gas Chromatography – Mass Spectrometry, GC-MS) -analyysia. American Society for Testing and Materials (ASTM) -järjestön laatima standardisoitu testimenetelmä ASTM D7845 käsittelee GC-MS-analyysia laivaliikennepolttoaineille. CIMAC huomauttaa, etteivät orgaaniset klooriyhdisteet kuulu ASTM D7845 -testimenetelmässä havaittaviin yhdisteisiin testin perusmuodossa. (CIMAC, 2022)

CIMAC (2022) toteaa raportissaan, että polttoaineen toimittajan tulee täyttää ISO 8217 -standardi kokonaisuudessaan. Täten polttoaineen toimittajan tulisi huomioida, ettei polttoaine sisällä alukselle haitallisia aineita. Jos alus todistettavasti kärsii toimitetusta polttoaineesta, on oletettavaa, ettei polttoaine ole täyttänyt vaadittua ISO 8217 -standardia. (CIMAC, 2022)

CIMAC-yhdistyksen (2022) raportoidessa tuloksistaan Singaporen saastuneesta HSFO-polttoaineesta, ainoa täsmällinen kokonaismäärällisesti orgaanisia klooriyhdisteitä havaitseva testimenetelmä oli EN 14077 (eurooppalainen standardi, EN). CIMAC ehdottaa, että EN 14077 -menetelmää käyttäen orgaanisten klooriyhdisteiden kokonaismäärä saisi olla enintään 50 mg/kg. (CIMAC, 2022)

Rezaee ja muut (2023) tarkastelivat orgaanisia klooriyhdisteitä sisältävien polttoaineiden aiheuttamia ongelmia laivojen moottoreissa sekä näiden polttoaineiden ominaisuuksia. Tutkijat tulivat tulokseen, että orgaanisten klooriyhdisteiden pitoisuus meriliikennepolttoaineessa tulisi olla enintään 40 mg/l ja alhaisemman viskositeetin polttoaineessa alle 40 ppm. Lisäksi tutkijat suosittelevat Viswa Lab -yrityksen puolesta orgaanisten klooriyhdisteiden määrittämistä polttoaineesta GC-MS analyysillä. (Rezaee ja muut, 2023)

Mitra ja muut (2022) kertovat artikkelissaan ASTM-järjestön testimenetelmiä orgaanisten klooriyhdisteiden määrittämiseen raakaöljystä. He esittelevät seuraavat testimenetelmät: potentiometrinen titraus ASTM D4929A, poltto ja mikrokulometrinen titraus ASTM D4929B, analyysi mikrokulometrilla ASTM D5808 sekä röntgenfluoresenssi ASTM D7536. Seuraavaksi esitetään tarkemmin CIMAC-yhdistyksen (2022) raportissa esitetyt orgaanisten klooriyhdisteiden määrittämenetelmät meriliikennepolttoaineesta.

### **2.3.1 Standardisoidut orgaanisten klooriyhdisteiden määrittämenetelmät meriliikennepolttoaineessa**

ASTM-järjestön standardisoidulla testimenetelmällä ASTM D7845 – 20 ”Standard Test Method for Determination of Chemical Species in Marine Fuel Oil by Multidimensional Gas Chromatography/Mass Spectrometry” voidaan mitata määrällisesti polttoaineessa olevia aineita. Saatuja tuloksia verrataan ASTM-järjestön laatimaan kemiallisten yhdisteiden listaan. ASTM D7845 -testimenetelmää voidaan käyttää myös muiden kuin ennalta määrättyjen aineiden määrittämiseen, mutta tämä tulee huomioida kohdistettaessa laitteen asetuksia (kpl 1.1). (ASTM, D7845, 2020)

GC-MS-analyysissä näyte menee aluksi kaasukromatografiin, joka erottelee näytteen eri yhdisteet. Tutkittava näyte syötetään laitteeseen, jossa näyte höyrystyy. Höyrystyneen näytteen eri yhdisteet kulkeutuvat eri nopeuksilla laitteen läpi törmäten lopulta detektoriin. Näytteen eri yhdisteet erotellaan toisistaan niiden kulkunopeuksien avulla. Kaasukromatografilla erotellut yhdisteet ohjataan suoraan massaspektrometriin. Yhdisteet ionisoidaan ja kiihdytetään kulkemaan laitteen läpi. Laitteen sähkö- ja magneettikenttä

vaikuttavat eri ionien kulkuun, joten eri ionit erottuvat ennen detektorille saapumista. Detektorin saamia tuloksia voidaan verrata kirjastossa oleviin vertailutuloksiin ja näin tunnistaa näytteessä olleet yhdisteet. (Jaarinen & Niiranen, 2005, kpl 13, 15, 19, 21)

Polttoaineen pieniä orgaanisia halogeenipitoisuuksia voidaan määrittää eurooppalaisella standardilla EN 14077 ”Öljytuotteet. Orgaanisen halogeenipitoisuuden määrittäminen hapettavalla mikrokulometrisellä menetelmällä”. EN 14077 -menetelmällä voidaan selvittää määrällisesti orgaanisen kloorin (Cl), bromin (Br) sekä jodin (I) pitoisuudet. (Suomen Standardisoimisliitto SFS ry, SFS-EN 14077, 2004)

Ennen hapettavaa mikrokulometri -analyysia näytteestä puhdistetaan epäorgaaniset halogeeniyhdisteet, jotta niiden pitoisuudet eivät sekoitu orgaanisten halogeenipitoisuuksien kanssa. Tämän jälkeen näyte höyrystetään kokonaan ja ohjataan alueelle, jossa on happea. Happi ja kaasumainen näyte sekoittuvat ja palavat. Palamistuotteista erotellaan vesi, jonka jälkeen loput tuotteet titrataan. Titrauksessa hopeaionit reagoivat halogeeni-ionien kanssa muodostaen molekyylin. Reagoineet hopeat hapetetaan takaisin ioneiksi, johon tarvittava sähkövirta kuvaa halogeeni-ionien määrää. Käytetyn sähkövirran avulla näytteen halogeenipitoisuus voidaan laskea. (SFS-EN 14077, 2004)

Standardissa EN 14077 huomautetaan, että käyttämällä ISO 15597 -standardia voidaan myös mitata tuotteen kokonaismäärällinen halogeenipitoisuus (SFS-EN 14077, 2004). Standardilla ISO 15597 ”Petroleum and related products – Determination of chlorine and bromine content – Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry” voidaan selvittää muun muassa öljyjen ja öljytuotteiden lisäaineiden kloori- ja bromipitoisuuksia (ISO 15597, 2001).

Aallonpituusdispersiivisessä röntgenfluoresenssi -menetelmässä analysoitavaa näytettä säteilytetään röntgensäteilyllä, jonka energia pystyy irrottamaan elektronin alkuaineen sisimmäiseltä kuorelta. Atomi yrittää täyttää puuttuvan elektronin paikan, jolloin ulomalla kuorella sijaitseva elektroni siirtyy sisimmäiselle kuorelle ja samalla syntyy säteilyä.



Syntyvän säteilyn aallonpituus on jokaiselle alkuaineelle ominainen ja tunnistettava. Tutkittavasta näytteestä lähtevä säteily yhdensuuntaistetaan ja ohjataan analyysikiteeseen, joka jakaa säteilyn eri aallonpituuksiin. Tämän jälkeen säteily ohjataan detektoriin, joka muuttaa tulevan säteilyn sähköpulsseiksi ja laskee ne. Näytteestä tulevan säteilyn intensiteetti kuvaa yhdisteen pitoisuutta. (Jaarinen & Niiranen, 2005, kpl 14; Laine-Ylijoki ja muut, 2003, kpl 4)

### 3 Korroosio

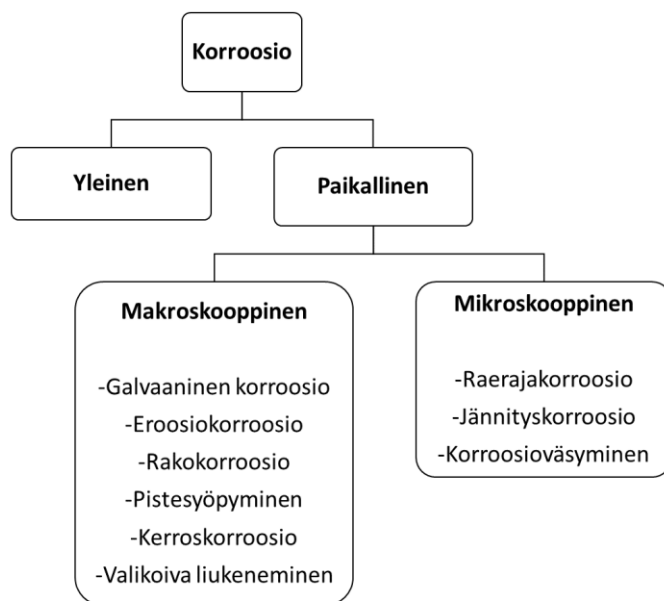
Korroosio on materiaalin ja ympäristön välinen kemiallinen tai sähkökemiallinen reaktio, jonka seurauksena materiaali ja sen ominaisuudet huonontuvat. Yleensä korroosiota terminä käytetään puhuttaessa metallin ominaisuuksien huonontumisesta. Korroosioon vaikuttavat käytetty materiaali sekä altistusympäristö yhdessä. Eri materiaalit reagoivat eri tavoin erilaisissa ympäristöissä. (Davis, 2000)

Kemiallista korroosiota tapahtuu, kun metalli ja ympäristö reagoivat suoraan keskenään ilman sähkövarausten liikettä. Kemiallisen korroosion seurauksena metallin pinnalle ei synny korroosiotuotetta. Sähkökemiallisessa korroosiossa aina sähkövaraukset liikkuvat. Anodinen reaktio on metallin liukenemisreaktio, jossa elektroneja vapautuu. Anodinen reaktio on siis hapettumisreaktio. Katodisessa reaktiossa eli pelkistysreaktiossa elektroneja sitoutuu. (Siitonen, 1988a, s. 25 – 28)

#### 3.1 Korroosion muodot

Korroosio voidaan luokitella korroosioluonteen, korroosiomekanismin tai syöpmisen ulkonäön mukaan. Korroosioluonne kertoo, tapahtuuko reaktio kosteissa olosuhteissa vai kuivassa, kuumen kaasun kanssa. Korroosiomekanismi voidaan jakaa kemiallisiin ja sähkökemiallisiin reaktioihin. Korroosio syöpmisen ulkonäön mukaan voidaan edelleen jakaa osiin eri esiintymismuotoihin. Käytännössä voi olla vaikeaa sijoittaa korroosiota vain yhteen esiintymismuotoon. (Davis, 2000)

Korroosion esiintymismuodot voidaan jakaa yleiseen ja paikalliseen syöpmiseen. Paikallinen syöpyminen voi olla makroskooppista tai mikroskooppista. Makroskooppinen korroosio vaikuttaa laajalla alueella ja on havaittavissa ilman apuvälineitä. Mikroskooppisessa korroosiossa metallia liukenee vähän. Tässä korroosiotyyllissä metallin vaurio voi syntyä ennen visuaalisesti havaittavaa jälkeä. Kuva 5 havainnollistaa korroosion esiintymismuotojen jakoa. (Davis, 2000)



**Kuva 5.** Paikallisen korroosion makroskooppinen muoto verrattuna mikroskooppiseen muotoon (Davis, 2000).

Monet korroosimuotojen nimet kuvaavat hyvin korroosion aiheuttajaa. Polttoainejärjestelmän kannalta joitakin merkittäviä korroosimuotoja on esitelty tarkemmin.

### 3.1.1 Yleinen ja paikallinen korroosio

Yleisessä korroosiossa altistuneen kappaleen koko pinta syöpyy, minkä seurauksena kappale pienenee. Pyöreiden esineiden, kuten tankojen, halkaisija pienenee, sillä yleinen korroosio syövyttää esinettä säteen suunnassa sisäänpäin. Yleinen korroosio aiheuttaa kappaleen pinnan karhentumista ja korroosiotuotteen muodostumista. Yleinen korroosio on sähkökemiallisen reaktion aiheuttamaa. (NACE International, 2014, kpl 5.2)

Paikallisessa korroosiossa altistuneen kappaleen pinnalla on erillisiä syöpyneitä paikkoja, joiden ympärillä on täysin tai vähäisesti syöpyneitä alueita. (NACE International, 2014, kpl 5.3)

### 3.1.2 Pistesyöpyminen

Pistesyöpymisessä metallikappaleen pinnalle syntyy pieniä koloja, jotka harvoin ylettyvät paksujen rakenteiden läpi. Ohutseinäisissä kappaleissa, kuten putkissa, pistesyöpyminen voi ulottua koko seinämän matkan ja näin aiheuttaa putkessa vuotoja. Pistesyöpyminen voi alkaa esimerkiksi kappaleen pinnalla olevasta karheudesta tai rakennevirheestä. Pistesyöpymistä saa aikaan myös liuoksessa olevat herkästi reagoivat anionit, esimerkiksi kloori-ioni  $\text{Cl}^-$ . Metalleilla, joilla on korroosiolta suojaava passiivikerros tai perusmetallin pinnalla suojaava jalompi metallikerros, esiintyy pistesyöpymistä. Esimerkiksi merivedessä oleva ruostumaton teräs pistesyöpyy. (Siitonen, 1988b, s. 103 – 107)

### 3.1.3 Galvaaninen korroosio

Galvaanisessa korroosiossa kaksi erilaista metallia ovat elektrolyytin välityksellä sähköisessä yhteydessä toistensa kanssa. Metallien jännitesarjan mukaisesta epäjalommasta metallista muodostuu anodinen ja tämä metalli syöpyy. Metalliparin jalompi metalli toimii katodina ja tämän metallin syöpyminen voi melkein kokonaan loppua. Jotkin metallit, kuten teräs ja kupari, voivat muodostaa grafiitin kanssa galvaanisen korroosioparin, vaikka grafiitti ei olekaan metalli. Galvaanisen korroosion nopeuteen vaikuttaa metallien välinen ero jännitesarjassa: mitä suurempi ero, sitä todennäköisemmin reaktio tapahtuu. Toinen vaikuttava tekijä on metalliparin pinta-alojen kokoero. Anodin pinta-alan ollessa pienempi, korroosio nopeutuu. Viimeisenä vaikuttavana tekijänä on elektrolyytin ominaisuudet, kuten johtavuus. Korroosion estossa voidaan käyttää hyväksi galvaanisen korroosioparin muodostumista. Tällöin suojeltavan jalomman metallin päälle pinnoitetaan tai kytketään epäjalompi metalli. (Siitonen, 1988b, s. 109 – 110)

### 3.1.4 Eroosikorroosio ja kavitaatiokorroosio

Eroosikorroosiossa nesteen liikenopeus on riittävä vapauttamaan metallin pinnasta korroosiotuotekerroksia, jotka suojaavat metallia korroosiolta. Eroosikorroosio johtuu yleensä virtauksessa olevista epäjatkuvuuskohdista, joiden seurauksena virtaan syntyy pyörre ja kriittinen nopeus ylittyy. Epäjatkuvuuskohtia voi olla esimerkiksi

putkistovirtauksessa mutkat ja haarat. Kriittiseen virtausnopeuteen vaikuttavat käytetty materiaali sekä ympäristö. (Siitonen, 1988b, s. 110 – 113)

Partikkelieroosio aiheutuu, kun kiinteät partikkelit liikkuvat virtauksessa vaurioittaen metallin suojakerrosta. Partikkelieroosiota voi esiintyä partikkelien nopeuden ollessa kriittistä nopeutta hitaampaa. Nopeuden ollessa kovaa partikkelit kuluttavat mekaanisesti metallin pintaa. (Siitonen, 1988b, s. 110 – 113)

Kavitaatiokorroosiossa nestevirtauksen kaasukuplat luhistuvat muodostaen kovia paineaaltoja. Syntyneet paineaallot voivat vaurioittaa metallin pinnalla olevia suojaavia kerroksia. Kavitaatioeroosiossa kova paineisku pystyy mekaanisesti hajottamaan metallin pinnan. Kaasukuplan luhistumisesta aiheutuva paineisku voi olla tuhansia megapascalita. Kavitaatiokorroosiota voi syntyä muun muassa laivojen potkureissa sekä putkistoissa. (Siitonen, 1988b, s. 110 – 113)

### **3.1.5 Valikoiva liukeneminen**

Kun metalliseoksesta liukenee jokin seosaine nopeammin kuin muut aineet, puhutaan valikoivasta liukenemisestä. Eräs valikoivan liukenemisen muoto on sinkkikato, jota tapahtuu messingissä. (Siitonen, 1988b, s. 117)

## **3.2 Korroosionopeuteen vaikuttavia tekijöitä**

Metallin hapettuessa metalli reagoi ilmassa olevan hapen kanssa, jolloin metallin pinnalle muodostuu oksidikerros ja metalli korrosoituu. Syntynyt kerros hidastaa metallia ja happea reagoimasta, joten korroosio hidastuu. Metallin tai hapen kyky siirtyä oksidikerroksen läpi vaikuttaa korroosionopeuteen. Korroosiota voidaan hallita ympäristöön sopivilla materiaalivalinnoilla, metallin pinnoituksella, korroosiota hidastavilla inhibiittoreilla, korroosion sähkövirtaan vaikuttavalla katodisella suojauksella sekä järkevällä suunnittelulla (Davis, 2000). (Skrifvars & Hupa, 1988, s. 127)

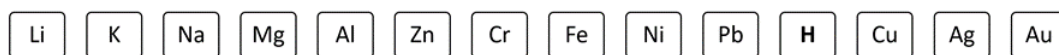
Käyttöympäristö vaikuttaa materiaalin korroosiokestävyyteen. Materiaalin syöpmiseen vaikuttavia ympäristön ominaisuuksia ovat muun muassa ympäristön pääainesosa, epäpuhtaudet ja niiden määrä, lämpötila, pH, paine sekä ympäristön liikkeen nopeus. (NACE International, 2014, kpl 7.1.1.1)

Dieselmoottorin polttoainejärjestelmän materiaalit on valittu osien ja dieselin hyvän yhteensopivuuden perusteella. Korroosio voi vaikuttaa osien elinikään. Yleisimpiä polttoainejärjestelmän metalleja ovat teräs, ruostumatonta teräs, alumiini ja alumiiniseokset sekä kupari ja kuparipohjaiset seokset. Terästä voidaan käyttää esimerkiksi polttoainesäiliössä ja suuttimissa; ruostumatonta terästä ruiskutusventtiileissä; alumiinia polttoainesuodattimissa; alumiini- ja kuparipohjaisia seoksia polttoainepumpussa ja kuparia tiivisteissä. Lisäksi polttoainejärjestelmässä voidaan käyttää muita materiaaleja kuten hartsikyllästettyä paperia polttoainesuodattimissa sekä kumia tai muovia polttoaineputkissa. (Chandran ja muut, 2016)

### **3.2.1 Metallien jännitesarja**

Metallit voidaan järjestää hapettumiskykynsä mukaan järjestykseen metallien jännitesarjaan. Metallien jännitesarjassa herkimmin hapettava on vasemmalla ja hapettumiskyky pienenee oikealle luettaessa. Jännitesarjan avulla voidaan arvioida kahden metallin välinen mahdollinen hapettumis-pelkistysreaktio. (Lehtinen & Turpeenoja, 2006, s. 20)

Metallien jännitesarjaan on sijoitettu epämetalli vety (H), jonka vasemmalla puolella olevia metalleja kutsutaan epäjaloiksi. Vedyn oikealla puolella olevat metallit ovat jaloja metalleja. Happoliuoksissa epäjalot metallit hapettuvat ja vapauttavat samalla vetyä. Alla olevassa kuvassa 6 on esitetty lyhennetty metallien jännitesarja MAOL-taulukkokirjasta. Kuvan 6 jännitesarjan metallit ovat litium (Li), kalium (K), natrium (Na), magnesium (Mg), alumiini (Al), sinkki (Zn), kromi (Cr), rauta (Fe), nikkeli (Ni), lyijy (Pb), kupari (Cu), hopea (Ag) ja kulta (Au). (Lehtinen & Turpeenoja, 2006, s. 20)



**Kuva 6.** Osa metallien jännitesarjaa (mukaillen Haavisto ja muut, 2005).

Metallien sähköinen potentiaali on riippuvainen ympäristöstä. Täten eri ympäristöissä metallin sähköinen potentiaali voi olla eri, mikä vaikuttaa kyseisen metallin paikkaan jännitesarjassa. (NACE International, 2014, kpl 2.5.3)

### 3.2.2 Metallijäämät

Fazal ja muut (2012) tutkivat kupariin, messinkiin, alumiiniin ja valurautaan muodostuvia korroosiotuotteita, kun metallit altistettiin dieselille sekä palmubiodieselille huoneenlämpötilassa. Tutkijat huomasivat biodieselin aiheuttavan jokaisen metallin pinnalle suuremman kulumisen kuin diesel. Biodieselin altistuksen jälkeen tutkijat pystyivät järjestämään metallit kulumisen perusteella seuraavaan järjestykseen: kupari > messinki > alumiini > valurauta. Kuparin havaittiin myös aiheuttavan enemmän biodieselin ominaisuuksien muutoksia. (Fazal ja muut, 2012)

Metallien korroosiokestävyyttä on tutkittu erilaisissa dieselin ja biodieselin polttoaineseoksissa. Kugelmeier ja muut (2021) tutkivat kasviöljystä ja eläinrasvasta valmistetun biodieselin ja dieselin polttoaineseosten vaikutusta hiiliteräkseen, ruostumattomaan teräkseen, alumiiniin ja kupariin. Tutkimuksessaan he upottivat metallinäytteet kokonaan sekä osittain tutkittaviin polttoaineseoksiin. Lisäksi he tutkivat metallien korroosiota, kun metallit altistettiin polttoaineseosten kaasufaasille. Testin aikana lämpötila oli 50 °C. Kugelmeier ja muut havaitsivat, että tutkituilla polttoaineseoksilla ei ollut merkittävää vaikutusta hiiliteräkseen, ruostumattomaan teräkseen eikä alumiiniin. Kupari puolestaan kärsi korroosiovaurioista sekä massahäviöstä. (Kugelmeier ja muut, 2021)

