

ÖLJYJEN JA BIOPOLTTOAINEIDEN KÄYTTÄYTYMINEN YMPÄRISTÖSSÄ JA TORJUNTA VAHINKOTILANTEESSA

ÄLYKÖ loppuseminaari 25.1.2017
Vuokko Malk ja Justiina Halonen



Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



Öljyvahingosta bioöljyvahingoksi?

- Biopolttoaineilla korvataan fossiilisia öljyjä ja saavutetaan myönteisiä ympäristövaikutuksia
- Käytön lisääntyessä biopolttoainevahingon riski kasvaa
 - Markkinoilla erilaisia tuotteita (uusiutuvat dieselit, biodiesel, kasviöljyt, bioetanolit, pyrolyysiöljy jne.). Uusia tuotteita myös vähärikkiset polttoaineet.
 - Ominaisuudet voivat poiketa perinteisistä fossiilisista öljytuotteista
 - Käyttäytyminen ja mahdolliset haittavaikutukset ympäristössä tunnettava, jotta vahinkotilanteessa osattaisiin tehdä oikeanlaiset torjuntatoimenpiteet vaikutusten ja vahingon kustannusten minimoimiseksi

15.2.2016 8:14 | Päivitetty: 15.2.2016 11:23

Kuva: Mika Strandén



Säiliörekka lähti heittelehtimään mäessä ja kaatui keskelle valtatie 26:tta. Autosta pääsi valumaan noin 20 000 litraa biodieselä.

Kymen Sanomat 15.2.2016

Kirjallisuusselvitys ja demonstraatiokokeet

- Älykö-hankkeessa tehtiin kirjallisuusselvitys ja demonstraatiokokeita bioöljyjen/ -polttoaineiden ympäristökäyttäytymisestä ja torjunnasta
- Eniten tutkimustietoa bioetanolilla, kasviöljyillä ja biodieselillä ja kokemuksia myös vahinkotilanteista → lintujen tahriintuminen, hapettomuus merkittävimpiä vaikutuksia
- Uusista tuotteista rekisteröintiin, käsittelyyn, kuljetukseen yms. vaadittavat perustutkimukset → soveltava tutkimus ympäristövaikutuksista, torjunnasta ja ekologisista riskeistä vielä vähäistä/puuttuu

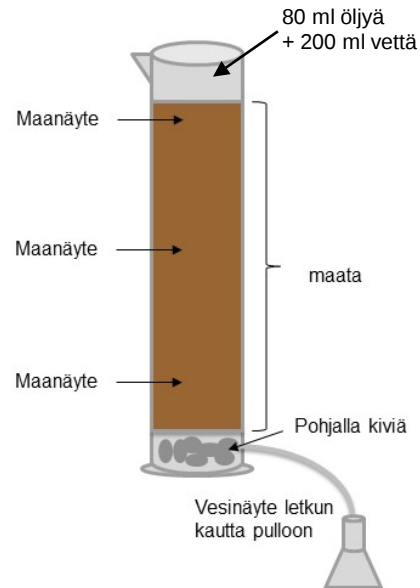
- Biopolttoaineiden torjunta on vasta kehitysasteella - sopivinta tapaa torjua biopolttoaineita ei tiedetä (Hollebone et al. 2008, 929; Cooper et al. 2010, 351 ja 1071; ITRC 2011, 1).
- Biopolttoaineiden fossiilisista öljyistä eroavat kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet saattavat heikentää nykyisten öljyntorjunta- ja keräysmenetelmien tehokkuutta.
- Käyttökelpoisuus voi heiketä kerättävyyden, mutta myös materiaalien kestävyys näkökulmasta.
- Biopolttoaineet saattavat vaurioittaa torjunta- ja keräyslaitteistojen muovi- ja kumiosia, kuten tiivisteitä ja letkuja, sekä syövyttää metalleja ja niiden seoksia.
- **Demonstraatiokokeiden** tarkoituksena havainnollistaa biopolttoaineiden käyttäytymistä ”tavallisiin” öljyihin verrattuna ja selvittää mahdollisia lisätutkimustarpeita