Metallijäämillä polttoaineessa voi olla vakavia seurauksia moottorin toiminnalle. Park (2002) selvitti hävittäjälentokoneen moottorivikaa. Moottorivikaan johti polttoainepumppuun muodostunut hankautuminen sekä metallilastujen aiheuttama

polttoainejärjestelmän suodattimien osittainen tukkiutuminen. Näiden seurauksena polttoaineen syöttö häiriintyi. Moottorin osien visuaalisen tutkimuksen perusteella todettiin metallihiukkasten aiheuttaneen pumpun juoksupyörän ja sen kannen naarmuuntumista ja metallipartikkeleiden irtoamista. Suodattimet osittain tukkineet metallilastut analysoitiin ja niiden pohjamateriaali tunnistettiin olevan peräisin juoksupyörästä ja sen kannesta. Metallilastujen pintamateriaali oli peräisin polttoaineputkistosta, joka oli kärsinyt eroosikorroosiosta. (Park, 2002)

### 3.2.3 Suolahappo

Suolahappoa saadaan, kun kloorivetyä liuotetaan veteen. Vaikka suolahapolla on tärkeä rooli monelle teollisuusalalle, se on kuitenkin korroosion näkökulmasta yksi vaikeimmista hapoista voimakkaan pelkistävän ominaisuutensa vuoksi. Korroosioaurioita voi syntyä laimeastakin suolahaposta. Useimmat metallit reagoivat suolahapon kanssa ja reaktiotuotteena muodostuu vetykaasua. Kloorivetykaasu puolestaan ei reagoi useimpien metallien kanssa. Lämpötilan noustessa kloorivetykaasun vaikutus esimerkiksi hiiliteräksen altistumiseen jännityskorroosiolle kasvaa. (Nikula, 1988, kpl 9.7.4)

Suolahapon muodostuksessa käytettävistä lähtöaineista riippuu, sisältääkö suolahappo epäpuhtauksia. Epäpuhtaudet suolahapossa voivat vaikuttaa vahvistaen suolahapon korrosoivaa ominaisuutta. Esimerkiksi bromidit suolahapossa ovat useille metalleille ja metalliseoksille vaaraksi. Klooribentseeni puolestaan vaikuttaa kumitusten kestävyYTEEN. (Nikula, 1988, kpl 9.7.4)

Erilaisilla materiaaleilla on erilainen sietokyky suolahapolle. Rauta ei kestä alhaisia pH-arvoja, kun taas piirauta kestä suolahappoa lämpötilan ollessa maltillinen (Henrikson & Hinttala, 1988, kpl 10.1). Hiiliteräkset eivät kelpaa materiaaliksi käsiteltäessä suolahappoa. Hiiliteräksiä voidaan kemiallisesti puhdistaa 10-prosenttisellä suolahapolla, jos lämpötila on alle 150 °C ja puhdistuksessa käytetään korroosiota vähentävää inhibiittoria. Ruostumattomat teräkset ja niiden seokset kestäväT huonosti suolahappoa. Ruostumaton teräs ei seoksesta riippuen kestä lainkaan suolahappoa tai vain laimeana



5-prosenttisena liuksena. Kuparilla ja sen seoksilla ei ole hyvä suolahapon kestävyys (Kyröläinen, 1988, kpl 10.3). Alumiinia ei suositella käytettäväksi suolahapon kanssa (Puska, 1988, kpl 10.8). Alumiinin korroosioon suolahapossa vaikuttavat lämpötila sekä suolahapon väkevyys (Puska, 1988, kpl 10.8). Erilaiset kumit kestävät eri tavoin suolahappoa. Kumin kestävyys suolahapolle on riippuvaista käytetystä kumilaadusta, lämpötilasta, suolahapon vahvuudesta sekä suolahapossa esiintyvistä epäpuhtauksista. (Nikula, 1988, kpl 9.7.4.4)

### **3.3 Korroosion tutkimusmenetelmiä**

Monet toimialat seuraavat monimutkaisten järjestelmiensä kuntoa paikan päällä tehtävillä tarkasteluilla sekä seurannalla. NACE International määrittelee tarkastelun tarkoitettavan järjestelmän kunnan määrittämistä tietyllä ajanhetkellä. Tällöin selvitetään täyttääkö laitteet ja rakenteet alkuperäisen suunnittelun mukaiset turvallisuusrajat. Seurannan NACE International määrittelee olevan säännöllinen tai jatkuva työkalu, jolla arvioidaan korroosion tilaa. Seurannan avulla voidaan huomioida korroosioympäristön mahdolliset muutokset sekä korroosiontorjunnan tehokkuus. (NACE International, 2014, kpl 8)

Materiaalien ja prosessien kehittyessä tarvitaan uutta tietoa korroosionkestävyydestä. Vaikka luotettavimmat tulokset saadaan materiaalien käytännön testauksella, se on usein kallista sekä aikaa vievää. Tällöin voidaan hyödyntää laboratoriomittakaavan tutkimuksia korroosiokestävyydestä. Laboratoriossa ei voida huomioida korroosion kannalta kaikkia käytännön tilanteita, kuten laitteen rakenteen geometriasta aiheutuvia vaikutuksia. Tällaiset olosuhteet tulisi varmistaa käytäntöä vastaavassa pienemmässä mittakaavassa. Tämän lisäksi laboratoriossa voidaan testata korroosiomekanismeja. Näiden tunteminen auttaa kehittämään parempia materiaaleja sekä tapoja materiaalien suojaamiseen. (Siitonen, 1988c, s. 842 – 843)

Siitosen (1988c) mukaan korroosiokestävyykokeet ovat yleensä painohäviökokeita, jolloin tutkittavan kappaleen painoa seurataan tietyssä ajanjaksossa. Koetta tehdessä

kappaleen koostumus ja rakenne tulee olla tiedossa sekä korroosioympäristön tulee olla riittävä. Lisäksi mahdollisten muutosten takia voidaan elektrolyytti vaihtaa kokeen aikana. Kokeen suorittamiseen kuuluu tärkeänä osana tutkittavan kappaleen visuaalinen arviointi. (Siitonen, 1988c, s. 843 – 845)

Painohäviökokeessa tutkitaan aineen tasaista syöpmistä. Eri korroosionmuotojen vaikutusta materiaaleihin voidaan testata erilaisilla koejärjestelyillä. Muun muassa rakokorroosiota voidaan tutkia muodostamalla keinotekoisesti tutkittavan kappaleen pintaan rako esimerkiksi aluslevyn avulla. Näyte–elektrolyytti-järjestelylle määritetyn polarisaatiokäyrän avulla voidaan myös tutkia paikallisia korroosionmuotoja sekä muun muassa materiaalin korroosioikäytymistä. (Siitonen, 1988c, s. 845 – 857)

Polttoaineiden aiheuttamaa korroosiota on tutkittu erilaisilla tavoilla laboratoriossa. Kugelmeier ja muut (2021) tutkivat korroosiota pienien metalliliuskojen avulla upottamalla ne täysin sekä osittain polttoaineseokseen. He myös altistivat metallinäytteet polttoaineen kaasufaasille. Bruun (2022) puolestaan sijoitti teräs- ja kuparilankaa näyteputkiin, joissa oli bioöljyä. Bruunin kokeen aikana näyteputket sijoitettiin laitteeseen, joka pyörittä putkia tasaisella nopeudella. Korroosiokeissa altistusajat sekä käytetyt lämpötilat vaihtelevat tutkimuksista riippuen. (Bruun, 2021; Fazal ja muut, 2012; Kugelmeier ja muut, 2021)

Eräs polttoaineisiin liittyvä korroosionmuoto on mikrobiologisesti vaikuttava korrosio (Microbiologically Influenced Corrosion, MIC). Biodieselit ovat perinteisiä hiilivetypolttoaineita herkempiä mikrobiselle heikentymiselle. Lee ja muut (2010) tutkivat MIC-korroosiota perinteisten dieselpolttoaineiden, biodieselin sekä biodiesel-dieselpolttoaineseoksilla. He altistivat metallinäytteitä vesi-polttoaineseoksen rajapinnalle. Tutkijat analysoivat polttoaineita ja metallinäytteitä muun muassa visuaalisesti sekä mikro-organismien tunnistamiseen he käyttivät denaturoituvaa gradienttigelielektroforeesia (Denaturing Gradient Gel Electrophoresis, DGGE). (Lee ja muut, 2010)

Korroosion analysoimiseen voidaan käyttää eri menetelmiä. Metalleille voidaan määrittää korroosionopeus polttoaineessa metallin pinta-alan ja tiheyden, polttoaineelle altistusajan sekä kokeen aikaisen massahäviön avulla. Korroosiokokeen aikana metallikappaleiden pintaan syntyneitä kulumia voidaan tutkia ottamalla pinnasta mikrokuvia esimerkiksi pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (Scanning Electron Microscopy, SEM). Fazal ja muut (2012) tutkivat lisäksi muodostuneiden korroosiotuotteiden koostumusta röntgen-diffraktiolla (X-ray Diffraction, XRD). (Fazal ja muut, 2012; Kugelmeier ja muut, 2021)

Korroosiota voidaan myös tutkia polttoaineessa kokeen aikana tapahtuneista muutoksista. Sirviö (2018) tutki metallien liukenemistä polttoaineeseen metallipitoisuuksien muutoksina polttoaineessa ICP-OES-spektrometrilla (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy, induktiivisesti kytketty plasma – optinen emissio -spektroskopia). Myös polttoaineiden fysikaalis-kemiallisten ominaisuuksien muutoksia voidaan seurata korroosiotutkimuksissa. Fazal ja muut (2012) tutkivat metallien vaikutuksia polttoaineiden tiheyden, kinemaattisen viskositeetin, happoluvun sekä polttoaineen värin muutoksiin. Chandran ja muut (2023) tutkivat tiheyden, viskositeetin ja happoluvun muutosten lisäksi polttoaineiden vesipitoisuuden vaihtelua. He ottivat myös optisia mikrokuvia emulgoidusta dieselistä ja mittasivat emulgoidun dieselin keskimääräisen pisarakoon sekä dispersiteetti-indeksin. Polydispersiteetti on jakauman hajanaisuuden aste (Nobbmann, 2017), mitä Chandran ja muut (2023) lienevät yrittäneen kuvata dispersiteetti-indeksillä.

On myös mahdollista, että muiden tutkimusten yhteydessä tarkastellaan mahdollista korroosiota. Sirviö (2018) tutki biodieselin varastointia erilaisissa astioissa ja tarkasteli polttoaineen esteripitoisuuden, viskositeetin, happoluvun sekä hapettumisenkeston muutosten lisäksi astioiden mahdollista korroosiota.

## 4 Aineisto ja menetelmät

Työn kokeellinen osa koostuu kahdesta eri korroosiotutkimuksesta: kuparin aiheuttamasta kontaminaatiosta diesel-biodieselpolttoaineseokselle sekä suolahapon aiheuttamasta polttoainekontaminaatiosta dieselpolttoaineelle. Molemmissa kokeellisissa töissä käytetyt aineistot ja menetelmät ovat osittain samat.

Kaikkia kappaleessa 3.3 esiteltyjä korroosion tutkimusmenetelmiä ei ollut mahdollista toteuttaa laboratoriossa löytyvillä välineillä. Täten työssä on tutkittu korroosiota soveltuvin osin alla kuvatuin tavoin.

### 4.1 Aineisto

Kokeellisissa töissä käytetty fossiilinen diesel (Light Fuel Oil, kevyt polttoöljy, LFO) oli hankittu paikalliselta huoltoasemalta. Kuparin aiheuttamassa polttoainekontaminaatiossa käytettiin lisäksi biodieseliä, joka oli käytetyn ruokaöljyn metyyliesteriä (Used Cooking Oil Methyl Ester, UCOME). Kuparilisäaine oli Conostan valmistamaa kupariliuosta, joka sisälsi tunnetun pitoisuuden kuparia dieselöljyssä. Käytetty suolahappo valmistettiin Titrisol-suolahappoampullilla.

Työssä tutkittavat metallinäytteet oli hankittu Hartman Rauta Oy -liikkeestä. Tutkittavat metallinäytteet olivat hiiliteräs ("black steel", BS; laatuna Imatra 550), ruostumaton teräs (stainless steel, SS; 1,4301/1,4307), alumiini (aluminum, Al; AW-ALSi1MgMn/AW-6082) ja nuorrutusteräs nimeltään MoC210M/25CrMo4+SH (CrMo), joka sisältää molybdeenia (Mo) ja kromia (Cr). Tutkittavien metallinäytteiden alkuaineet on esitetty taulukossa 1 metalleista saatujen ainesosatodistusten perusteella. Metallinäytteet olivat tankoja, joiden pituus oli 10 cm ja halkaisija 2 cm.

**Taulukko 1.** Metallinäytteiden alkuainepitoisuudet.

	<b>Hiiliteräs</b>	<b>Ruostumaton teräs</b>	<b>Alumiini</b>	<b>CrMo-nuorrutusteräs</b>
<b>Cu (%)</b>	0,20	0,96	0,01	0,20
<b>Fe (%)</b>	pääosin	pääosin	0,20	pääosin
<b>Mn (%)</b>	1,13	1,66	0,41	0,81
<b>Si (%)</b>	0,24	0,27	1,07	0,27
<b>V (%)</b>	0,06			0,01
<b>Pb (%)</b>	0,0003			0,0007
<b>C (%)</b>	0,13	0,023		0,27
<b>Cr (%)</b>	0,20	18,1	0,13	0,99
<b>Ni (%)</b>	0,15	8,01		0,19
<b>Mo (%)</b>	0,03	0,29		0,22
<b>Mg (%)</b>			0,70	
<b>Zn (%)</b>			0,01	

Terästen ainesosatodistusten ilmoitetut ainesosat olivat kupari (Cu), mangaani (Mn), pii (Si), vanadiini (V), lyijy (Pb), hiili (C), kromi (Cr), nikkeli (Ni) ja molybdeeni (Mo). Teräskirjan (2014) mukaan teräs koostuu raudasta ja alle kahden prosentin (2 %) hiilipitoisuudesta. Teräksen ominaisuuksia tai mikrorakennetta voidaan säännellä seosaineiden avulla (Teräskirja, 2014). Täten teräs koostuu pääasiallisesti raudasta. Alumiinin ainesosatodistuksessa oli ilmoitettu myös raudan (Fe), magnesiumin (Mg) ja sinkin (Zn) pitoisuudet.

## 4.2 Menetelmä

Menetelmä-osio on jaettu kolmeen kappaleeseen. Kahdessa ensimmäisessä kappaleessa kerrotaan kummankin kokeellisen osion tutkimusmenetelmistä ja kolmannessa kappaleessa esitetään kokeissa käytetyt mittauslaitteet.

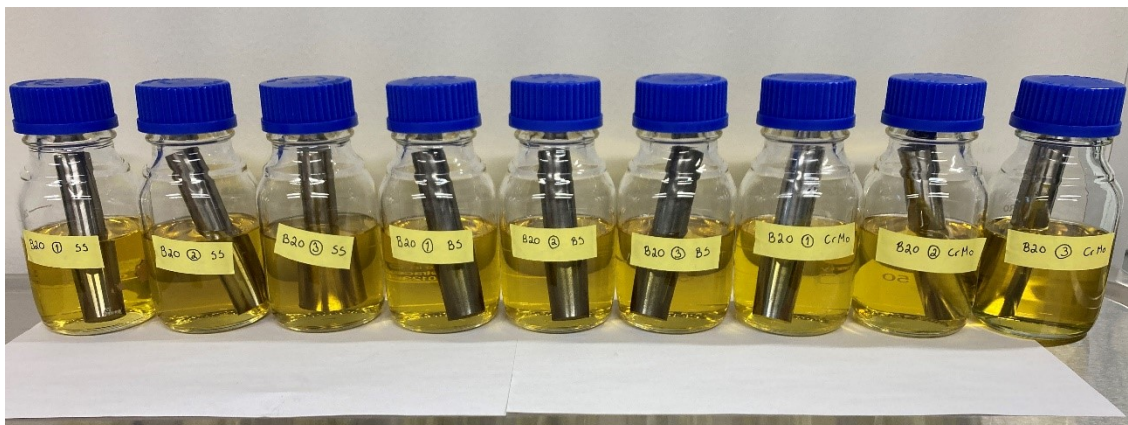
#### 4.2.1 Kuparin aiheuttama polttoainekontaminaatio

Tutkimuksen aluksi valmistettiin kolme kappaletta yhden litran B20-polttoaineseoksia, joissa oli 80 tilavuusprosenttia (til-%) fossiilista dieseliä ja 20 tilavuusprosenttia UCOME-biodieseliä. Käytetty fossiilinen diesel oli talvilaatua. Polttoaineseoksen massan (m) perusteella seoksiin lisättiin Conostan 500 ppm kupariliuosta. Ensimmäinen sarja vastasi kuparipitoisuutta 0 ppm, joten siihen ei lisätty kuparia lainkaan. Ensimmäiseen polttoainesarjaan viitataan merkinnällä B20-1. Toiseen sarjaan (merkinnällä B20-2) lisättiin kupariliuosta niin, että sen kuparipitoisuus oli enintään 2 ppm. Merkinnällä B20-3 oli kolmas sarja, jonka kuparipitoisuus kuparilisäyksen jälkeen oli enintään 4 ppm. Valmistettujen polttoaineseosten metallipitoisuudet tarkistettiin ennen kokeen alkua. Polttoaineseokset säilöttiin muovipulloissa pimeässä kemikaalikaapissa. Polttoaineseosten valmistamiseen tarvittujen ainesosien massat ja seosten varmistetut kuparipitoisuudet on esitetty alla olevassa taulukossa 2.

**Taulukko 2.** Polttoaineseosten valmistukseen tarvittujen massat ja varmistetut kuparipitoisuudet.

Näyte	m(polttoaineseos) [g]	m(lisäaine, laskettu) [g]	mitattu Cu-pitoisuus [ppm]
B20-1 (0 ppm)	811,54	0	< 1
B20-2 (2 ppm)	803,33	3,2	< 2
B20-3 (4 ppm)	804,39	6,4	< 4

Jokaista valmistettua polttoaineseosta, B20-1, B20-2 ja B20-3, mitattiin 150 ml borosilikaattipulloihin. Tässä tutkimuksessa metallinäytteinä käytettiin hiiliterästä (BS), ruostumatonta terästä (SS) ja CrMo-nuorrutusterästä. Jokaista kolmea metallinäytettä lisättiin kutakin kuparipitoisuutta vastaavaan polttoaineliuokseen. Osa metallista oli nesteessä ja osa pinnan yläpuolella. Polypropeenikorkkien avulla suljettiin pullot. Kuvassa 7 on esitetty valmistellut näytepullot. Hiiliteräksestä polttoaineseoksessa B20-1 käytettiin merkintää BS 1, seoksessa B20-2 merkintä oli BS 2 ja seoksessa B20-3 merkinä oli BS 3. Vastaavasti muilla metallinäytteillä metallin lyhenteen perässä oleva numero kuvasi polttoaineseosta.



**Kuva 7.** Metallinäytteet kuparikontaminoituneissa B20-polttoaineseoksissa.

Näytepullot sijoitettiin lämpökaappiin, jonka lämpötilaksi asetettiin 50 °C. Käytetty lämpökaappi oli Phoenix Instrument TIN-TN50. Metallinäytteet olivat polttoaineessa yhteensä noin 692 tuntia.

Metallinäytteet punnittiin mahdollisten massahäviöiden varalta. Ennen kokeen alkua sekä kokeen lopuksi jokaiselle metallinäytettä vastaavalle polttoaineseokselle mitattiin tiheys ja kinemaattinen viskositeetti. Polttoaineseoksille B20-1, -2 ja -3 mitattiin lisäksi tielusominaisuudet sekä happoluku.

Liuksille määritettiin metallikoostumukset ennen kokeen alkua, noin 308 h lämpökaapissa olon jälkeen sekä 644 h kohdalla. Polttoaineen näytteenottoa varten näytepullot avattiin.

Näytepulloissa olevia polttoaineita sekä metallinäytteitä arvioitiin visuaalisesti 140 h, 308 h, 500 h sekä 644 h lämpökaapissa olon jälkeen. 692 h lämpökaapissa olon jälkeen metallinäytteet poistettiin polttoaineseoksesta ja sekä polttoaineet että metallinäytteet arvioitiin tarkasti.

#### 4.2.2 Suolahapon aiheuttama polttoainekontaminaatio

Orgaanisten klooriyhdisteiden tiedettiin voivan muodostaa suolahappoa moottorin polttoainepumpussa, joten työssä tutkittiin jo muodostuneen suolahapon aiheuttamaa polttoaineen kontaminaatiota. Titrisol-suolahappoampullilla ja puhdistetulla vedellä valmistettiin suolahappoliuos, jonka suolahappopitoisuus oli noin viisi (5) molaria. Työssä käytetty fossiilinen diesel oli kesälaatua. Fossiilista dieseliä mitattiin yksi litra muovipulloon. Tähän näytteeseen ei tehty muutoksia, joten se toimi 0 ppm pitoisuudella vertailunäytteenä. Tämän jälkeen mitattiin viisi kappaletta 800 millilitran LFO-polttoainenäytettä muovipulloihin. Polttoaineseosten massojen perusteella neljään muovipulloon lisättiin suolahappoliuosta niin, että puhtaan suolahapon määrä vastasi 25 ppm, 50 ppm, 75 ppm sekä 600 ppm. Kokeessa haluttiin mitata yksi polttoainesarja suurella suolahappopitoisuudella ja siksi mukaan valittiin suolahappopitoisuus 600 ppm, joka vastasi kymmenesosaa Singaporessa 2022 polttoaineesta löydetystä yksittäisen orgaanisen klooriyhdisteen määrästä. Koska suolahappo-polttoaineseoksiin lisätty suolahappo oli vesiliuos, valmistettiin puhtaan dieselin lisäksi toinen vertailusarja vesi-polttoaineseoksesta. Vesipitoisuudeksi valittiin 75 ppm suolahappo-polttoaineseoksen vesipitoisuutta vastaava määrä, joka sekoitettiin 800 ml dieseliä. Taulukossa 3 on esitetty polttoaineseosten valmistamiseen käytetyt LFO-polttoaineen massat, suolahapon ja veden lisäyksien massat, laskennallinen vesimäärä sekä valmiiden seosten laskennallinen puhtaan suolahapon pitoisuus.

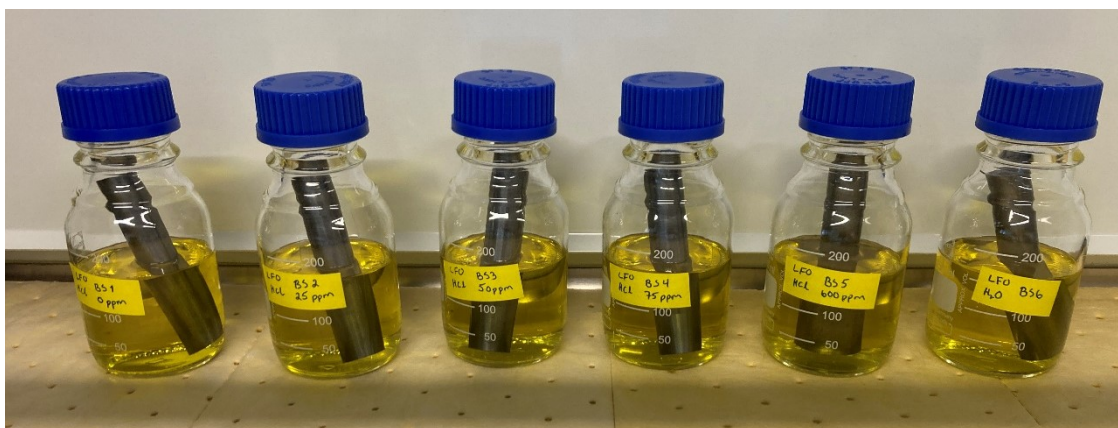
**Taulukko 3.** Polttoaineseosten valmistamiseen käytetyt massat sekä laskennallinen vesi- ja suolahappopitoisuus.

Näyte	m(LFO) [g]	m(lisätty aine, punnittu) [g]	m(vesi, laskennallinen) [g]	laskennallinen HCl-pitoisuus [ppm]
<b>0 ppm</b>	795,06	0	0	0
<b>25 ppm</b>	633,57	0,11	0,09	29
<b>50 ppm</b>	626,86	0,19	0,16	51
<b>75 ppm</b>	634,54	0,29	0,25	77
<b>600 ppm</b>	633,57	2,31	1,92	602
<b>H<sub>2</sub>O</b>	633,88	0,24	0,24	0

Valmistettuja polttoaineseoksia mitattiin 150 ml borosilikaattipulloihin. Työn metallinäytteet olivat hiiliteräs (BS), ruostumaton teräs (SS), alumiini (Al) ja



CrMo-nuorrutusteräs. Metallinäytteet puhdistettiin etanolilla kostutetulla nukkaamattomalla paperilla pyyhkien ja mahdollisten etanolijäämien annettiin haihtua metallien pinnoilta. Jokaiseen valmistettuun polttoaineseokseen upotettiin osittain tutkittava metallinäyte. Mahdollisen vedyn muodostuksen takia näytepullot säilytettiin vetokaapissa ja polypropeenikorkit aseteltiin löyhästi pullojen suojaksi. Metallinäytteet saivat reagoida polttoaineseoksissa vähintään 644 tuntia. Kuvassa 8 on esimerkki koejärjestelyistä hiiliteräsnäytteellä. Muut näytteet sijoitettiin vastaavasti.



**Kuva 8.** Hiiliteräs-metallinäytteet suolahappokontaminoituneessa polttoaineessa.

Metallinäytteen lyhenteen perään liitettiin numero, joka kertoi polttoaineseoksen sisältämän suolahapon määrän. Alla oleva taulukko 4 esittää metallinäytteiden nimeämisen eri polttoaineseoksilla.

**Taulukko 4.** Metallinäytteiden nimeäminen.

Näyte	0 ppm	25 ppm	50 ppm	75 ppm	600 ppm	H <sub>2</sub> O
<b>Hiiliteräs</b>	BS 1	BS 2	BS 3	BS 4	BS 5	BS 6
<b>Ruostumaton teräs</b>	SS 1	SS 2	SS 3	SS 4	SS 5	SS 6
<b>CrMo-nuorrutusteräs</b>	CrMo 1	CrMo 2	CrMo 3	CrMo 4	CrMo 5	CrMo 6
<b>Alumiini</b>	Al 1	Al 2	Al 3	Al 4	Al 5	Al 6

Tutkittavat metallinäytteet punnittiin ennen ja jälkeen kokeen. Vesi-polttoaineseokselle sekä suolahappopitoisuuksille 0 ppm, 25 ppm, 50 ppm ja 75 ppm mitattiin tiheys ja

kinemaattinen viskositeetti. Tislausominaisuudet mitattiin vesi-polttoaineseokselle sekä 0 ppm, 25 ppm ja 50 ppm suolahappopitoisuuksille. Suolahappopitoisuudelle 75 ppm ei mitattu tislausominaisuuksia laitteenosien syöpymismahdollisuuden takia. Lisäksi suolahappopitoisuudelle 600 ppm ei suoritettu mitään edellä mainittuja mittauksia laitteiden rikkoontumisvaaran vuoksi.

Polttoaineseosten alkuainekoostumusta mitattiin kahdesti kokeen aikana, 308 h jälkeen ja 644 h jälkeen.

Jokaiselle metallinäytteelle suolahappo-polttoaineseoksessa suoritettiin visuaalinen arviointi 44 h, 308 h ja 548 h jälkeen. Myös puhdas diesel ja vesi-polttoaineseos -vertailusarjojen mahdollisia muutoksia havainnoitiin kokeen aikana. Metallinäytteet olivat polttoaineseoksissa vähintään 644 h, jonka jälkeen näytteille voitiin suorittaa tarkka visuaalinen arviointi. Myös polttoaineseoksissa tapahtuvia muutoksia tutkittiin silmämääräisesti.

#### **4.2.3 Käytetyt mittauslaitteet**

Kummassakin kokeellisessa osuudessa jokainen metallinäyte punnittiin ennen koetta sekä kokeen jälkeen. Vaakana toimi Radwag PS2100.R2.

Eri polttoaineseoksille mitattiin tiheys ja kinemaattinen viskositeetti Anton Paar Stabinger SVM 3000 viskometrillä. Laitteen roottorin nopeuden avulla kone laskee dynaamisen viskositeetin. Erillisessä tiheyden mittaukseen tarkoitettussa kammiossa määritetään näytteen tiheys. Kone laskee kinemaattisen viskositeetin dynaamisen viskositeetin ja tiheyden avulla. Tiheys määritettiin 15 °C lämpötilassa ja kinemaattinen viskositeetti 40 °C lämpötilassa. (Anton Paar, n.d.)

Polttoaineseosten tislausominaisuuksia mitattiin PAC ISL OptiPMD automaattisella tislauslaitteistolla. Tislausominaisuuksilla on vaikutusta esimerkiksi polttoaineiden turvallisuuden ja suorituskykyyn. Aineen varastoinnin ja käytön aikaisesta koostumuksesta ja

käyttäytymisestä saadaan tietoa aineen kiehumisvälin avulla. Tislaustulokset esimerkiksi dieselille ilmoitetaan näytteen tilavuusprosentillisesti kondensoituneen määrän ja sen hetkisen lämpötilan välisenä suhteena. (SFS-EN ISO 3405, 2019)

Metallinäytteistä polttoaineseokseen liuenneita alkuaineita mitattiin PerkinElmer 7000 DV ICP-OES-spektrometrilla. Tutkittaessa kuparin aiheuttamaa polttoainekontaminaatiota ICP-OES-analyysia varten polttoainenäyteliuosta sekoitettiin kerosiiniin 1:1 painosuhteessa. Suolahapon aiheuttamassa polttoainekontaminaation tutkimuksessa ICP-OES-analyysin näyteliuos oli laimeampaa suolahapon vuoksi. Tällöin analysoitavissa liuoksissa oli painosuhteessa yksi osa polttoaineseosta ja seitsemän osaa kerosiinia. Polttoainenäyteliuoksen ja kerosiinin seos ruiskutettiin laitteiston plasmaan. Laitteiston kalibrointi suoritettiin liuoksilla, joiden alkuainepitoisuudet olivat tunnetut. ICP-OES-laitteistolla voidaan mitata alkuainepitoisuudet alumiinista (Al), kuparista (Cu), raudasta (Fe), mangaanista (Mn), lyijystä (Pb), piistä (Si), vanadiinista (V) sekä sinkistä (Zn). Näiden alkuaineiden olemassaolo voidaan tunnistaa emittoituvien aallonpituuksien avulla (Jaarinen & Niiranen, 2005, s. 83). Vertaamalla tietyn aallonpituuden intensiteettiä alkuaineen tunnetun pitoisuuden aallonpituuden intensiteettiin saadaan näytteessä olevan alkuaineen pitoisuus (Jaarinen & Niiranen, 2005, s. 83). Analyysi perustuu laitevalmistajan ohjeisiin sekä standardiin SFS-EN 14538 (2007).

Lisäksi kuparikontaminoituneelle polttoaineelle mitattiin happoluku Metrohm Titrando 888 -titraattorilla. Titraus perustuu potentiometriseen titraukseen. Tutkittava näyte laimennetaan isopropanolilla ja titrataan kaliumhydroksidilla (KOH). Happoluku kuvaa yhdessä grammassa olevien vapaiden rasvahappojen neutralointiin tarvittavaa kaliumhydroksidin määrää. Täten näytteen happoluku ilmoitetaan milligrammana kulunutta kaliumhydroksidia suhteessa yhteen grammaan neutraloitavaa näytettä (mg KOH/g). (SFS-EN 14104, 2003)

### 4.3 Menetelmän laadunvarmistus

Käytetyt mittausmenetelmät on pyritty suorittamaan kahdesti kullekin näytteelle. Mittauksen tulokset on ilmoitettu näiden kahden arvon aritmeettisena keskiarvona. Käytettyjen menetelmien validointi on suoritettu Vaasan yliopiston polttoainelaboratoriossa. Validointikokeiden perusteella menetelmille on voitu määrittää keskihajonta kaavalla 1

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}, \quad (1)$$

missä

$s$  on keskihajonta;

$n$  on havaintojen lukumäärä;

$x_i$  on yksittäinen havaintoarvo;

$\bar{x}$  on havaintojen keskiarvo

(Henttonen ja muut, 2006, s. 314).

Keskihajonnan avulla voidaan määrittää kullekin menetelmälle suhteellinen keskihajonta kaavalla 2

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \%, \quad (2)$$

missä RSD on suhteellinen keskihajonta (Relative Standard Deviation) (Jaarinen & Niirinen, 2005, s. 32).

Käytettyjen mittausmenetelmien suhteelliset keskihajonnat olivat kinemaattiselle viskositeetille < 1 %, tiheydelle < 1 % ja happoluvulle 7,9 %. Kaikkien tisluspisteiden suhteelliset keskihajonnat olivat < 1,1 %. ICP-OES-menetelmän suhteellista keskihajontaa ei määritetty. ICP-OES-menetelmälle suoritetaan kuitenkin laadunvarmistus sisäisen standardin menetelmällä sekä mittaamalla tunnetun pitoisuuden omaava näyte tutkittavien näytteiden ohella.

## 5 Tulokset

Tulosten tarkastelu on jaettu osiin korroosiotutkimusten mukaan.

### 5.1 Kuparin aiheuttama polttoainekontaminaatio

Tutkittujen metallinäytteiden massat ennen ja jälkeen kokeen eivät poikkea suuresti toisistaan. Metallien massojen muutokset ovat niin pieniä, ettei vaa'an mittaustarkkuus riitä muutosten analysoimiseen. Täten massojen muutokset jätetään pois tuloksista. Metallinäytteiden massat vaihtelivat 245 g ja 249 g välillä.

Ennen kokeen alkua tuoreille biodiesel-dieselpolttoaineseoksille B20-1, -2 ja -3 sekä UCOME-biodieselille mitattiin tiheys sekä kinemaattinen viskositeetti. Nämä ominaisuudet mitattiin uudelleen polttoaineseoksille noin kahden viikon säilytyksen jälkeen. Polttoaineseosten tiheydet vaihtelivat välillä 815 – 816 kg/m<sup>3</sup>. Kinemaattiset viskositeetit olivat kaikilla seoksilla 2,57 mm<sup>2</sup>/s, paitsi säilytyksen jälkeen B20-1 seoksella arvo oli 2,58 mm<sup>2</sup>/s. Kokeen aluksi UCOME-biodieselin tiheys oli 878 kg/m<sup>3</sup> ja kinemaattinen viskositeetti 4,29 mm<sup>2</sup>/s. Taulukossa 5 on B20-polttoaineseosten saadut arvot tiheydelle ja kinemaattiselle viskositeetille. Kaksi viikkoa säilytettyjä polttoaineita on merkitty \* -merkillä.

B20-polttoaineille on olemassa oma eurooppalainen standardi. Tässä työssä polttoaineseoksille saatuja tuloksia verrataan kuitenkin standardin EN 590 "Automotive fuels. Diesel. Requirements and test methods" (2022) mukaisiin talvilaatuisten dieselpolttoaineen vaatimukseen huomioiden kansallisen liitteen ohjeistukset. Standardi EN 590 (SFS-EN 590, 2022) sallii vain 7,0 tilavuusprosentin FAME-pitoisuuden, jota työssä käytetty B20-polttoaineseos ei täytä. Kaikki B20-polttoaineseokset täyttävät standardin EN 590 vaatimukset tutkittujen ominaisuuksien osalta.

**Taulukko 5.** Polttoaineseosten tiheys ja kinemaattinen viskositeetti tuoreina näytteinä sekä kahden viikon säilytyksen jälkeen (\*).

Muuttuja	B20 -1	B20 -2	B20 -3	UCOME	B20 -1*	B20 -2*	B20 -3*	EN 590
Tiheys 15 °C [kg/m <sup>3</sup> ]	816	815	815	878	816	815	815	800 – 845
Kinemaattinen viskositeetti 40 °C [mm <sup>2</sup> /s]	2,57	2,57	2,57	4,29	2,58	2,57	2,57	2,00 – 4,50

Kokeen lopuksi myös metallinäytteitä sisältäneille polttoaineseoksille määritettiin tiheys ja kinemaattinen viskositeetti. Näytteiden tiheydet olivat välillä 815 – 816 kg/m<sup>3</sup> ja kinemaattiset viskositeetit välillä 2,58 – 2,61 mm<sup>2</sup>/s. Saadut tulokset on esitetty alla olevassa taulukossa 6.

**Taulukko 6.** Kokeen lopuksi mitatut metallinäytteitä sisältäneiden polttoaineseosten tiheydet ja kinemaattiset viskositeetit.

Muuttuja	SS 1	SS 2	SS 3	BS 1	BS 2	BS 3	CrMo1	CrMo2	CrMo3
Tiheys 15 °C [kg/m <sup>3</sup> ]	815	816	816	816	816	816	816	816	816
Kinemaattinen viskositeetti 40 °C [mm <sup>2</sup> /s]	2,58	2,60	2,60	2,61	2,60	2,60	2,59	2,60	2,60

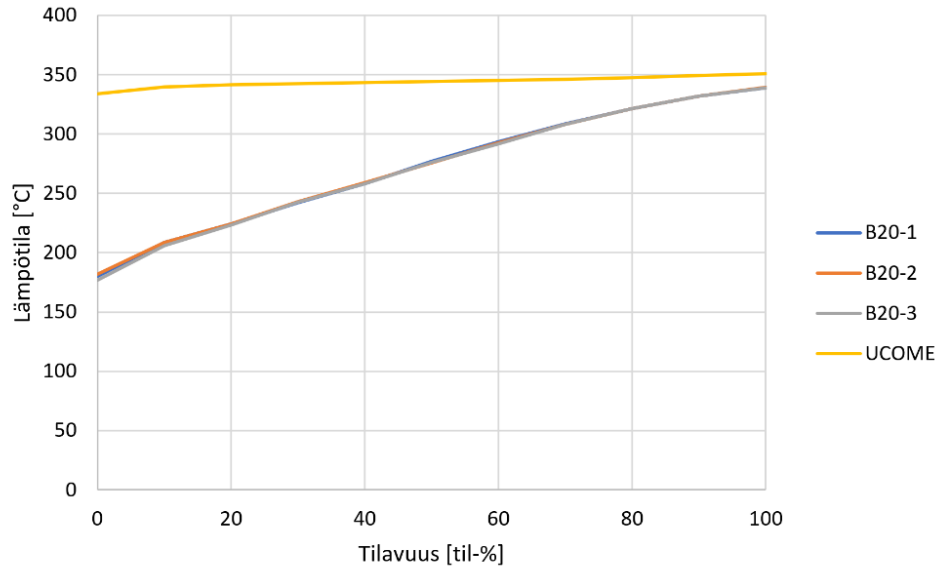
B20-polttoaineseoksille ja UCOME-biopolttoaineelle mitattiin happoluku viiden viikon säilytyksen jälkeen. Tällöin UCOME-biodieselin happoluku oli 0,24 mg KOH/g ja polttoaineseosten happoluvut vaihtelivat välillä 0,12 – 0,15 mg KOH/g. Koe toistettiin polttoaineseoksille kahdeksan viikkoa niiden valmistamisen jälkeen, jolloin happoluku B20-1 seoksella oli 0,14 mg KOH/g, B20-2 seoksella 0,18 mg KOH/g ja B20-3 seoksella 0,28 mg KOH/g. Saadut tulokset on esitetty taulukossa 7, jossa merkintä AN tarkoittaa happolukua (Acid Number). Ensimmäistä mittaussarjaa on merkitty lyhenteellä AN ja toista mittaussarjaa merkinnällä AN\*. Taulukkoon on lisätty vertaukseksi standardin EN 14214 ”Liquid petroleum products. Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications. Requirements and test methods” (2019) mukainen rajoitus rasvahapon metyyliesteriä (FAME) vähintään 96,5 % sisältävän polttoaineen

happoluvulle (SFS-EN 14214, 2019). Kaikkien mitattujen polttoaineiden happoluvut ovat selvästi alle standardin EN 14214 rajan.

**Taulukko 7.** Polttoaineseosten happoluvut viiden viikon (AN) ja kahdeksan viikon (AN\*) säilytyksen jälkeen.

Muuttuja	B20-1	B20-2	B20-3	UCOME	EN 14214
AN [mg KOH/g]	0,12	0,13	0,15	0,24	maks. 0,50
AN* [mg KOH/g]	0,14	0,18	0,28		maks. 0,50

Kuusi viikkoa polttoaineseosten B20-1, -2 ja -3 valmistamisen jälkeen seoksille ja UCOME-biodieselille mitattiin tislusominaisuudet. Kiehumisen alkupiste B20-1 polttoaineseoksella oli 179,8 °C, B20-2 seoksella 181,8 °C, B20-3 seoksella 176,8 °C ja UCOME-biodieselillä 334,1 °C. Polttoaineseosten ja biodieselin tisluskäyrät on esitetty kuvassa 9.



**Kuva 9.** B20-polttoaineseosten ja UCOME-biodieselin tisluskäyrät.

Standardissa EN 590 (SFS-EN 590, 2022) on rajoitukset polttoaineen tislusominaisuuksille. Polttoaineseosten B20-1, -2 ja -3 sekä UCOME-biodieselin EN 590 -standardin

mukaiset tislusominaisuudet sekä standardin rajat on esitetty taulukossa 8. Kaikki mitatut polttoaineet toteuttavat standardin EN 590 vaatimukset tislusominaisuuksille.

**Taulukko 8.** Standardin EN 590 mukaiset tislusominaisuudet polttoaineseoksille B20-1, -2 ja -3.

Tisleen saanto	B20-1	B20-2	B20-3	UCOME	EN 590
lämpötilassa 250 °C [til-%]	35	34	35	0	maks. 65
lämpötilassa 350 °C [til-%]	100	100	100	94	min. 85
95 til-% lämpötilassa [°C]	336	336	336	350	maks. 360

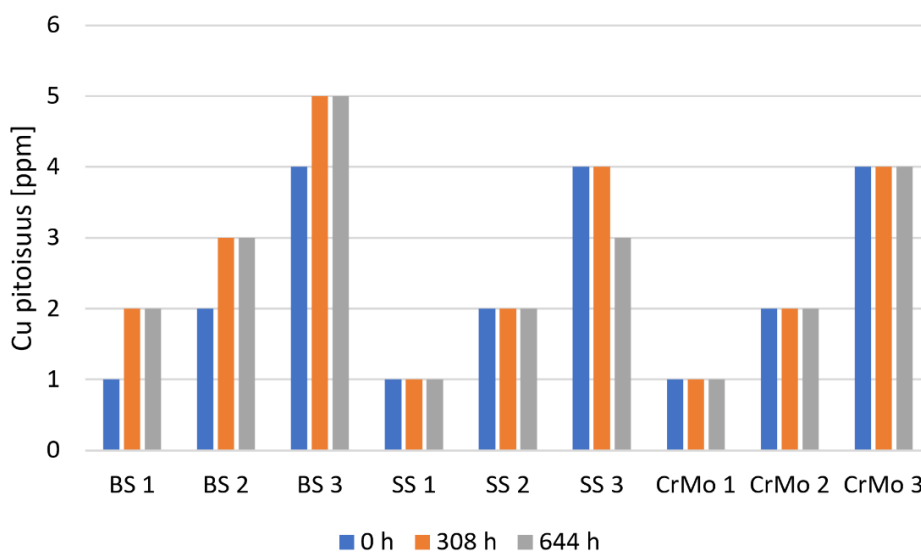
Metallinäytteitä sisältäneille polttoaineseoksille määritettiin metallipitoisuudet ennen kokeen aloittamista, 308 h säilytyksen jälkeen sekä 644 h säilytyksen jälkeen. Polttoaineseosten metallipitoisuudet ennen ja jälkeen kokeen on esitetty taulukossa 9.

**Taulukko 9.** Metallinäytteitä sisältäneiden polttoaineseosten metallipitoisuudet ennen kokeen alkua sekä 644 h metallien asettamisen jälkeen.