Demonstraatiokokeet laboratoriossa

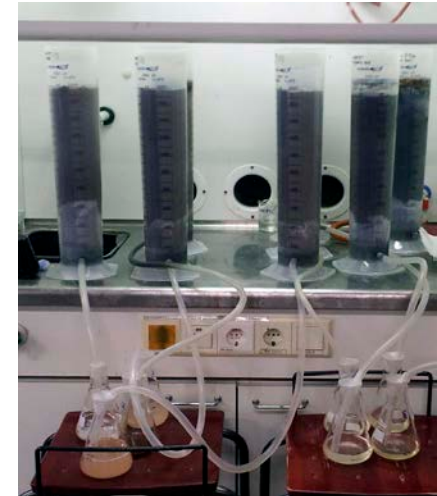
1) Käyttäytyminen makeassa vedessä



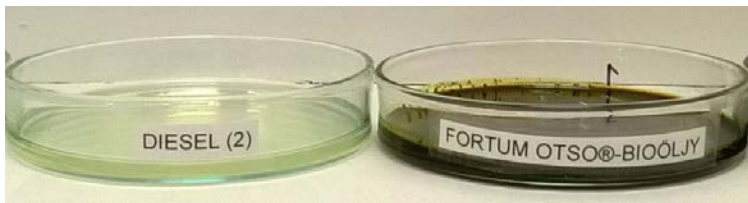
2) Kulkeutuminen maaperässä



Mariia Zhaurova opinnäytetyö

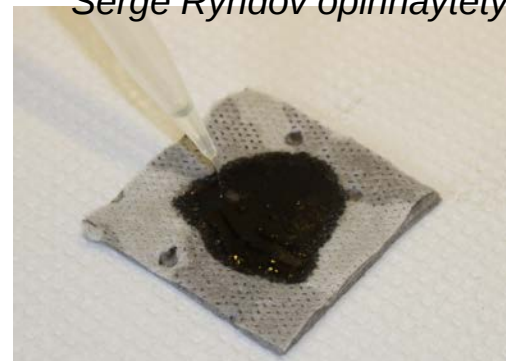


3) Haihtuminen



4) Torjuntavälineiden soveltuvuus

Serge Ryndov opinnäytetyö

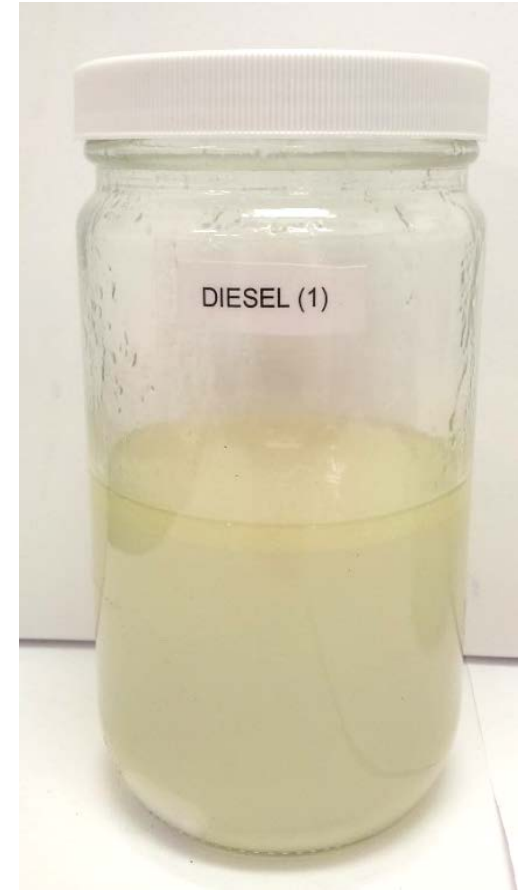


Öljyt ympäristössä

- Veteen liukenemattomia vettä kevyempiä nesteitä
- Lukuisista yhdisteistä koostuvia seoksia -> ominaisuudet vaihtelevat alkuperän ja tuotteen mukaan
- Haihtuminen merkittävä poistumismekanismi
 - Haihtumisnopeus alussa nopeinta
 - Lämpötilan vaikutus!
- Dispersoituminen veteen -> voimakkaampaa kylmässä
- Emulsion muodostus -> tilavuus, tiheys ja viskositeetti kasvavat
- Luonnostaan biohajoavia: suoraketjuiset alkaanit > haaroittuneet alkaanit > pienet aromaattiset yhdisteet > rengasmaiset alkaanit > (raskaat PAH-yhdisteet eivät välttämättä hajoa)
- Maaperässä kulkeutuminen NAPL-faasina, jäännösfaasi voi toimia pitkään päästölähteenä