	Ennen koetta			B20-1 644 h jälkeen			B20-2 644 h jälkeen			B20-3 644 h jälkeen		
	B20 -1	B20 -2	B20 -3	SS	BS	CrMo	SS	BS	CrMo	SS	BS	CrMo
Al [ppm]	< 1	< 1	< 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Cu [ppm]	< 1	< 2	< 4	1	2	1	2	3	2	3	5	4
Fe [ppm]	< 1	< 1	< 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Mn [ppm]	< 1	< 1	< 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Si [ppm]	< 1	< 1	< 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
V [ppm]	< 1	< 1	< 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Zn [ppm]	< 1	< 1	< 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Pb [ppm]	< 1	< 1	< 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

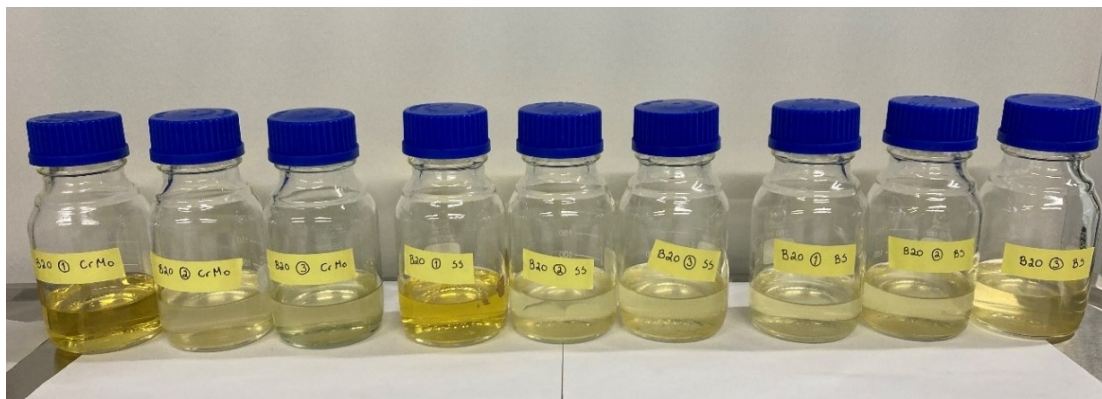
Kokeen eri vaiheissa polttoaineseosten kuparipitoisuudet metallinäytteitä sisältäneissä polttoaineseoksissa on esitetty kuvassa 10.





**Kuva 10.** Polttoaineseosten kuparipitoisuudet.

Kokeen aikana metalleille sekä polttoaineseoksille suoritettiin visuaalinen tarkastelu 140 h, 308 h, 500 h, 644 h ja 692 h metallinäytteiden lisäyksen jälkeen. Polttoainesokissa SS 2, SS 3, CrMo 2, CrMo 3 sekä kaikissa BS-metallinäytettä sisältävissä liuksissa havaittiin polttoaineen värin muutos tumman keltaisesta vaalean keltaiseen 140 h säilytyksen jälkeen. Osassa liuksia värin muutos voimistui kokeen edetessä. Kokeen lopuksi kuparia sisältäneiden polttoaineseosten pullojen pohjalla havaittiin muodostuneen ruskehtavaa saostumaa kaikilla metallinäytteillä. Havaittua saostumaa ei saatu testattua laboratorion löytyvin menetelmin. Kuvassa 11 on kokeen lopuksi polttoaineliukset, joista metallinäyte on poistettu.



**Kuva 11.** Metallinäytteet sisältäneet polttoaineliuokset kokeen lopuksi.

Kokeen loputtua metallinäytteet poistettiin polttoaineseoksista, jolloin niiden visuaalinen tutkinta oli helppo toteuttaa. BS-metalleilla oli pientä ruosteen väristä tummumaa metallinäytteen päässä. SS 2 ja SS 3 -metalleilla oli enemmän ruostetta metallinäytteen päässä kuin BS-metalleilla. Lisäksi SS 2 -metalliin oli ilmestynyt tummia juovia. SS 1 -metallinäytteellä ei ollut havaittavaa kulumaa. Myös kaikilla CrMo-nuorrutusteräsnäytteillä esiintyi ruostetta metallinäytteiden päissä. Suuria kulumisen tai syöpymisen merkkejä ei havaittu missään tutkitussa metallinäytteessä.

## 5.2 Suolahapon aiheuttama polttoainekontaminaatio

Tutkitut metallinäytteet punnittiin ennen koetta sekä kokeen jälkeen. Metallinäytteiden massat eivät muuttuneet merkittävästi kokeen aikana ja vaa'an mittaustarkkuus ei riittänyt metallien massamuutosten tarkasteluun, joten ne jätetään pois tuloksista. Hiiliteräksen, CrMo-nuorrutusteräksen sekä ruostumattoman teräksen massat vaihtelivat välillä 245 g ja 249 g. Alumiininäytteiden massat olivat noin 86 g.

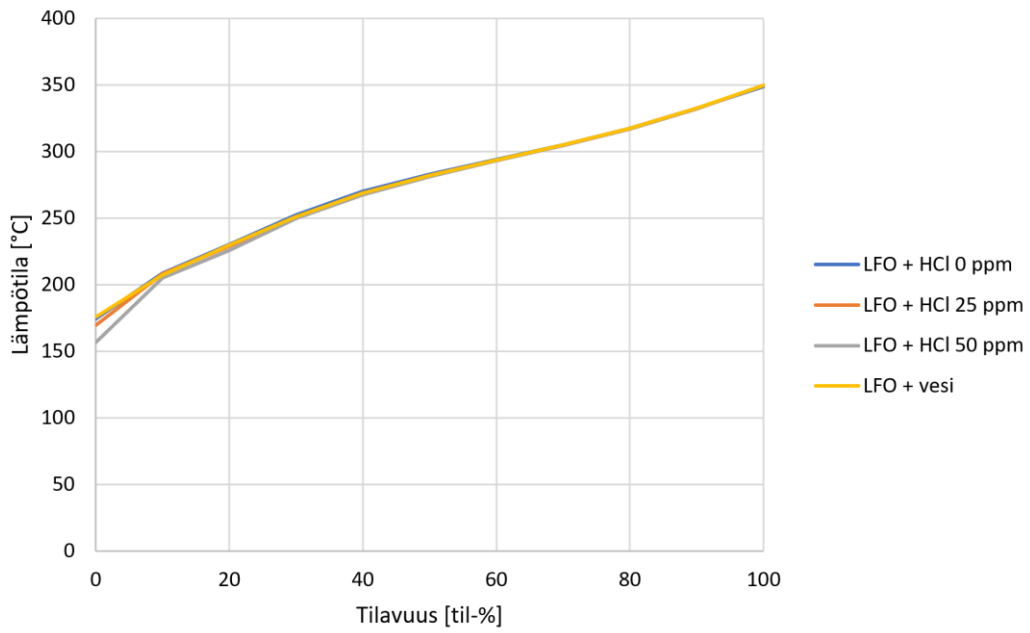
Kokeen aluksi suolahappo-polttoaineseoksille 0 ppm, 25 ppm, 50 ppm ja 75 ppm sekä vesi-polttoaineseokselle mitattiin tiheys sekä kinemaattinen viskositeetti. Suolahappo-polttoaineseoksessa metallien nopean reagoinnin vuoksi tislauksominaisuudet mitattiin vain vesi-polttoaineseokselle sekä suolahappo-polttoaineseoksille 0 ppm, 25 ppm ja 50 ppm. Kaikkien polttoaineseosten tiheydet olivat  $800 \text{ kg/m}^3$  ja suolahappo-

polttoaineseosten kinemaattinen viskositeetti oli 2,79 mm<sup>2</sup>/s. Vesi-polttoaineseoksen kinemaattinen viskositeetti oli 2,78 mm<sup>2</sup>/s. Saadut tulokset on koottu taulukkoon 10. Taulukkoon on lisätty standardin EN 590 (SFS-EN 590, 2022) kansallisen liitteen mukaiset kesälaatuisten tieliikennepolttoaineen vaatimukset. Kaikki polttoaineseokset toteuttivat tutkittujen ominaisuuksien osalta standardin EN 590 vaatimukset.

**Taulukko 10.** Polttoaineseosten ominaisuudet ennen kokeen alkua.

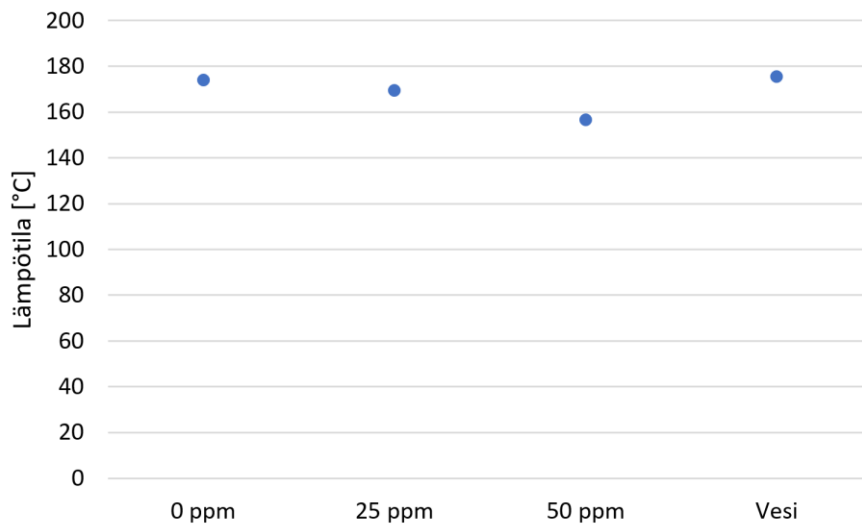
<b>Muuttuja</b>	<b>0 ppm</b>	<b>25 ppm</b>	<b>50 ppm</b>	<b>75 ppm</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>EN 590</b>
<b>Tiheys 15 °C [kg/m<sup>3</sup>]</b>	800	800	800	800	800	800 – 845
<b>Kinemaattinen viskositeetti 40 °C [mm<sup>2</sup>/s]</b>	2,79	2,79	2,79	2,79	2,78	2,0 – 4,5
<b>Tisleen saanto</b>						
<b>lämpötilassa 250 °C [til-%]</b>	29	30	30	-	30	maks. 65
<b>lämpötilassa 350 °C [til-%]</b>	100	100	100	-	100	min. 85
<b>95 til-% lämpötilassa [°C]</b>	340	341	341	-	341	maks. 360

Kuvassa 12 on esitetty suolahappo-polttoaineseosten 0 ppm, 25 ppm ja 50 ppm sekä vesi-polttoaineseoksen tislaukkyärit.



**Kuva 12.** Polttoaineseosten tislaukkyrat.

Vesi-polttoaineseoksen sekä suolahappopitoisuuksien 0 ppm, 25 ppm ja 50 ppm kiehumisen alkupisteet on esitetty kuvassa 13.



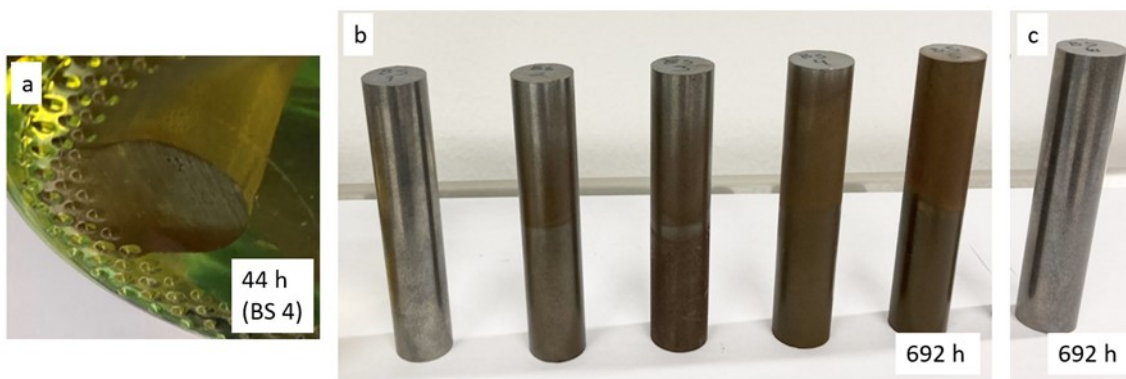
**Kuva 13.** Suolahappo-polttoaineseosten 0 ppm, 25 ppm ja 50 ppm sekä vesi-polttoaineseoksen kiehumisen alkupisteet.

Polttoaineseoksiin käytetyn fossiilisen LFO-dieselin metallipitoisuudet mitattiin ja saadut arvot vastaavat ennen koetta ajanhetkellä 0 h olevia metallipitoisuuksia. Metallipitoisuudet mitattiin metallinäytteitä sisältäneille polttoaineseoksille 308 h ja 644 h säilytyksen jälkeen. Taulukossa 11 on esitettyä hiiliteräsnäytteen sisältäneiden polttoaineiden metallipitoisuudet kokeen aikana.

**Taulukko 11.** Hiiliteräsnäytteen sisältäneiden polttoaineiden metallipitoisuudet.

	0 h	Hiiliteräsnäytteen sisältäneet polttoaineet 308 h jälkeen					Hiiliteräsnäytteen sisältäneet polttoaineet 644 h jälkeen				
	LFO	0 ppm	25 ppm	50 ppm	75 ppm	H <sub>2</sub> O	0 ppm	25 ppm	50 ppm	75 ppm	H <sub>2</sub> O
Al [ppm]	< 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Cu [ppm]	< 1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2
Fe [ppm]	< 1	1	2	2	2	1	1	2	3	4	2
Mn [ppm]	< 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Si [ppm]	< 1	1	1	2	2	1	1	1	2	2	1
V [ppm]	< 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Zn [ppm]	< 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Pb [ppm]	< 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Hiiliterästä sisältäneissä suolahappo-polttoaineseoksissa 25 ppm ja 75 ppm oli metallitangon pohjassa havaittavissa ruostumista 44 h säilytyksen jälkeen (kuva 14 a). Kaikissa suolahappoa sisältäneissä polttoaineseosten hiiliterästangoissa näkyi tummumista 308 h kokeen aloittamisen jälkeen. Kuvissa 14 b ja c on kokeen lopuksi polttoaineseoksista poistetut hiiliteräsnäytteet, joiden kokeen aikainen nestepinnan yläpuoleinen osio on kuvassa ylöspäin. Hiiliteräsnäytteillä BS 1 ja BS 6 ei ollut visuaalisesti havaittavia muutoksia. Suolahapolle altistuneissa hiiliterästangoissa nesteessä ollut tangon osa oli tummempi kuin nesteen yläpuolella ollut puoli. Hiiliterästankojen tummuus syveni suolahappopitoisuuden noustessa.



**Kuva 14.** (a) Hiiliteräsnäytteen ruostunut pohja 75 ppm suolahappo-polttoaineseoksessa 44 h säilytyksen jälkeen. (b) Hiiliteräsnäytteet kokeen lopuksi. Vasemmalta BS 1, BS 2, BS 3, BS 4 ja BS 5. (c) Vesi-polttoaineseoksessa ollut hiiliteräsnäyte BS 6.

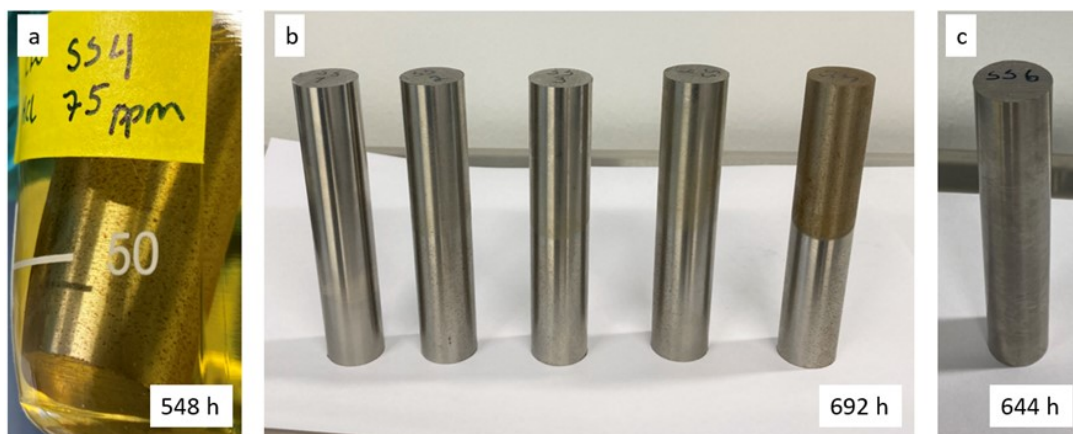
Ruostumattoman teräsnäytteen sisältäneiden polttoaineiden metallipitoisuudet 308 h ja 644 h säilytyksen jälkeen on lueteltu taulukossa 12.

**Taulukko 12.** Ruostumattoman teräksen sisältäneiden polttoaineiden metallipitoisuudet.

	0 h						Ruostumattoman teräksen sisältä- neet polttoaineet 308 h jälkeen					Ruostumattoman teräksen sisältä- neet polttoaineet 644 h jälkeen				
	LFO	0	25	50	75	H <sub>2</sub> O	0	25	50	75	H <sub>2</sub> O	0	25	50	75	H <sub>2</sub> O
		ppm	ppm	ppm	ppm		ppm	ppm	ppm	ppm		ppm	ppm	ppm	ppm	
Al [ppm]	< 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Cu [ppm]	< 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Fe [ppm]	< 1	1	2	2	3	1	1	2	2	3	1	1	2	2	3	1
Mn [ppm]	< 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Si [ppm]	< 1	2	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2	2	2	2	1
V [ppm]	< 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Zn [ppm]	< 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Pb [ppm]	< 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Suolahapolle altistuneiden ruostumattoman terästankojen nestepinnan alapuolella oleviin osiin ilmestyi ruskeita pisteitä 44 h altistuksen jälkeen. Kokeen lopuksi

ruostumattomat terästangot poistettiin polttoaineseoksesta ja ruskeiden pisteiden todettiin sijaitsevan vain tangon toisella puolella. Kuvasta 15 a nähdään ruskeiden pisteiden muodostuneen pullon reunaa lähempänä olevalle tangon pinnalle. Ruostumattoman teräksen yläpuoleiseen osioon muodostui samea peite suolahapolle altistuneissa näytteissä. Polttoaineseoksen suolahappopitoisuuden noustessa peite muuttui sameammaksi. Näytteessä SS 5 tangon yläpuoli oli tumman samea ja sisälsi ruskeita pisteitä. Kuvassa 15 b nähdään kokeen lopuksi polttoaineseoksista poistetut terästangot, joiden kokeen aikainen nestepinnan yläpuoleinen osio on kuvassa ylöspäin. SS 1 -näytteellä ei havaittu näkyviä muutoksia. Vesi-polttoaineseoksessa olleessa SS 6 -näytteessä ei myöskään havaittu muutoksia 644 h altistuksen jälkeen (kuva 15 c).



**Kuva 15.** (a) Ruostumattoman terästangon pintaan ilmestyi ruskeita pisteitä. (b) Ruostumattomat terästangot kokeen lopuksi. Vasemmalta SS 1, SS 2, SS 3, SS 4 ja SS 5. (c) Vesi-polttoaineseoksessa ollut ruostumaton teräsnäyte SS 6.

CrMo-nuorrutusterästä sisältäneiden polttoaineiden metallipitoisuudet kokeen aikana on esitetty taulukossa 13.

**Taulukko 13.** CrMo-nuorrutusterästä sisältäneiden polttoaineiden metallipitoisuudet.

	0 h	CrMo-nuorrutusterästä sisältäneet polttoaineet 308 h jälkeen					CrMo-nuorrutusterästä sisältäneet polttoaineet 644 h jälkeen				
	LFO	0 ppm	25 ppm	50 ppm	75 ppm	H <sub>2</sub> O	0 ppm	25 ppm	50 ppm	75 ppm	H <sub>2</sub> O
<b>Al</b> [ppm]	< 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>Cu</b> [ppm]	< 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>Fe</b> [ppm]	< 1	1	2	2	3	1	1	2	2	5	1
<b>Mn</b> [ppm]	< 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>Si</b> [ppm]	< 1	1	2	2	2	1	2	2	2	2	1
<b>V</b> [ppm]	< 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>Zn</b> [ppm]	< 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>Pb</b> [ppm]	< 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

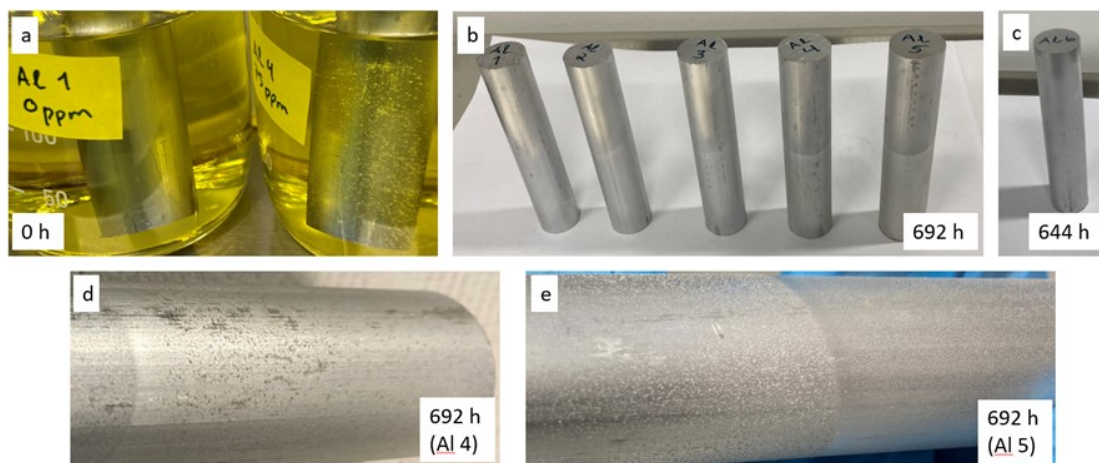
CrMo-nuorrutusterästängot tummuivat suolahappoa sisältäneissä polttoaineseoksissa 44 h altistamisen jälkeen. Samalla havaittiin CrMo 2 ja CrMo 3 -näytteiden nestepinnan alapuoleiseen osioon ilmestyneen ruskeita pisteitä. Kuvista 16 a ja b nähdään kahden CrMo-nuorrutusterästängon pintaan muodostuneita ruskeita pisteitä eri säilytysaikojen jälkeen. Kuvista nähdään myös, kuinka CrMo 2 ja CrMo 3 -näytteillä nestepinnan alapuoleinen osio on kirkas ruskeiden pisteiden alla. Kokeen lopuksi polttoaineseoksista poistetut CrMo-nuorrutusterästängot on esitetty kuvassa 16 c, jossa terästankojen nestepinnan yläpuoleinen osio on ylhäällä. CrMo 1 -näytteessä ei havaittu muutoksia. Suolahapolle altistuneiden CrMo-nuorrutusterästängojen nesteen yläpuoleinen osio on ruosteen ruskea. Ruskea väri voimistuu suolahappopitoisuuden kasvaessa. CrMo 2 ja 3 -näytteiden nestepinnan alapuoleisessa osiossa on ruskeita pisteitä vain toisella puolella tankoa. CrMo-nuorrutusteräsnäytteissä 4 ja 5 nestepinnan alapuoleinen osio on tumma. Teräsnäytteellä CrMo 6 ei havaittu muutoksia 644 h altistuksen jälkeen (kuva 16 d).





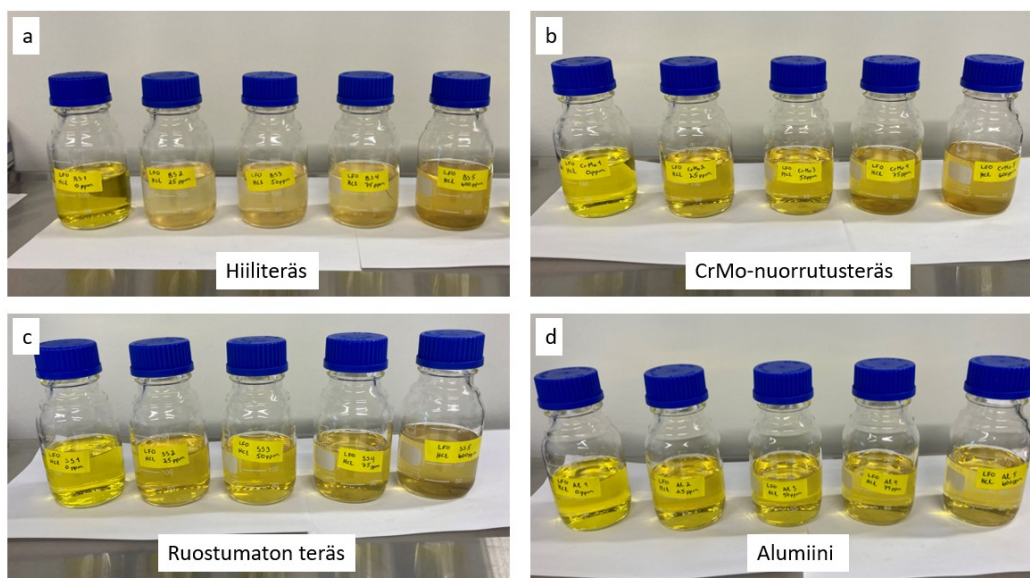
Alumiininäytteillä polttoaineseoksissa, joiden suolahappopitoisuus oli 25 ppm, 50 ppm ja 75 ppm havaittiin muodostuneen kuplia nesteessä olevaan tangon pintaan. Kuplat muodostuivat nopeasti altistettaessa alumiininäytteet suolahappo-polttoaineseoksille. Muodostuneiden kuplien määrä oli suurempi mitä vahvempi suolahappopitoisuus näytteessä oli. Kuvassa 17 a nähdään oikealla Al 4 -näytteen pinnalle muodostuneita kuplia ja vasemmalla suolahappopitoisuudessa 0 ppm oleva Al 1 -näyte. Koeajan kuluessa muodostuneet kuplat vähenivät ja lopulta hävisivät näkyvistä.

Kuvassa 17 b on kokeen lopuksi polttoaineseoksesta poistetut alumiinitangot, joiden kokeen aikainen nestepinnan yläpuoleinen osio on kuvassa ylöspäin. Näytteessä Al 1 ei havaittu näkyviä muutoksia. Näytteissä Al 2, 3 ja 4 havaittiin nestepinnan yläpuolella olevassa tangon osassa vähän vaaleita pisteitä. Samoissa näytteissä huomattiin olevan vaaleita pisteitä myös nestepinnan alapuolella olevassa tangon osassa. Nämä tangon alapuolella olevat pisteet sijoittuivat vain toiselle puolelle tankoa. Kuvasta 17 d nähdään Al 4 -näytteessä olevan nestepinnan rajan ja tämän oikealla puolella nesteessä olleen tangon osaan syntyneitä jälkiä. Al 4 -näytteen isot tummat jäljet ovat mahdollisesti olleet tangossa jo ennen koetta. Kuvassa 17 e on näyte Al 5 kokeen jälkeen. Näytteestä Al 5 havaitaan nestepinnan raja, jonka vasemmalla puolella on nestepinnan yläpuoleinen osio ja oikealla nesteessä ollut tangon osa. Al 5 -näytteen nestepinnan yläpuoleisessa osassa on havaittavissa selkeitä vaaleita pisteitä ja nesteessä olleen osion olevan samea. Vesi-polttoaineseoksessa olleessa näytteessä Al 6 ei havaittu muutoksia 644 h altistuksen jälkeen (kuva 17 c).



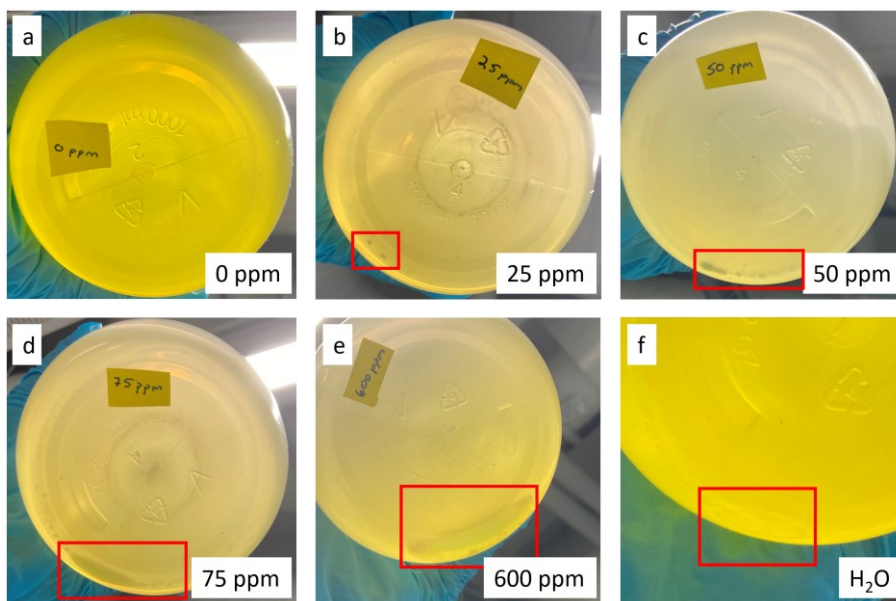
**Kuva 17.** (a) Al 4 -näytteen pintaan syntyi kuplia. (b) Alumiininäytteet kokeen lopuksi. Vasemmalta Al 1, Al 2, Al 3, Al 4 ja Al 5. (c) Vesi-polttoaineseoksessa ollut alumiininäyte Al 6. (d) Al 4 -näytteen pinnalle syntyneitä jälkiä. (e) Al 5 -näytteen pinta kokeen jälkeen.

Kokeen aikana osassa metallinäytteitä sisältäneistä polttoaineista havaittiin värimuutoksia. Kuvasta 18 nähdään suolahappo-polttoaineseokset kokeen lopuksi ja huomataan suolahappoa sisältäneiden polttoainesarjojen vaihtaneen väriä jokaisella eri metallinäytteellä. Värimuutos oli voimakkaampaa mitä suurempi suolahappopitoisuus näytteessä oli. Vettä sisältäneissä polttoaineseoksissa ei havaittu selkeää värimuutosta.



**Kuva 18.** (a) Hiiliterästä (b) CrMo-nuorrutusterästä (c) ruostumatonta terästä (d) alumiinia sisältäneiden polttoaineiden värimuutokset kokeen lopuksi.

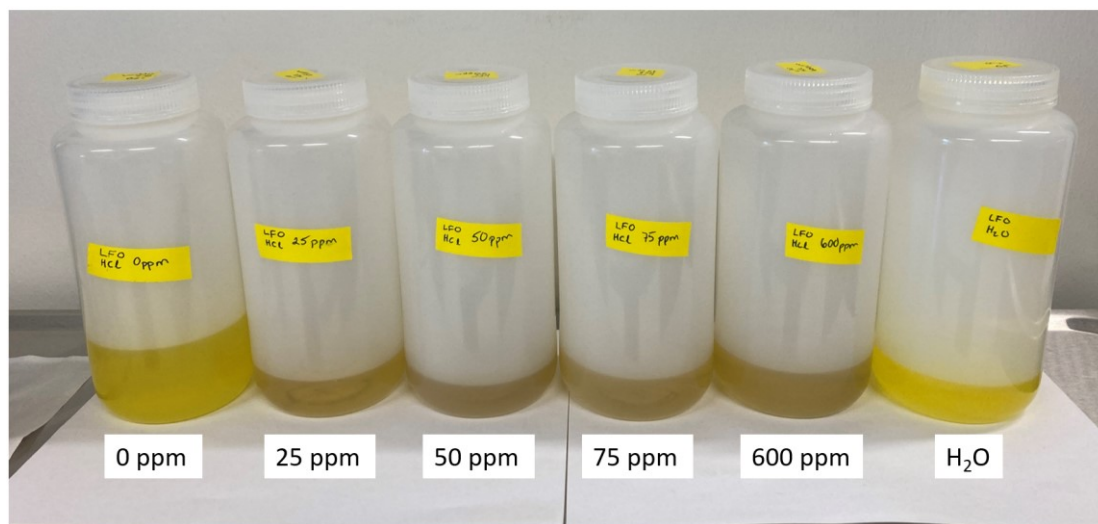
Kokeen aikana ylimääräinen osa polttoaineseoksista säilöttiin muovipulloissa. Näissä muovipulloissa havaittiin nesteiden erottumista 668 h polttoaineseosten valmistamisen jälkeen. Kuvassa 19 on eri polttoaineseoksista havaitut nesteiden erottumiset rajattu punaisella suorakulmiolla. Puhtaassa dieselissä, suolahappopitoisuudella 0 ppm, ei havaittu nesteiden kerrostumaa. Suolahappoa sisältäneissä polttoaineseoksissa erottuneen nesteen väri oli tumma verrattuna muuhun polttoaineeseen. Näissä polttoaineseoksissa erottuneen nesteen määrä kasvoi suolahappopitoisuuden suurentuessa. Vesi-polttoaineseoksen erottuneessa nesteessä ei ollut värimuutosta. Tämä vaikeutti ilmiön dokumentointia (kuva 19 f). Kuvan 19 ottohetkellä muovipulloissa oli keskenään eri määrä polttoaineseosta. Polttoaineseoksia ei poistettu muovipulloista dokumentointia varten, etteivät erottuneet nesteet uudelleen sekoitu liuoksia käsiteltäessä. Polttoaineseoksissa pullon pohjiin erottuneita nesteitä ja niiden koostumusta ei voitu testata niiden vähäisyydestä johtuen.



**Kuva 19.** Polttoaineseoksissa havaitut nesteiden kerrostumat 668 h liuosten valmistamisen jälkeen.

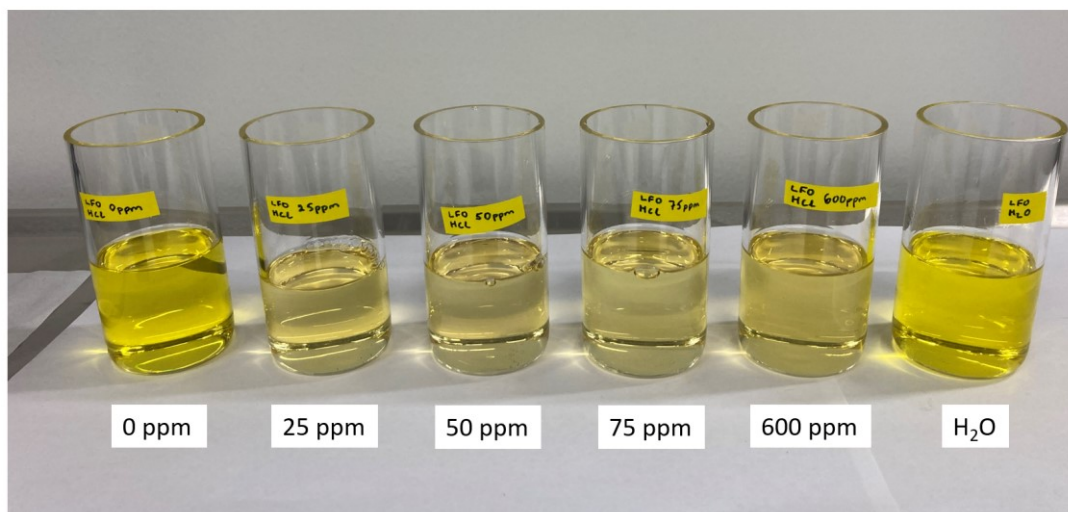
Muovipulloissa säilöttyjen polttoaineseosten värimuutokset 1220 h liuosten valmistamisen jälkeen on nähtävissä kuvista 20 ja 21. Suolahappoa sisältäviä polttoaineseoksia ei sekoitettu ennen kuvien ottoa. Vain vesi-polttoaineseos sekoitettiin ennen kuvia.

Kuvaa 21 varten muovipulloista otettiin vain erottuneen polttoaineseoksen yläpuoleista liuosta. Kuvasta 20 nähdään muovipulloissa säilyttyjen polttoaineseosten värin tummenemista suolahappoa sisältävillä liuoksilla.



**Kuva 20.** Polttoaineseosten värimuutokset säilytyspulloissa 1220 h liuosten valmistamisen jälkeen.

Kuvan 21 perusteella havaitaan erottuneissa osissa polttoaineseoksia liuoksen värin vaalenemista suolahappoa sisältävillä seoksilla.



**Kuva 21.** Erottuneiden polttoaineiden värimuutokset 1220 h liuosten valmistamisen jälkeen.

## 6 Pohdinta

Molemmissa tutkimuksissa on mahdollista, että kokeen aikana suoritetuissa mittauksissa on tapahtunut virheitä. Inhimillisiä virheitä on voinut tapahtua punnituksissa, näytteen valmistuksessa sekä näytteen käsittelyssä, kuten liuosten pipetoinneissa. Mittauksia suoritettaessa laitteilla, koneen ohjeita on pyritty noudattamaan. Laitteen ilmoittamia tai selkeästi virheellisiä tuloksia on pyritty huomioimaan sekä suorittamaan kyseiset mittaukset uudestaan. Näytteitä käsiteltäessä mahdolliset kontaminaatiot toisista aineista tai näytteistä ovat mahdollisia niin laitteen sisällä kuin mittaajan toimesta. Kaiken kaikkiaan tutkimusta on pyritty tekemään käyttäen huolellisuutta ja tarkkaavaisuutta. Laitteiden mittausräjäytet on huomioitu ja käsitelty kappaleessa 4.3.

### 6.1 Kuparin aiheuttama polttoainekontaminaatio

Taulukosta 5 nähdään, että polttoaineseosten tiheydet sekä kinemaattiset viskositeetit eivät juurikaan muutu säilytyksen aikana. Seosten B20-1, -2 ja -3 tiheydet olivat  $816 \text{ kg/m}^3$  ja toteuttavat standardissa EN 590 (SFS-EN 590, 2022) vaaditun rajan. Myös kinemaattiset viskositeetit B20-polttoaineseoksilla toteuttavat standardissa EN 590 määrätyn välin. UCOME-biodiesel ylittää EN 590 standardin tiheysvaatimuksen, mutta kinemaattisen viskositeetin rajoihin UCOME mahtuu. Tutkituilla kuparipitoisuuksilla ei ollut vaikutusta polttoaineseosten tiheyteen tai kinemaattiseen viskositeettiin tutkitulla aikavälillä.

Verrattaessa metallinäytteitä sisältäneiden polttoaineseosten tiheyksiä ja kinemaattisia viskositeettejä kokeen lopuksi taulukosta 6 taulukossa 5 oleviin lähtötilanteisiin huomataan, etteivät tiheyden arvot oikeastaan muutu kokeen aikana. Kinemaattinen viskositeetti kasvoi hieman jokaisella näytteellä. Suurin muutos on BS-metallinäytteillä, joilla kinemaattisen viskositeetin muutos polttoaineseoksella B20-1 on  $0,04 \text{ mm}^2/\text{s}$  sekä B20-2 ja -3 seoksilla  $0,03 \text{ mm}^2/\text{s}$ . Säilytyksen jälkeen myös metallinäytteitä sisältäneet polttoaineseosten tiheydet toteuttavat EN 590 -standardin (SFS-EN 590, 2022). Kinemaattisen

viskositeetin muutokset olivat niin pieniä, että kokeen jälkeiset arvot täyttävät standardin EN 590 rajat.

B20-polttoaineseosten happoluvut kasvoivat kuparipitoisuuden lisääntyessä. Säilytyksen aikana kaikkien B20-polttoaineseosten happoluvut suurenivat. Taulukosta 7 voidaan todeta, että happoluvun muutokset ovat sitä suuremmat mitä enemmän kuparia lähtöaineessa on. Suurin muutos on täten B20-3 seoksella arvosta 0,15 mg KOH/g arvoon 0,28 mg KOH/mg. Verrattaessa B20-polttoaineseosten happolukuja standardin EN 14214 (2019) rajoitukseen huomataan, että kaikki seokset ovat alle vaaditun 0,50 mg KOH/g rajan. Myös UCOME-biodieselin happoluku 0,24 mg KOH/g on alle EN 14214 -standardin rajan.

Polttoaineseosten kiehumisen alkupisteet poikkeavat hieman toisistaan (kuva 9). Polttoaineseokset voidaan järjestää kiehumisen alkupisteiden mukaiseen järjestykseen seuraavasti: B20-2 > B20-1 > B20-3. Kiehumisen alkupisteet eivät noudata nesteiden kuparipitoisuuden järjestystä. Täten kuparipitoisuus ei selitä kiehumisen alkupisteiden eroavaisuutta. Muutoin polttoaineseosten tislauksikäyrissä ei näy suurta eroavaisuutta.

Taulukossa 8 on lueteltuna polttoaineseosten B20-1, -2 ja -3 tislauksominaisuudet standardin EN 590 (SFS-EN 590, 2022) mukaisesti. Taulukosta nähdään, että kaikki B20-polttoaineseokset täyttävät standardin tislauksominaisuuden vaatimukset. Myös UCOME-biodiesel täyttää tislauksominaisuuksiltaan tieliikennepolttoaineille suunnatun EN 590 -standardin. Kuparin lisäyksellä ei täten ole heikentävää vaikutusta polttoaineiden tislauksominaisuuksiin.

Taulukon 9 mukaan polttoaineseoksista tutkituista metallipitoisuuksista vain kuparin arvot muuttuivat kokeen aikana. CrMo-nuorrutusteräsnäytteellä kuparipitoisuudessa ei tapahtunut muutoksia. Jokaisella hiiliterästä sisältäneellä polttoaineseoksella kuparipitoisuus nousi yhden (1) ppm verran. Mittaustarkkuuden rajoissa SS 1 ja SS 2 -näytteillä ei tapahtunut kuparipitoisuuden muutoksia. SS 3 -näytteellä kuparipitoisuus puolestaan

laski pitoisuudesta 4 ppm pitoisuuteen 3 ppm. Kuvan 10 perusteella kuparipitoisuuden muutokset tapahtuivat BS-metalleilla ennen 308 h mittausta. Ruostumatonta terästä sisältäneen B20-3 polttoaineseoksen kuparipitoisuuden muutos tapahtui vasta 308 h säilytyksen jälkeen. Polttoaineen kuparikontaminaatiolla ei vaikuttaisi olevan kiihdyttävää vaikutusta metallinäytteistä irtoavan kuparimäärän pitoisuuteen.

Metallinäytettä sisältävien polttoaineseosten kuparipitoisuus ei voi olla selittävänä tekijänä polttoaineen kinemaattisen viskositeetin nousuun. Kuparipitoisuus kasvoi BS-näytteillä, CrMo -näytteillä kuparipitoisuus pysyi samana ja SS 3 -näytteellä kuparipitoisuus väheni. Silti jokaisen metallinäytettä sisältävän polttoaineseoksen kinemaattinen viskositeetti kasvoi kokeen aikana. Täten kinemaattisen viskositeetin nousuun ei kuparipitoisuuden muutos voi vaikuttaa.

Taulukossa 1 on lueteltu metallinäytteiden alkuainepitoisuudet. Suurin kuparipitoisuus oli ruostumattomalla teräksellä 0,96 % ja sekä hiiliteräksen että CrMo-nuorrutusteräksen kuparipitoisuus oli 0,20 %. Hiiliterästä sisältävillä polttoaineseoksilla kuparipitoisuus nousi ja CrMo-nuorrutusteräksellä kuparipitoisuus pysyi samana koko kokeen ajan. Ruostumattomalla teräksellä B20-3 polttoaineessa kuparipitoisuus laski. Täten voidaan todeta, että metallista irtoavan kuparin määrään ei vaikuta metallinäytteen alkuperäinen kuparipitoisuus.

SS 3 -näytteen kuparipitoisuuden väheneminen alle B20-3 polttoaineseoksen lähtötilanteen viittaa nesteessä olleen kuparin reagoineen kokeen aikana. Kupari on voinut reagoida polttoaineen tai metallin kanssa ja muodostaa pullon pohjalle saostumaa. Toinen vaihtoehto on, että kupari on reagoinut metallin pinnalla ja kiinnittynyt siihen. Kummankaan vaihtoehdon tapauksessa kuparia ei havaittaisi polttoaineesta testattavista metallipitoisuuksista.

Visuaalisen tarkastelun pohjalta metallinäytteissä havaittiin vain pientä kulumaa. Kuparillisyyksellä polttoaineseoksiin ei ollut tässä kokeessa merkitystä korroosion kannalta.



Polttoaineseosten värimuutokset tumman keltaisesta vaalean keltaiseen tapahtuivat nesteillä, jotka sisälsivät kuparia. Värimuutos tapahtui myös hiiliteräksen ja B20-1 polttoaineseoksen yhdistelmällä, jonka liuoksen kuparipitoisuus nousi kokeen aikana. Täten polttoaineen värimuutos voi indikoida polttoaineen sisältävän epäpuhtautta, tässä tutkimuksessa kuparia.

## 6.2 Suolahapon aiheuttama polttoainekontaminaatio

Kaikilla mitatuilla polttoaineseoksilla tiheys oli  $800 \text{ kg/m}^3$ . Standardin EN 590 (SFS-EN 590, 2022) kansallisen liitteen mukainen tiheyden alaraja on  $800 \text{ kg/m}^3$ , joten kaikki tutkitut polttoaineseokset toteuttavat standardin tiheysvaatimuksen. Taulukosta 10 nähdään, että kaikkien polttoaineseosten kinemaattiset viskositeetit sijoittuvat standardissa EN 590 vaadittuun väliin. Vesi-polttoaineseoksen kinemaattinen viskositeetti oli  $2,78 \text{ mm}^2/\text{s}$ , joka on hieman alhaisempi kuin muiden polttoaineseosten  $2,79 \text{ mm}^2/\text{s}$  kinemaattinen viskositeetti. Tämä ero ei kuitenkaan ole merkittävä. Voidaan todeta, että tiheyden ja kinemaattisen viskositeetin perusteella ei voida tunnistaa polttoaineessa olevaa vettä tai suolahappoa.

Kuvasta 12 huomataan polttoaineseosten kiehumisen alkupisteiden poikkeavan toisistaan. Kiehumisen alettua polttoaineseosten tislaukikäyrät ovat lähes samanlaiset. Kuvasta 13 nähdään polttoaineseosten tarkemmat kiehumisen alkupisteet sekä niiden keskinäinen sijoittuminen. Vesi-polttoaineseoksella on korkein kiehumisen alkupiste ja toiseksi korkein on suolahappo-polttoaineseoksella 0 ppm eli puhtaalla dieselillä. Kuvasta 13 myös huomataan, että kiehumisen alkupisteet alenevat suolahappopitoisuuden noustessa. Suolahappopitoisuuden kasvaessa myös polttoaineseoksen vesimäärä kasvaa, sillä lisätty suolahappo oli vesiliuos. Lisääntynyt vesi ei kuitenkaan selitä kiehumisen alkupisteiden laskua suolahappo-polttoaineseoksilla, sillä vesi-polttoaineseoksen vesipitoisuus vastasi 75 ppm suolahappo-polttoaineseoksen vesipitoisuutta. Täten suolahappo-polttoaineseos 50 ppm sisältää vähemmän vettä kuin korkeamman kiehumisen alkupisteen omaava vesi-polttoaineseos (taulukko 3).

Puhtaan dieselin, suolahappopitoisuus 0 ppm, tislusominaisuuksia mitattaessa saadut mittaussarjat poikkesivat toisistaan. Esimerkiksi kiehumisen alkupisteet erosivat useamman asteen verran. Täten tuloksissa ilmoitettu kiehumisen alkupisteen keskiarvo on hie- man matala ja voisi todellisuudessa olla vesi-polttoaineseoksen kiehumisen alkupistettä korkeampi. Yleisesti polttoaineseoksen tavallista alhaisempi kiehumisen alkupiste voi olla merkki polttoaineessa olevasta epäpuhtaudesta. Tässä tutkimuksessa alhainen kie- humisen alkupiste johtui suolahaposta, mutta myös ylimääräinen vesi polttoaineessa voisi laskea kiehumisen alkupistettä.

Vaikka tässä työssä eri polttoaineseosten kiehumisen alkupisteet viittaisivat epäpuhtauk- siin polttoaineessa, voidaan taulukon 10 avulla todeta, että kaikki tutkitut polttoaine- seokset toteuttavat EN 590 (SFS-EN 590, 2022) -standardin vaatimukset tislusominais- uuksille. Täten noudattamalla standardia EN 590 työssä tutkittujen polttoaineiden omi- naisuuksien perusteella työn polttoaineseokset olisivat käyttökelpoisia. On kuitenkin huomioitava, että standardiin EN 590 kuuluu vaatimuksia ominaisuuksille, joita tässä työssä ei testattu. Näiden testaamattomien ominaisuuksien, kuten vesipitoisuuden, pe- rusteella työn polttoaineseokset eivät välttämättä täyttäisi standardia EN 590.

Taulukon 11 mukaan hiiliteräsnäytteistä irtosi kokeen aikana polttoaineeseen kuparia, rautaa ja piitä. Kuparia irtosi jokaiseen polttoaineseokseen 644 h hiiliterästankojen liu- oksissa olon jälkeen. Kuparia irtosi myös 0 ppm suolahappopitoisuuden vertailuliuko- seen, joten kuparin irtoaminen hiiliteräsnäytteestä ei ole riippuvainen suolahaposta eikä vedestä. Kappaleessa 6.1 huomioitiin kaikista hiiliterästä sisältäneistä B20-polttoaine- seoksista löytyneen kuparia. Hiiliteräksestä siis tapahtuu kuparin valikoivaa liukenemistä kaikissa työssä tutkituissa polttoaineseoksissa. Hiiliterästangoista irtosi piitä 50 ppm ja 75 ppm suolahappo-polttoaineseoksiin. Irronnut pii havaittiin 308 h mittauksen kohdalla, eikä piitä irronnut enempää tämän jälkeen. Rautaa irtosi kaikissa suolahappoa sisältä- vissä polttoaineseoksissa ennen 308 h mittauksia. Raudan määrä nousi toisessa mittauk- sessa 50 ppm suolahappo-polttoaineseoksella pitoisuudesta 2 ppm pitoisuuteen 3 ppm ja 75 ppm polttoaineseoksella pitoisuudesta 2 ppm pitoisuuteen 4 ppm. Myös vesi-

polttoaineseoksessa havaittiin 1 ppm rauta-arvon nousu toisessa mittauksessa. Suolahapolla polttoaineen epäpuhtautena näyttäisi olevan kiihdyttävä vaikutus raudan irtoamiseen hiiliteräsnäytteestä. Korkeammat suolahappopitoisuudet myös irrottavat piitä hiiliterästangoista.

Jo pienimmälläkin 25 ppm suolahappopitoisuudella polttoaineessa oli hiiliterästä syövyttäviä vaikutuksia kahden vuorokauden sisällä kokeen aloittamisesta. Kokeen lopuksi kaikissa suolahapolle altistuneissa hiiliterästangoissa oli visuaalisesti havaittavia suuria muutoksia ja selkeää pinnan hapettumista. Hiiliteräsnäytteen ulkonäöllisesti kokema korroosio oli sitä suurempaa mitä vahvempi suolahappopitoisuus polttoaineessa oli. Hiiliterästangon nestepinnan yläpuoleisetkin osat kokivat korroosiota eli näytteen ei tarvinnut olla upotettuna suolahappo-polttoaineseokseen syöpyäkseen. Suolahappo-polttoaineseoksista on täytynyt nousta hiiliterästä syövyttäviä höyryjä, jollaisia ei puhtaasta diesel- ja vesi-vertailupolttoaineista syntynyt. Koska koe suoritettiin vetokaapissa, nämä muodostuneet syövyttävät höyryt ovat huoneenlämpötilassa haihtuvia. Muodostuneet syövyttävät höyryt ovat aiheuttaneet hiiliterästangon korroosion joko suoraan kaasumaisena olomuotona tai tiivistymällä tangon pintaan. Taulukon 11 mukaan sekä 25 ppm että vesi-polttoaineseoksissa olleista hiiliterästangoista oli irronnut kokeen lopuksi 2 ppm rautaa. Silti suolahapolle altistunut hiiliteräsnäyte oli ulkonäöllisesti kokenut enemmän korroosiota kuin vedelle altistunut näyte. Vesi-polttoaineseoksessa olleessa hiiliterästangossa ei ollut näkyviä muutoksia lainkaan.

Ruostumattomasta teräksestä irtosi polttoaineseoksiin rautaa ja piitä (taulukko 12). Ennen ensimmäistä mittausta piitä irtosi kaikkiin polttoaineseoksiin paitsi vesi-polttoaineseokseen. Piin arvo suolahappo-polttoaineseoksissa oli 2 ppm, eikä tämä arvo noussut jälkimmäisessä mittauksessa. Piin irtoaminen ei ole riippuvainen suolahaposta, sillä piitä irtosi myös 0 ppm vertailupolttoaineseokseen. Piin irtoaminen ei myöskään johdu vedestä, sillä vesi-polttoaineseokseen ei irronnut lainkaan piitä. Suolahapolle altistuneista ruostumattomista teräksistä irtosi polttoaineseoksiin rautaa ennen 308 h mittausta. SS 2 ja 3 -näytteistä irtosi rautaa 2 ppm ja näytteestä SS 4 irtosi rautaa 3 ppm. Nämä arvot

eivät muuttuneet toisessa mittauksessa. Tämän perusteella suolahappo edesauttaisi raudan irtoamista ruostumattomasta teräksestä jo kahden viikon ajanjaksolla. Vesi-polttoaineseoksessa ei havaittu muutosta rautapitoisuudessa, joten vesi ei edesauta raudan liukenemistä ruostumattomasta teräksestä.

Myös ruostumaton teräs reagoi nopeasti suolahappoon polttoaineessa. Kokeen lopuksi ruostumattoman teräksen kokema korroosio ei ulkonäöllisesti ollut yhtä suurta kuin hiiliteräsnäytteillä. Kuten hiiliterästangoilla, myös ruostumattoman teräksen nesteen yläpuoleinen pinta reagoi kokeen aikana. Suolahappo-polttoaineseoksesta muodostuvat höyryt aiheuttivat ruostumattoman teräksen nesteen yläpuoleiseen pintaan samean kerrostuman. Tämä kerrostuma paksuuntui ja tummeni suolahappopitoisuuden lisääntyessä, joten syövyttävässä höyryssä täytyy olla enemmän korrosoivaa ainetta mitä enemmän polttoaine sisältää suolahappoa. Vedellä polttoaineessa ei näyttänyt olevan vaikutusta ruostumattoman teräksen syöpymiseen.

Ruostumattoman teräksen nestepinnan alapuoleinen osio syöpyi epätasaisesti, sillä havaitut ruskeat pisteet sijaitsivat vain toisella puolella tankoa. Epätasaiseen syöpymiseen on voinut vaikuttaa metallin asento näytepullossa. Ruskeat pisteet ovat muodostuneet pullon lasireunaa lähellä olevalle tangon osiolle. Tangon nojatessa viistosti näytepullossa ruskeita pisteitä omaava osio on metallinäytteen yläpinnalla. Jos syövyttävät höyryt ovat syntyneet polttoaineseoksen sisällä, muodostuneet kaasukuplat ovat voineet hetkellisesti sijaita kyseisessä tangon kohdassa ja edesauttaa ruskeiden pisteiden muodostumista metallinäytteeseen. Jos nämä kaasukuplat eivät nesteessä pysyisi tangon asenosta johtuen näytteen alapuolella, se selittäisi ruskeiden pisteiden muodostumisen vain toiselle puolelle näytetankoa. Myös valon määrä on voinut olla runsaampaa kohdassa, johon ruskeat pisteet muodostuivat.

Taulukosta 13 nähdään, että kuten ruostumattomasta teräksestä, myös CrMo-nuorrotus-teräksestä irtosi rautaa ja piitä. Kaikista suolahappoa sisältävistä polttoaineseoksista löytyi 2 ppm piitä 308 h mittauksen kohdalla. Tämä määrä ei kasvanut myöhemmässä

mittauksessa. Vertailuliouksessa 0 ppm löytyi myös piitä pitoisuudella 2 ppm, mutta tämä oli vasta 644 h mittauksista tehty. Vesi-polttoaineseokseen ei irronnut lainkaan piitä CrMo-näytteestä. On mahdollista, että suolahappo nopeutti piin irtoamista CrMo-nuorrutusteräksestä. CrMo-nuorrutusteräksestä irtosi rautaa suolahappoa sisältävissä polttoaineseoksissa, mutta ei puhtaassa diesel- ja vesi-vertailuliouksissa. Pienemmillä suolahappopitoisuuksilla polttoaineesta löydetyn raudan määrä pysyi molemmissa mittauksissa pitoisuudessa 2 ppm. Kokeen aikana suolahappo-polttoaineseoksella 75 ppm rautapitoisuus kasvoi pitoisuudesta 3 ppm pitoisuuteen 5 ppm. Suolahappo irrottaa nopeasti CrMo-nuorrutusteräksestä rautaa ja irtoavan raudan määrään vaikuttaa polttoaineen suolahappopitoisuus. Koska vesi-polttoaineseokseen ei kokeen aikana irronnut rautaa, ei raudan irtoaminen ole vedestä johtuvaa.

Myös CrMo-nuorrutusterästen visuaalinen tarkastelu tukee suolahapon aiheuttavan nopeaa korroosiota CrMo-nuorrutusteräsnäytteille. CrMo-nuorrutusteräsnäytteillä nestepinnan yläpuoleinen osio tummui kaikilla suolahappoa sisältävillä polttoaineseoksilla. Täten CrMo-nuorrutusteräksetkin ovat kokeneet korrosoitumista polttoaineesta haihtuneesta syövyttävästä höyrystä. Visuaalisen tarkastelun perusteella pelkkä diesel ja vesidieseloseos eivät aiheuta näkyvää syöpymistä CrMo-nuorrutusteräksille.

Kuten ruostumattomilla teräksillä, CrMo-nuorrutusteräsnäytteillä 2 ja 3 havaittiin nestepinnan alapuolella ruskeita pisteitä vain toisella puolella tankoa. Ruskeat pisteet sijaitsivat vastaavasti kuin ruostumattomilla teräksillä nestepinnan alapuolella olevan tangon yläosassa (kuvat 16 a ja b). Vastaava päättely syövyttävän höyryn kaasukuplista polttoaineseoksessa pätee myös CrMo-nuorrutusteräksessä. Näytteillä CrMo 4 ja 5 ei havaittu ruskeita pisteitä nestepinnan alapuoleisessa osiossa, sillä kyseiset tangon osat olivat syvästi tummuneet. CrMo 4 ja 5 -näytteillä nestepinnan ylä- ja alapuolen tangon väreissä oli selkeä ero. Tankojen alapuoli oli tumma, mutta yläpuolen väriä voisi kuvailla ruosteiseksi. Sekä nestepinnan ylä- että alapuolen korroosio oli sitä suurempaa mitä enemmän suolahappoa polttoaineseos sisälsi.

Hiiliteräs, ruostumaton teräs sekä CrMo-nuorrutusteräs koostuvat pääosin raudasta (taulukko 1). Kuvasta 6 nähdään, että rauta on epäjalo metalli ja muodostaa vetyä suolahapossa. On siis mahdollista, että hiiliteräs, CrMo-nuorrutusteräs sekä ruostumaton teräs kehittävät vetyä suolahappoa sisältävissä polttoaineseoksissa. Kun suolahaposta, HCl, muodostuu vetykaasua, H<sub>2</sub>, jäljelle jää kloori-ioneita, Cl<sup>-</sup>. Kappaleessa 3.1.2 kerrotaan kloori-ionien reagoivan herkästi ja aiheuttavan pistesyöpymistä. Täten on mahdollista, että ruostumattoman teräksen ja CrMo-nuorrutusteräsnäytteiden ruskeat pisteet ovat pistesyöpymisestä aiheutuneita koloja. Muodostuneiden ruskeiden pisteiden varmistaminen rei'iksi ei ollut mahdollista, sillä tankojen mikroskooppiseen tarkasteluun ei tämän työn puitteissa ollut mahdollisuutta. Mahdollisesti vetykaasukuplat asettuvat hetkellisesti polttoaineessa olevan metallitangon pinnalle ja voivat näin edesauttaa ruskeiden pisteiden muodostumista ruostumattoman teräksen sekä CrMo-nuorrutusteräksen pintaan.

Hiiliteräksen, ruostumattoman teräksen ja CrMo-nuorrutusteräksen ruskeat pinnat ovat hapettuneet kokeen aikana. Teräsnäytteiden korkeasta rautakoostumuksesta johtuen voidaan olettaa kyseisten ruskeiden osien olevan rautaoksidia eli ruostetta. Teräsnäytteiden pintaan muodostunutta ruskeaa kerrosta ei tämän työn puitteissa ollut mahdollista varmistaa ruosteeksi.

Nikula (1988, kpl 9.7.4) kuvaa A. Nelsonin kehittämää valintataulukkoa rakenneaineista, jotka soveltuvat suolahapolle hapon lämpötilan ja väkevyyden perusteella. Taulukon perusteella tämän työn olosuhteissa esimerkiksi puhdas nikkeli tai molybdeenin olisivat soveltuvia rakenneaineita suolahapolle. Taulukon 1 mukaan ruostumaton teräs sisältää nikkeliä 8,01 %, mikä on selkeästi enemmän kuin hiiliteräksen 0,15 % ja CrMo-nuorrutusteräksen 0,19 % nikkelpitoisuudet. Ruostumaton teräs sisältää molybdeenia 0,29 %, hiiliteräs 0,03 % ja CrMo-nuorrutusteräs 0,22 %, joten ruostumaton teräs sisältää myös eniten molybdeenia. Ruostumattoman teräksen muita teräksiä korkeammat nikkeli- ja molybdeenipitoisuudet voivat selittää, miksi ruostumaton teräs kärsi visuaalisesti vähemmän korroosiosta kuin hiiliteräs ja CrMo-nuorrutusteräs.

Alumiininäytteitä sisältäneistä polttoaineseoksista löytyi vain piitä (taulukko 14). Piipitoisuus suolahappoa sisältävissä polttoaineissa oli kummassakin mittauksessa 2 ppm. Vertailuluoksessa 0 ppm piipitoisuus kasvoi ensimmäisen mittauksen jälkeen pitoisuuteen 2 ppm. Diesel-polttoaineessa alumiinista siis irtosi piitä, mutta suolahappo nopeutti reaktiota. Suolahappopitoisuudella ei näytä olevan merkitystä irtoavan piin määrään. Alumiininäytteestä ei irronnut lainkaan piitä vesi-polttoaineseokseen. Täten vesi ei vaikuta piin irtoamiseen alumiinista.

Kaikilla metallinäytteillä piipitoisuus vesi-polttoaineseoksessa oli koko kokeen ajan 1 ppm. Ruostumattomalla teräksellä, CrMo-nuorrutusteräksellä sekä alumiinilla puhtaan dieselin vertailuluoksessa piipitoisuus kokeen lopuksi oli 2 ppm. Vain hiiliteräksellä puhtaassa dieselissä piipitoisuus pysyi arvossa 1 ppm kokeen aikana. On mahdollista, että vesi suojaasi piin irtoamista ruostumattomasta teräksestä, CrMo-nuorrutusteräksestä sekä alumiinista. Toinen mahdollisuus on, että polttoaineessa oleva vesi vaikeuttaa piin tunnistamista polttoaineseoksesta.

Kokeen aluksi suolahappo-polttoaineseoksessa olleisiin alumiininäytteisiin muodostuneet kuplat sijaitsivat nestepinnan alapuolella olevan tangon yläpinnassa. Samalle alueelle, jossa kuplat havaittiin, oli kokeen lopuksi muodostunut vaaleita pisteitä. Tämä tukee aiempaa oletusta, että metallin pinnalle muodostuneet kuplat aiheuttaisivat tai edesauttaisivat jälkien syntymistä metalliin. Alumiini on myös epäjaloka metalli (kuva 6) ja näin ollen muodostaa suolahapossa vetykaasua. Vaikka alumiininäytteiden pintaan muodostuneita kuplia ei voitu testata, voidaan edellä olevan perusteella olettaa kuplien olleen vetyä. Alumiininäytteisiin, etenkin kuvassa 17 d olevaan Al 4 -näytteeseen syntyneitä jälkiä ei voitu vahvistaa rei'iksi, sillä laboratoriossa ei ollut käytössä mikroskooppia. Alumiininäytteiden visuaalinen tarkastelu sekä muodostuneiden jälkien dokumentointi oli hankalaa metallin vaalean ja kirkkaan pinnan vuoksi. Kuten muidenkin metallien kohdalla, myös alumiininäytteissä havaittiin sitä enemmän jälkiä mitä enemmän suolahappoa polttoaineseoksessa oli ollut. Visuaalisen tarkastelun perusteella vedellä ei näyttänyt olevan vaikutusta alumiiniin.

Kaikissa suolahapolle altistuneissa metallinäytteissä havaittiin nestepinnan yläpuoleisessa osiossa merkkejä korroosiosta. Teräsnäytteet, etenkin hiiliteräs ja CrMo-nuorrutusteräs, kärsivät suuresti korroosiosta myös nestepinnan yläpuoleisilla osilla. Työterveyslaitoksen (n.d., Kloorivety ja suolahappo) mukaan 20-prosenttinen suolahappo on haihtuvaa. Työterveyslaitos (n.d., Käyttäjän opas) huomauttaa, että vaikeastikin haihtuvasta aineesta voi vapautua epäterveellisiä pitoisuuksia ilmaan. Näiden perusteella on mahdollista, että polttoaineseoksista haihtuva syövyttävä höyry on suolahappoa, eli vetykloridikaasua, tai sen aerosolia. Koska näytepullot oli suljettu löyhästi korkeilla, niin haihtunut suolahappo jää pulloon ja voi näin syövyttää metallinäytteitä myös nestepinnan yläpuolelta.

Suolahappoa sisältäneissä polttoaineissa havaittiin liuoksen tummumista jokaisella eri metallinäytteellä verrattaessa sarjan 0 ppm vertailuliuokseen (kuva 18). Alumiininäytteitä sisältäneet suolahapollisten polttoaineseosten värimuutos ei ollut yhtä suuri kuin muilla metallinäytettä sisältäneillä polttoaineseoksilla. Verrattaessa polttoaineliuosten tummumista, ruostumatonta terästä ja CrMo-nuorrutusterästä sisältäneet polttoaineseokset tummuivat samantyyllisesti keltaisesta tumman keltaiseen ja lopulta ruskehtavaan keltaiseen. Hiiliteräsnäytettä sisältäneet polttoaineseokset tummuivat keltaisesta haalean kellertävään ja lopulta ruskehtavan keltaiseen.

Kaikista alumiinia, CrMo-nuorrutusterästä ja ruostumatonta terästä sisältäneistä suolahappo-polttoaineseoksista löydettiin kokeen lopuksi piitä pitoisuudella 2 ppm. Suolahappopitoisuudella 0 ppm olevat vertailuliuokset sisälsivät myös piitä ja niiden värit toimivat vertailukohtana. Täten liuosten värimuutos ei voi olla piin irtoamisesta johtuvaa. Ruostumatonta teräksestä ja CrMo-nuorrutusteräksestä oli irronnut rautaa suolahappoa sisältäviin polttoaineisiin. Polttoaineseosten rautapitoisuus oli suurin SS 4 ja CrMo 4 -metallinäytteitä sisältäneillä liuksilla. Näiden liuosten väri oli myös tummempi. Voidaan olettaa, että polttoaineseoksen tumma väri johtuu liuoksen liuenneesta raudasta. Koska suolahappopitoisuudella 600 ppm olevia polttoaineseoksia ei testattu, voidaan näidenkin liuosten tumma väri olettaa johtuvan suuresta määrästä polttoaineseen liuenneesta



raudasta. Liuoksiin liuennut rautapitoisuus voi olla peräisin metallipintoihin muodostuneesta tummasta ruosteesta eli rautaoksidista.

Hiiliteräsnäytteitä sisältäneiden suolahappo-polttoaineseosten tummaan taittava väri voidaan myös olettaa johtuvan liuksissa olleista rautapitoisuuksista. Ainoa polttoainesarja, josta löytyi kuparia, oli hiiliteräsnäytteitä sisältäneet polttoaineseokset. Täten polttoaineiden kuparipitoisuus voi selittää hiiliteräsnäytteitä sisältäneiden polttoaineiden erilaisen värimuutoksen (kuva 18). Kappaleessa 6.1 huomioitiin kuparin aiheuttaneen biodiesel-dieselpolttoaineseoksen värin vaalenemista. Tämä huomio tukee tämän kokeen havaintoa kuparia sisältävien polttoaineseosten muita näytteitä vaaleammasta värimuutoksesta.

Alumiininäytteitä sisältäneiden polttoaineseosten värimuutokselle ei löydy selitystä tehdyistä mittauksista. Kuvassa 18 d oleva polttoainesarja eroaa toisistaan vain suolahappopitoisuudessa. Täten sarjan hienoinen värimuutos voi olla suolahaposta johtuvaa. Tätä päätelmää tukee kuva 20, jossa suolahappoa sisältävien polttoaineseosten väri on tummempi kuin 0 ppm vertailuliuksen. Tällöin on mahdollista, että suolahappo itsessään vaikuttaa myös muiden metallinäytteitä sisältävien polttoaineiden värimuutoksiin.

Metallinäytteitä sisältäneissä vesi-polttoaineseoksissa ei havaittu selkeää värimuutosta. Vesi-polttoaineseoksista ei myöskään kokeen aikana löytynyt ruostumattomasta teräksestä, CrMo-nuorrutusteräksestä tai alumiinista liuenneita metalleja. Vain hiiliteräksestä vesi-polttoaineseokseen liukeni kuparia ja rautaa, jotka eivät itsessään riittäneet merkittävästi värjäämään polttoaineseosta.

Kuvassa 19 on muovipulloissa säilötyistä polttoaineseoksista havaitut nesteiden erottumiset. Suolahapon konsentraatio vaikuttaa suolahapon tiheyteen (Haavisto ja muut, 2005, s. 149). Lämpötilassa 20 °C suolahapon tiheys vaihtelee 1003,2 – 1198,0 kg/m<sup>3</sup> välillä konsentraation ollessa 0,275 mol/dm<sup>3</sup> ja 13,14 mol/dm<sup>3</sup> välillä (Haavisto ja muut, 2005, s. 149). Veden tiheys 20 °C lämpötilassa on 1000 kg/m<sup>3</sup> (Kervinen & Smolander,

2005, s. 78). Kaikkien tutkimuksen polttoaineseosten tiheydeksi mitattiin  $800 \text{ kg/m}^3$  (taulukko 10). Täten suolahappoa sisältävien polttoaineseosten erottuva neste voi olla suolahappoliuosta, sillä suolahappo tiheämpänä aineena kerääntyisi seoksen pohjalle. Vastaavasti vesi-polttoaineseoksen erottuva neste on todennäköisesti vettä, sillä vesi on käytettyä dieseliä tiheämpää.

Suolahappoa sisältäneissä polttoaineissa erottunut neste oli tummaa verrattuna muuhun polttoaineeseen (kuva 19). Kokeen alussa käytetty suolahappo oli väriltään veden kaltaista, joten voidaan olettaa, että suolahappo on reagoinut polttoaineessa olevien ainesosien kanssa. Kuvan 21 perusteella suolahappoa sisältäneiden erottuneiden polttoaineiden värit ovat vaaleampia kuin 0 ppm vertailuliuksen. Täten suolahapon reaktio polttoaineessa on aiheuttanut sekä polttoaineen vaalentumisen että erottuneen suolahapon värjäytymisen. Koska polttoaineseoksia sekä erottuneita suolahappoja ei voitu testata, seoksissa reagoineita ainesosia on vaikea arvioida. Vesi-polttoaineseoksesta erottuneesta vedestä ei havaittu värimuutoksia, joten veden reagoinnista polttoaineessa ei visuaalisen tutkimuksen avulla voida tehdä päätelmiä.

Kuvassa 19 erottunut suolahappo oli tummaa ja kuvassa 21 erottunut polttoaine vaaleaa. Samassa muovipullossa nämä erottuneet liuokset näyttävät yhdessä tummilta verrattuna puhtaaseen dieseliin (kuva 20). Tämä tukee aiempaa päätelmää, jossa todettiin suolahapon mahdollisesti aiheuttavan polttoaineseoksen tummemman värisävyn verrattuna 0 ppm vertailuliukseen. Kuvassa 20 vesi-polttoaineseoksella on sama värisävy kuin 0 ppm vertailuliuksella.

Kappaleessa 2.2 kerrottiin Singaporessa 2022 rikkoontuneista laivojen laitteistoista. Muun muassa suodattimissa, ruiskutuslaitteistoissa ja polttoainepumpuissa oltiin havaittu ongelmia. Kappaleen 3.2 lopussa käsiteltiin dieselmoottorin polttoainejärjestelmän osia ja ruiskutusventtiilien todettiin olevan ruostumatonta terästä, polttoainesuodattimet voivat olla alumiinia ja polttoainepumput alumiini- tai kuparipohjaisia seoksia. Tehdyn suolahappotutkimuksen perusteella pienellä 25 ppm

suolahappopitoisuuden kontaminaatiolla voi olla kyseisiä metalleja syövyttäviä sekä heikentäviä ominaisuuksia. Täten polttoainejärjestelmän osat kuten ruiskutusventtiilit, suodattimet ja pumput ovat rikkoontumisvaarassa suolahappokontaminoituneen polttoaineen kanssa.

Singaporesta vuonna 2022 löytyi polttoainetta, jonka yksittäisen orgaanisen klooriyhdisteen määrä oli jopa 6000 mg/kg (CIMAC, 2022). Tässä työssä suurin tutkittu suolahapon määrä polttoaineessa oli 600 ppm eli vain kymmenesosa Singaporesta löydetyistä yksittäisen orgaanisen klooriyhdisteen määristä. Muut työssä tutkituista suolahappopitoisuuksista olivat huomattavasti pienempiä. Tutkimuksessa huomattiin pienenkin suolahapon määrän polttoaineessa aiheuttavan haittaa metalleille. On siis ymmärrettävää, että Singaporen kontaminoitunutta polttoainetta käyttäneet laivat kärsivät suuria vahinkoja ja laitteistojen rikkoontumisia. Lopuksi on kuitenkin tärkeää huomioida, että kaikki polttoaineesta löydetty orgaaninen klooriyhdistemäärä tuskin muuntuu suolahapoksi. Voitaan kuitenkin olettaa, että mitä enemmän orgaanisia klooriyhdisteitä polttoaineesta löytyy, sitä enemmän tai vahvempaa suolahappoa voi muodostua.

Kappaleessa 2.2 käsiteltiin orgaanisten klooriyhdisteiden muuntumista suolahapoksi dieselmoottorissa. Oletettavasti orgaaniset klooriyhdisteet ensin höyrystyvät polttoaineesta ja tämän jälkeen reagoivat polttoaineessa olevan veden kanssa muodostaen suolahappoa. Tällöin suolahapon muodostumiselle määrälliset rajat asettavat orgaanisten klooriyhdisteiden määrä polttoaineessa sekä olemassa oleva veden määrä. Eräs rajoittava tekijä on myös millaisia molekyylejä orgaaniset klooriyhdisteet ovat. Tämä vaikuttaa siihen, kuinka herkästi molekyyli muodostaa suolahappoa.

## 7 Johtopäätökset

Tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää, miten dieselpohjaisen polttoaineen kontaminoituminen vaikuttaa meriliikenteessä käytettävien polttoaineiden ominaisuuksiin ja moottoreihin. Tutkimus rajattiin koskemaan moottorista löytyviä valikoituja metalleja. Työ jaettiin kahteen erilliseen tutkimukseen kontaminaation aiheuttajan mukaan. Ensimmäinen tutkimusosio koski biodiesel-dieselpolttoaineseoksen kuparikontaminaatiota ja sen aikaansaamaa syöpymistä valituille teräslaaduille. Työn toinen osio käsitteli orgaanisten klooriyhdisteiden muuntumista polttoainejärjestelmässä suolahapoksi ja sen aiheuttamaa korroosiota valikoiduille metalleille.

Kuparin aiheuttamassa polttoainekontaminaatiossa tilavuusprosentillisesti valmistettuihin B20 biodiesel-dieselpolttoaineseoksiin lisättiin kuparia vastaamaan pitoisuuksia 0 ppm, 2 ppm ja 4 ppm. Hiiliteräs-, ruostumaton teräs- ja CrMo-nuorrutusteräsnäytteiden reagointia tutkittiin kuparikontaminoituneissa B20-polttoaineseoksissa sekä kontaminaation vaikutusta polttoaineen fysikaalis-kemiallisiin ominaisuuksiin. Tehdyn tutkimuksen perusteella voidaan todeta, että

- Kuparikontaminoitunut polttoaine ei vahvista tutkittujen metallien korroosiota.
- Kaikkien hiiliteräsnäytteitä sisältäneiden B20-polttoaineseosten kuparipitoisuus nousi. Ruostumatonta terästä sisältäneen B20-3 polttoaineseoksen kuparipitoisuus laski.
- Metallinäytteen kuparipitoisuus ei vaikuta B20-polttoaineseokseen liukenevaan kuparin määrään.
- Visuaalisen tarkastelun perusteella metallit kärsivät vain pienestä kulumisesta. Kuparia sisältäneet polttoaineseokset vaalenivat kokeen aikana.
- Kuparikontaminoituneella polttoaineella ei ollut vaikutusta polttoaineseoksen tiheyteen. Kinemaattinen viskositeetti kasvoi hieman metallinäytteitä sisältäneillä polttoaineseoksilla.

- Polttoaineseokseen lisätty kupari nosti B20-polttoaineseosten happolukua. Happoluvut myös kasvoivat säilytyksen aikana sitä enemmän, mitä enemmän kuparia oli lähtötilanteessa.
- Kuparin lisäyksellä ei ollut vaikutusta B20-polttoaineseoksen tislusominaisuuksiin.

Suolahapon aiheuttamassa polttoainekontaminaatiossa fossiiliseen dieselpolttoaineseen lisättiin suolahappoa vastaamaan pitoisuuksia 0 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 75 ppm ja 600 ppm. Lisäksi valmistettiin vesi-polttoaineseos toiseksi vertailuluokseksi. Hiiliteräs-, ruostumaton teräs- ja CrMo-nuorrutusteräsnäytteiden sekä alumiinin reagointia tutkittiin valmistetuissa polttoaineseoksissa. Osalle valmistettuja polttoaineseoksia mitattiin fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia. Tutkimuksesta saatujen tulosten perusteella voidaan todeta, että

- Suolahappoa ja vettä sisältäneet polttoaineseokset toteuttivat tieliikennepolttoaineen standardin EN 590 (SFS-EN 590, 2022) vaatimukset tiheyden, kinemaattisen viskositeetin ja tislusominaisuuksien osalta.
- Tiheyden ja kinemaattisen viskositeetin perusteella polttoaineen kontaminaatiota ei voitu havaita.
- Polttoaineseoksen suolahappopitoisuuden noustessa liuoksen kiehumisen alkupiste aleni.
- Kaikki metallinäytteet reagoivat 44 tunnin sisällä suolahappoa sisältävissä polttoaineseoksissa. Alumiinin pintaan muodostui näkyviä kuplia.
- Kaikissa metallinäytteissä, jotka olivat olleet kosketuksissa suolahapon kanssa, oli kokeen jälkeen havaittavia syöpymisen merkkejä. Visuaalisesti eniten reagoivat CrMo-nuorrutusteräs ja hiiliteräs.
- Jo 25 ppm suolahappopitoisuus polttoaineessa riittää aiheuttamaan metalliin näkyvää korroosiota.
- Hiiliteräksestä irtosi kuparia kaikissa polttoaineseoksissa. Muista metallinäytteistä ei irronnut kuparia lainkaan.

- Ruostumattomalta teräkseltä, CrMo-nuorrutusteräkseltä ja alumiinilta irtosi piitä kaikkiin paitsi vesi-polttoaineseokseen. Hiiliteräksestä irtosi piitä vain polttoaineseoksiin, joiden suolahappopitoisuus oli 50 ppm ja 75 ppm.
- CrMo-nuorrutusteräksestä ja ruostumattomasta teräksestä irtosi rautaa suolahappoa sisältävillä polttoaineseoksilla. Hiiliteräksestä irtosi rautaa myös vesi-polttoaineseoksella.
- Ruostumattoman teräksen ja CrMo-nuorrutusteräksen nestepinnan alapuoleisen osion yläpuolella oli ruskeita pisteitä kokeen jälkeen. Alumiinilla vastaavassa kohdassa oli vaaleita jälkiä.
- Metallinäytteiden nestepinnan yläpuoleiset osiot syöpyivät suolahappoa sisältävillä polttoaineseoksilla. Suolahappo-polttoaineseoksesta höyrystyy syövyttävää kaasua, joka aiheuttaa metallin pintaan korroosiota.
- Metallinäytteiden suurempaan korroosioon nestepinnan ylä- sekä alapuolella vaikutti korkeampi suolahappopitoisuus polttoaineessa.
- Metallinäytteen sisältäneet suolahapolliset polttoaineseokset tummuivat.
- Säilytyksessä ylimääräpolttoaineseoksissa tapahtui nesteiden erottumista suolahappoa ja vettä sisältävillä liuksilla. Erottuneet nesteet olivat polttoaine sekä suolahappo ja vesi. Erottuneen polttoaineen väri oli vaaleampaa verrattuna vertailuliukuksiin.
- Vedellä ei ollut näkyvää vaikutusta metallinäytteiden korroosioon.
- Vesi-polttoaineseos liuottaa vain hiiliteräksestä metalleja.

Työn molemmat kokeelliset osuudet käsittelivät metallien korroosiota kontaminoituneessa polttoaineessa. Molempien tehtyjen kokeiden perusteella voidaan huomioda, että

- Hiiliteräksestä irtoaa kuparia puhtaassa dieselissä, B20-polttoaineseoksessa sekä kuparilla kontaminoituneessa B20-polttoaineseoksessa että vedellä ja suolahapolla kontaminoituneessa dieselissä.
- Polttoaineen alhaisempi kiehumisen alkupiste voi olla merkki kontaminaatiosta.

- Polttoaineessa tapahtuva värimuutos voi indikoida pienestäkin kontaminaatiosta.

Työn edetessä ja tuloksia käsiteltäessä uusia tutkimuskysymyksiä ja -ideoita nousi esiin. Ensimmäisenä huomiona on polttoaineiden säilöntälämpötila upotuskokeen aikana. Tämän lämpötilan olisi hyvä vastata polttoaineen lämpötilaa moottorin niissä osissa, joissa tutkittavat metallit ovat. Tehdyissä tutkimuksissa kuparin aiheuttaman kontaminaation tapauksessa polttoainenäytteet oli mahdollista säilöä lämpökaapissa 50 °C lämpötilassa. Tutkittaessa suolahappokontaminoitunutta polttoainetta metalleja sisältäviä polttoainenäytteitä ei voitu lämmittää eikä säilöä huoneenlämpötilaa korkeammassa lämpötilassa mahdollisen vedyn muodostuksen vuoksi. Tämän tutkimusosion reaktiot olisivat voineet olla voimakkaampia, jos käytetty lämpötila olisi saatu nostettua korkeammaksi.

Työtä tehdessä nousi mieleen kysymys: tulisiko tutkimuksen koeajan vastata aikaa, jolla alus kulkee kahden tankkauksen välillä. Tällöin esimerkiksi polttoainesäiliössä tapahtuva korrosio olisi suoraan verrattavissa saatuihin koetuloksiin. On huomioitava, että erilaiset alukset tankkaavat erilaisin väliajoin ja samakin alus voi tankata epäsäännöllisin välein. Täten yhtä oikeaa tutkimusajanjaksoa on vaikea määrittää. Lisäksi täytyy huomioida, että suurimassa osassa polttoainejärjestelmää polttoaine virtaa ja vaihtuu, eikä paikallaan tehtävän tankkausvälin huomioiva laboratoriotesti vastaa tällaista todellisuutta. Onkin ymmärrettävää, että monimutkaisiin laitteisiin viittaavissa laboratorio-olosuhteissa tehtävissä kokeissa tehdään yksinkertaistuksia. Aluksen keskimääräisen tankkausvälin asettaminen koeajaksi vastaisi kuitenkin kyseisen polttoaine-erän aiheuttamia vaikutuksia polttoainejärjestelmässä.

Koeajan pituudella voi olla vaikutusta metallinäytteiden syöpymiseen. Myös polttoaineen vaihtaminen kesken kokeen tuoreeseen erään voisi vaikuttaa metallien reagointiin polttoainenäytteessä. Polttoaineen vaihtaminen kokeen aikana vastaisi aluksen tankkaamista, jolloin polttoaine vaihtuu uuteen ja moottorin metalliosat pysyvät samoina. On mahdollista, että metallinäyte ja kontaminoitunut polttoaine kuluttavat reagoivat aineet loppuun, jolloin polttoaineen vaihto mahdollistaisi uusien reaktioita aiheuttavien

ainesosien tuomisen näytteeseen. Tällaisella koejärjestelyllä voitaisiin testata miten kertaalleen reagoineet metallinäytteet reagoivat uudelleen reagoimattomassa polttoaineliuoksessa. Esimerkiksi, jos alus käyttää toistuvasti samalla tavoin kontaminoitunutta polttoainetta, syöpykö moottorin osat nopeammin vai kehittävätkö ne suojaavan pinnoitteen.

Viimeisenä huomiona on käytetyt metallinäytteet, niiden koko ja muoto. Tehdyn kokeen aikana huomioitiin käytettyjen metallinäytteiden suuri koko, minkä vuoksi metallinäytteiden mahdolliset massan muutokset eivät olleet mahdollista punnita tarkasti. Pienemmät ja kevyemmät metallinäytteet voitaisiin punnita tarkemmalla vaa'alla ja näin saada mahdolliset massahäviöt tai -lisäykset näkyviin. Siitonen (1988c, s. 857) luettelee vaurioanalyysissä huomioitavia tekijöitä kuten virtausnopeus, lämpötilan muutokset, altistus-aika sekä materiaalin muotoilu ja käytetyt valmistusmenetelmät, esimerkiksi hitsaus. Kaikkea on vaikea huomioida laboratoriossa tehtävillä kokeilla, mutta esimerkiksi materiaalin geometrisen rakenteen vaikutus, eri materiaalien liitoskohtien kestävyys ja polttoaineen virtauksesta aiheutuva eroosiokorroosion tutkiminen olisivat paitsi hyödyllisiä mutta myös mielenkiintoisia tutkimuskohteita.



## 8 Yhteenveto

Biodieseleiden yhteensopivuutta dieselmootoreissa käytettävien metallien kanssa on tutkittu laajasti. Tehdyt tutkimukset ovat koskeneet puhdasta biodieseliä sekä dieselin ja biodieselin sekoituksia. Biodieselin on havaittu olevan hyvin korrosoivaa kuparille ja aiheuttaneen kuparinäytteiden massahäviötä. Kuparia sisältävistä moottorin osista voi irrota kuparia polttoaineeseen aiheuttaen polttoaineen kontaminoitumisen.

Singaporessa vuonna 2022 löytyi laaja laivaliikennettä koskeva polttoainekontaminaatio, jonka seurauksena yli 100 alusta kärsi moottorin osien rikkoontumisista kahden kuukauden aikana. HSFO-polttoaineesta löytyi suuria pitoisuuksia orgaanisia klooriyhdisteitä, jotka aluksen polttoainepumpussa voivat muodostaa suuresti korrosoivaa suolahappoa.

Työssä tutkittiin kahden eri tavoin kontaminoituneen polttoaineen vaikutuksia dieselmootorissa käytettävien metallien korroosioon sekä kontaminoituneen polttoaineen vaikutuksia polttoaineen fysikaalis-kemiallisiin ominaisuuksiin. Työn alussa käsitellään orgaanisia klooriyhdisteitä, niiden aiheuttamaa kontaminaatiota sekä yhdisteiden tunnistusmenetelmiä polttoaineesta. Tämän jälkeen käsitellään korroosiota, sen muotoja ja korroosionopeuteen vaikuttavia tekijöitä.

Työn ensimmäisessä kokeellisessa osuudessa, kuparikontaminoituneen polttoaineen tutkimuksessa hiiliteräs-, ruostumaton teräs- ja CrMo-nuorrutusteräsnäytteet upotettiin osittain biodiesel-dieselpolttoaineseoksiin, joihin oli lisätty kuparia. Biodiesel-dieselpolttoaineseos B20 koostui 80 tilavuusprosentista fossiilisesta LFO-polttoaineesta ja 20 tilavuusprosentista UCOME-biodieseliä. Kuparikontaminoituneiden B20-polttoaineseosten kuparipitoisuudet olivat 0 ppm, 2 ppm ja 4 ppm. Metallinäytteitä sisältäneet polttoaineseokset säilöttiin lämpökaapissa 50 °C lämpötilassa 692 h. Teräsnäytteistä polttoaineseoksiin liuenneita metallipitoisuuksia mitattiin kahdesti kokeen aikana. Tutkimukseen kuului metallinäytteiden sekä polttoaineseosten visuaalinen arviointi viisi kertaa. Työssä mitattiin B20-polttoaineseosten sekä metallinäytettä sisältäneiden polttoaineliuosten

tiheys ja kinemaattinen viskositeetti. Lisäksi B20-polttoainenäytteistä tutkittiin happoluvut ja tislusominaisuudet.

Työn toinen kokeellinen osuus käsitteli suolahappokontaminoitunutta polttoainetta. Fossiiliseen LFO-polttoaineeseen lisättiin suolahappoa pitoisuuksissa 0 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 75 ppm ja 600 ppm. Lisäksi valmistettiin vesi-polttoainevertailuliuos. Valmistettuihin polttoaineseoksiin upotettiin osittain alumiini-, hiiliteräs-, ruostumaton teräs- ja CrMo-nuorrutusteräsnäytteet. Mahdollisen vedyn muodostumisen vuoksi näytteet säilytettiin vetokaapissa. Koeaika oli vähintään 644 h. Kokeen aikana polttoainenäytteiden metallipitoisuudet mitattiin kahdesti ja suolahappo-polttoaineseoksissa olleiden näytteiden visuaalinen arviointi suoritettiin neljä kertaa. Suolahaposta aiheutuvan syöpymisvaaran vuoksi työn aluksi vain osalle polttoaineseoksista mitattiin tiheys, kinemaattinen viskositeetti ja tislusominaisuudet. Suolahappopitoisuudella 600 ppm olleille polttoaineseoksille ja niiden metallinäytteille suoritettiin vain visuaalinen tarkastus.

Kuparilla kontaminoituneen polttoaineen ei havaittu vahvistavan tutkittujen metallien korroosiota. Hiiliterästä sisältäneiden polttoaineseosten kuparipitoisuus nousi, CrMo-nuorrutusterästä sisältäneissä polttoaineseoksissa ei tapahtunut metallipitoisuuden muutoksia ja ruostumatonta terästä sisältänyt B20-3 polttoaineseoksen kuparipitoisuus laski. Metallinäytteiden omalla kuparipitoisuudella ei ollut vaikutusta polttoaineseokseen liukenevan kuparin määrään. Visuaalisessa tarkastelussa metallinäytteillä havaittiin vain pientä kulumista. Kuparipitoiset polttoaineseokset vaalenivat kokeen aikana. Kuparilla polttoaineessa ei ollut vaikutusta tiheyteen tai B20-polttoaineseosten tislusominaisuuksiin. Metallinäytteitä sisältäneillä polttoaineseoksilla kinemaattinen viskositeetti kasvoi. B20-polttoaineseosten happoluvut kasvoivat säilytyksen aikana. Happoluvun kasvu oli suurempaa mitä enemmän kuparia polttoaine sisälsi.

Verratessa suolahappoa ja vettä sisältävien polttoaineseosten tiheyttä ja kinemaattista viskositeettiä dieselin vastaaviin arvoihin, ei kontaminaatiota voitu näiden ominaisuuksien perusteella tunnistaa. Merkki kontaminaatiosta oli polttoaineseosten kiehumisen

alkupisteiden aleneminen suolahappopitoisuuden noustessa. Kontaminoituneiden polttoaineseosten tislauksominaisuudet täyttivät kuitenkin tieliikennepolttoaineelle asetetun standardin vaatimukset. Kaikki metallinäytteet reagoivat nopeasti suolahappoon polttoaineessa. Kokeen lopuksi kaikissa suolahapolle altistuneissa metallinäytteissä oli näkyviä syöpmisen merkkejä, jopa pienimmällekin 25 ppm suolahappopitoisuudelle altistuneissa metallinäytteissä. Jokaisesta metallinäytteestä irtosi piitä johonkin polttoaineseokseen. Hiiliteräksestä, ruostumattomasta teräksestä ja CrMo-nuorrutusteräksestä irtosi lisäksi rautaa. Vesi-polttoaineseokseen liukeni metalleja vain hiiliteräksestä. Vain hiiliteräksestä oli kokeen lopuksi irronnut kuparia jokaiseen polttoaineseokseen. Kokeen lopuksi havaittiin, että metallinäytteen ei tarvitse olla kosketuksissa suolahappoa sisältävään polttoaineeseen syöpyäkseen. Metallinäytteiden syöpyminen kokonaisuudessaan oli sitä voimakkaampaa mitä enemmän suolahappoa polttoaine sisälsi. Vedellä polttoaineessa ei ollut näkyvää vaikutusta metallinäytteiden syöpmiseen.

Metallinäytteiden kanssa suolahappoa sisältäneissä polttoaineissa tapahtui liuoksen tummumista. Vesi-polttoaineseoksissa ei havaittu merkittävää värimuutosta metallinäytteiden kanssa. Muovipulloissa havaittiin suolahappoa ja vettä sisältävillä seoksilla nesteiden erottumista. Näissä näytteissä suolahappoa sisältäneiden seosten erottuneet polttoaineet olivat vaalentuneet verrattuna vertailuliuoksiin.

Molemmista kokeellisista töistä havaittiin hiiliteräksestä liukenevan kuparia polttoaineisiin. Lisäksi huomattiin, että pienikin kontaminaatio polttoaineessa voi aiheuttaa liuokseen värimuutoksen. Polttoaineen kontaminaatio ei aina ole havaittavissa liuoksesta mitatuista fysikaalis-kemiallisista ominaisuuksista ja asetettujen standardien toteuttavat polttoaineet voivat aiheuttaa haittaa laivan laitteistoille ja sen myötä miehistölle. Täten polttoaineiden tutkiminen on tärkeää, sillä se antaa lisätietoa polttoaineiden vaikutuksista moottoreihin sekä polttoainejärjestelmän osiin ja edesauttaa moottorin turvallista käyttöä.

## Lähteet

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2021, 10. helmikuuta). *Substances A-Z*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Noudettu 11.4.2023 osoitteesta <https://wwwn.cdc.gov/TSP/substances/SubstanceAZ.aspx>
- American Society for Testing and Materials. (2020). *Standard Test Method for Determination for Chemical Species in Marine Fuel Oil by Multidimensional Gas Chromatography/Mass Spectrometry* (ASTM D7845 – 20).
- Anton Paar. (n.d.). *SVM 3000 Stabinger Viscometer*. Anton Paar. Noudettu 9.6.2023 osoitteesta <https://photos.labwrench.com/equipmentManuals/1798-446.pdf>
- Bass, C. (2022, 22. marraskuuta). *No more mysteries about marine biofuels – your top six questions answered*. Wärtsilä. Noudettu 20.7.2023 osoitteesta <https://www.wartsila.com/insights/article/no-more-mysteries-about-marine-biofuels-your-top-six-questions-answered>
- Bee, S. (2022, 8. elokuuta). *Fuel Contamination Issue – a VPS Update on Challenges & Solutions*. VPS. Noudettu 16.7.2023 osoitteesta [https://www.vpsveritas.com/sites/default/files/2023-03/vps\\_article\\_fuel\\_contamination\\_issue.pdf](https://www.vpsveritas.com/sites/default/files/2023-03/vps_article_fuel_contamination_issue.pdf)
- Bruun, N. (2022). *Bio-oils in Contact with Steels and Copper Surfaces* [väitöskirja, Åbo Akademi University]. Doria. <https://urn.fi/URN:ISBN:978-952-12-4203-8>
- Bureau Veritas. (2022, 7. huhtikuuta). *Your questions answered on Chlorinated Compounds in Singapore*. Bureau Veritas. Noudettu 26.6.2023 osoitteesta <https://commodities.bureauveritas.com/newsroom/chlorinated-compounds-hsfo-singapore>
- Chandran, D., Kiat, N. H., Nang, H. L. L., Suyin, G., Choo, Y. M. & Jahis, S. (2016). Compatibility of biodiesel fuel with metals and elastomers in fuel delivery system of a diesel engine. *Journal of Oil Palm Research*, 28 (1), s. 64 – 73. <https://doi.org/10.21894/jopr.2016.2801.08>
- Chandran, D., Raviadaran, R., Lau, H. L. N., Numan, A., Elumalai, P. V. & Samuel, O. D. (2023). Corrosion characteristic of stainless steel and galvanized steel in water emulsified diesel, diesel and palm biodiesel. *Engineering Failure Analysis*, 147 (107129). <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2023.107129>

- Committee on Emergency and Continuous Exposure Guidance Levels for Selected Submarine Contaminants, Committee on Toxicology, Board on Environmental Studies and Toxicology, & Division on Earth and Life Studies. (2009). *Emergency and Continuous Exposure Guidance Levels for Selected Submarine Contaminants: Volume 3*. The National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/12741>
- Corrosionpedia. (2018, 22. joulukuuta). *Organic Chloride*. Corrosionpedia. Noudettu 8.3.2023 osoitteesta <https://www.corrosionpedia.com/definition/1491/organic-chloride>
- Davis, J. R. (toim). (2000). The Effects and Economic Impact of Corrosion. Teoksessa *Corrosion: Understanding the Basics*. ASM International, Materials Park, Ohio, USA. s. 1 – 20. Noudettu 25.5.2023 <https://www.uv.mx/personal/rorozco/files/2011/02/THE-EFFECTS-AND-ECONOMIC-IMPACT-OF-CORROSION.pdf>
- Environment Protection Authority Victoria, (2021, 6. huhtikuuta). *Chlorinated hydrocarbons and your health*. Environment Protection Authority Victoria. Noudettu 10.3.2023 osoitteesta <https://www.epa.vic.gov.au/for-community/environmental-information/environmental-public-health/chlorinated-hydrocarbons-and-your-health>
- Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) No 1272/2008. (2008, 16. joulukuuta). EUR-Lex. Noudettu 5.4.2023 osoitteesta <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:02008R1272-20221217&from=EN>
- European Environment Agency. (n.d.). *Chlorinated hydrocarbon*. European Environment Agency. Noudettu 8.3.2023 osoitteesta <https://www.eea.europa.eu/help/glossary/eea-glossary/chlorinated-hydrocarbon>
- Fazal, M. A., Haseeb, A. S. M. A. & Masjuki, H. H. (2012). Degradation of automotive materials in palm biodiesel. *Energy*, 40 (1). s. 76 – 83. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.02.026>
- Haavisto, A., Karkela, L. & Varho, K. (2005). Kemia. Teoksessa R. Happonen (toim.), *MAOL-taulukot* (s. 125 – 159). Otava.

- Henrikson, S. & Hinttala, J. (käänt.). (1988). Valuraudat, hiiliteräkset ja niukkaseosteiset teräkset. Teoksessa P. J. Tunturi (toim.), *Korroosiokäsikirja* (s. 443 – 454). Suomen Korroosioyhdistys SKY.
- Henttonen, J., Peltomäki, J. & Uusitalo, S. (2006). *Tekniikan matematiikka 2* (2. painos). Edita.
- International Council On Combustion Engines. (2022, lokakuuta). *2022 Organic Chlorides, marine fuels incidents*. CIMAC. Noudettu 8.2.2023 osoitteesta [https://www.cimac.com/cms/upload/Publication\\_Press/WG\\_Publications/CIMAC\\_WG7\\_Fuels\\_-\\_2022\\_Organic\\_chloride\\_fuel\\_incidents.pdf](https://www.cimac.com/cms/upload/Publication_Press/WG_Publications/CIMAC_WG7_Fuels_-_2022_Organic_chloride_fuel_incidents.pdf)
- International Labour Organization. (n.d.). *Kansainväliset kemikaalikortit (ICSCs)*. International Labour Organization. Noudettu 11.4.2023 osoitteesta [https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.listcards3?p\\_lang=fi](https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.listcards3?p_lang=fi)
- International Organization for Standardization. (2001). *Petroleum and related products – Determination of chlorine and bromine content – Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry* (ISO 15597:2001).
- International Organization for Standardization ISO. (2017). *Petroleum products – Fuels (class F) – Specifications of marine fuels*. (ISO 8217:2017(E)).
- Jaarinen, S. & Niiranen, J. (2005). *Laboratorion analyysitekniikka* (5. painos). Edita.
- Kervinen, M. & Smolander, J. (2005). Fysiikka. Teoksessa R. Happonen (toim.), *MAOL-taulukot* (s. 65 – 124). Otava.
- Kugelmeier, C. L., Monteiro, M. R., Silva, R. da, Kuri, S. E., Sordi, V. L. & Rovere, C. A. D. (2021). Corrosion behavior of carbon steel, stainless steel, aluminum and copper upon exposure to biodiesel blended with petrodiesel. *Energy*, 226 (120344). <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120344>
- Kyröläinen, A. (1988). Kupari ja kupariseokset. Teoksessa P. J. Tunturi (toim.), *Korroosiokäsikirja* (s. 488 – 509). Suomen Korroosioyhdistys SKY.
- Laine-Ylijoki, J., Syrjä, J.-J. & Wahlström, M. (2003). *Röntgenfluoresenssimenetelmät kiertäjäpolttoaineiden pikalaadunvalvonnassa*. Teknologian tutkimuskeskus VTT. Noudettu 20.4.2023 osoitteesta <https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/tiedotteet/2003/T2215.pdf>

- Lee, J. S., Ray, R. I. & Little, B. J. (2010). An assessment of alternative diesel fuels: micro-biological contamination and corrosion under storage conditions. *Biofouling*, 26 (6), s. 623 – 635. <https://doi.org/10.1080/08927014.2010.504984>
- Lehtinen, K. & Turpeenoja, L. (2006). *Mooli : Lukion kemia. 4, Metallit ja materiaalit* (1. painos). Otava.
- Lewis, A. (2002). Composition, properties and classification of heavy fuel oils. *Third R&D Forum on High-density Oil Spill Response*, s. 11 – 25. Noudettu 28.8.2023 osoitteesta <https://www.yumpu.com/en/document/read/22635766/report-of-third-rd-forum-english-imo>
- Maritime and Port Authority of Singapore. (2022, 3. elokuuta). *MPA completes its investigation into bunker fuel contamination in Singapore port*. MPA Singapore. Noudettu 4.4.2023 osoitteesta <https://www.mpa.gov.sg/media-centre/details/mpa-completes-its-investigations-into-bunker-fuel-contamination-in-singapore-port>
- Mitra, S., Sulakhe, S., Shown, B., Mandal, S. & Das, A. (2022). Organic Chlorides in Petroleum Crude Oil: Challenges for Refinery and Mitigations. *ChemBioEng Reviews*, 9 (3), s. 319 – 332. <https://doi.org/10.1002/cben.202100046>
- NACE International. (2005, elokuu). *Effect of Nonextractable Chlorides on Refinery Corrosion and Fouling*, 34105(24226). NACE International. Noudettu 1.6.2023 osoitteesta <https://vdocuments.mx/nace-effect-of-non-extractable-chloridespdf.html>
- NACE International. (2014, heinäkuu). *Basic Corrosion. Student Manual*. NACE International. Noudettu 26.5.2023 osoitteesta [https://kupdf.net/download/nace-basic-corrosion-2014-manual\\_5904e250dc0d605d4e959e9c\\_pdf](https://kupdf.net/download/nace-basic-corrosion-2014-manual_5904e250dc0d605d4e959e9c_pdf)
- Nikula, A. (1988). Hapot. Teoksessa P. J. Tunturi (toim.), *Korroosiokäsikirja* (s. 323 – 397). Suomen Korroosioyhdistys SKY.
- Nobbmann, U. (2017, 23. lokakuuta). *Polydispersity – what does it mean for DLS and chromatography?* Malvern Panalytical. Noudettu 25.8.2023 osoitteesta <https://www.materials-talks.com/polydispersity-what-does-it-mean-for-dls-and-chromatography/>
- Ovaska, T., Niemi, S., Sirviö, K., Nilsson, O., Portin, K. & Asplund, T. (2019). Effects of alternative marine diesel fuels on the exhaust particle size distributions of an off-

- road diesel engine. *Applied Thermal Engineering*, 150, s. 1168 – 1176.  
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.01.090>
- Park, M. (2002). Engine failure caused by erosion-corrosion of fuel manifold. *Engineering Failure Analysis*, 9 (6). s. 673 – 681. [https://doi.org/10.1016/S1350-6307\(02\)00005-5](https://doi.org/10.1016/S1350-6307(02)00005-5)
- Puska, M. (1988). Alumiini ja alumiiniseokset. Teoksessa P. J. Tunturi (toim.), *Korroosio-käsikirja* (s. 529 – 538). Suomen Korroosioyhdistys SKY.
- Rezaee, S., Natarajan, G., Balachandran, A. & Visweswaran, R. (2023). Presence of Organic Chlorides in Bunker Fuel. *CIMAC congress paper 669*. Busan, June 12 – 16, 2023.
- Siitonen, P. (1988a). Korroosion sähkökemiallinen perusta. Teoksessa P. J. Tunturi (toim.), *Korroosio-käsikirja* (s. 25 – 42). Suomen Korroosioyhdistys SKY.
- Siitonen, P. (1988b). Passivaatio ja korroosion ilmenemismuodot. Teoksessa P. J. Tunturi (toim.), *Korroosio-käsikirja* (s. 90 – 125). Suomen Korroosioyhdistys SKY.
- Siitonen, P. (1988c). Korroosiotutkimusmenetelmät laboratorio-olosuhteissa. Teoksessa P. J. Tunturi (toim.), *Korroosio-käsikirja* (s. 842 – 858). Suomen Korroosioyhdistys SKY.
- Sirviö, K. (2018). *Issues of various alternative fuel blends for off-road, marine and power plant diesel engines* [väitöskirja, Vaasan yliopisto]. Osuva.  
<https://urn.fi/URN:ISBN:978-952-476-805-4>
- Sirviö, K., Nuortila, C., Niemi, S., Ovaska, T. & Heikkilä, S. (2023). The corrosion behavior of steels in contact with metal doped biodiesel-diesel blends. *CIMAC congress paper 011*. Busan, June 12 – 16, 2023.
- Skrifvars, B. & Hupa, M. (1988). Korkean lämpötilan korroosio. Teoksessa P. J. Tunturi (toim.), *Korroosio-käsikirja* (s. 126 – 159). Suomen Korroosioyhdistys SKY.
- Suomen Standardisoimisliitto SFS ry. (2003). *Fat and oil derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME). Determination of acid value* (SFS-EN 14104:2003).
- Suomen Standardisoimisliitto SFS ry. (2004). *Öljytuotteet. Orgaanisen halogeenipitoisuuden määrittäminen hapettavalla mikrokulometrisellä menetelmällä*. = *Petroleum*



*products. Determination of organic halogen content. Oxidative microcoulometric method (SFS-EN 14077:2003).*

Suomen Standardisoimisliitto SFS ry. (2007). *Rasva- ja öljyjohdannaiset. Rasvahappojen metyyliesterit (FAME). Ca-, K-, Mg- ja Na- pitoisuuksien määrittäminen ICP OES-tekniikalla.* (SFS-EN 14538:2006).

Suomen Standardisoimisliitto SFS ry. (2019). *Liquid petroleum products. Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications. Requirements and test methods.* (SFS-EN 14214:2013 + A2:2019).

Suomen Standardisoimisliitto SFS ry. (2019). *Petroleum and related products from natural or synthetic sources. Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure (ISO 3405:2019)* (SFS-EN ISO 3405:2019).

Suomen Standardisoimisliitto SFS ry. (2022). *Automotive fuels. Diesel. Requirements and test methods.* (SFS-EN 590:2022).

Suthisripok, T. & Semsamran, P. (2018). The impact of biodiesel B100 on a small agricultural diesel engine. *Tribology International*, 128, s. 397 – 409.  
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.07.042>

*Teräskirja* (2014). (9. painos). Metallinjalostajat ry. Noudettu 9.6.2023 osoitteesta  
[https://teknologiateollisuus.fi/sites/default/files/teraskirja\\_flip/mobile/index.html#p=1](https://teknologiateollisuus.fi/sites/default/files/teraskirja_flip/mobile/index.html#p=1)

Työterveyslaitos. (n.d.). *OVA-ohjeet*. Työterveyslaitos. Noudettu 6.10.2023 osoitteesta  
<https://ova.ttl.fi/>

Veritas Petroleum Services. (2022, 31. maaliskuuta). *VPS identifies a major bunker fuel contamination crisis*. VPS. Noudettu 16.7.2023 osoitteesta [https://www.vpsveritas.com/sites/default/files/2022-12/vps\\_identifies\\_potential\\_bunker\\_fuel\\_contamination\\_crisis.pdf](https://www.vpsveritas.com/sites/default/files/2022-12/vps_identifies_potential_bunker_fuel_contamination_crisis.pdf)

Vona, P. J., Jr., Townsend, D. I. & Brown, L. M. (1979, 15. toukokuuta). *Method for producing hydrohalic acids in a diesel engine* (US 4154811A). Noudettu 1.6.2023 osoitteesta <https://patents.google.com/patent/US4154811>

- Wolfe, M. (2023, 21. helmikuuta). Perkins tackles decarbonization of off-highway machines. *SAE Mobilus*. Noudettu 18.7.2023 osoitteesta <https://www.sae.org/news/2023/02/perkins-engines-q-and-a>
- Wu, B., Xiaohui, L., Yongfeng, L., Zhu, J. & Wang, J. (2016). Hydrolysis Reaction Tendency of Low-Boiling Organic Chlorides To Generate Hydrogen Chloride in Crude Oil Distillation. *Energy & fuels*, 30 (2), s. 1524 – 1530. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02926>