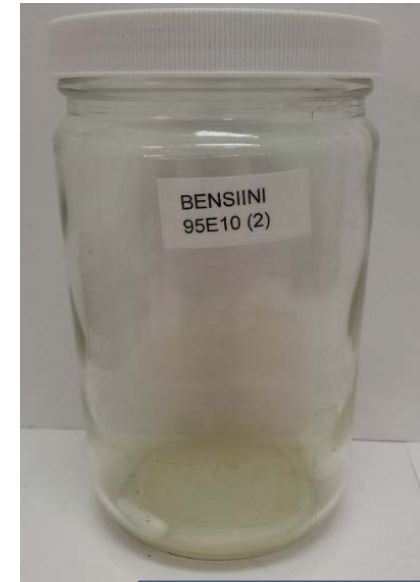
Kevyt polttoöljy/diesel

- Leviää ohueksi kalvoksi vedessä
- Dispersoituu veteen helposti, muodostaa ”epästabiilin” emulsion
- Fingas (2015) esittämien empiirisissä kokeissa saatujen kaavojen mukaan laskettuna haihtumisprosentti eri diesel-laaduilla (11 kpl) on 7 vrk jälkeen 24-77 % (keskiarvo 47 %).
 - Omissa demonstraatiokokeissa 26-42 % diesel-laadusta ja määrästä riippuen



Eroja fossiilisten öljyjen välillä

Mm. tiheys- ja viskositeettierot, haihtuvuus



Bensiini haihtuu kylmässäkin, BTEX-yhdisteiden toksisuus



Vähärikkinen laivapolttoaine Neste RMB jähmettyy kylmässä ja jäätyy

Biodiesel

- Biodieselit rasvahappojen metyyliestereitä (FAME):
- Valmistetaan transesteröimällä kasviöljyistä, eläinrasvoista jne.
- Suomessa ei suuria biodieselin valmistajia
- Viskositeetiltaan paksumpaa kuin diesel, heikommin haihtuvaa
- Toksisuus alhainen, öljyfaasin haittavaikutukset
- Nopea biohajoaminen voi aiheuttaa hapettomuutta
- Maitomainen dispersio
- Jähmettyminen, kiteytyminen



Kuva: US EPA (Jeff Kimble)

Biodieselin torjunta

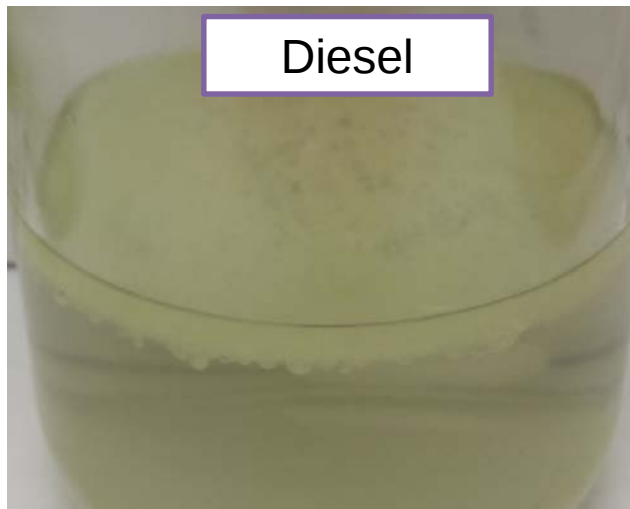
- Pintavesissä rajoitus- ja imeytyspuomit toimivat, keräämiseen käytetty imeytysaineita, skimmereitä ja alipaineimua.
- Suurin osa imeytysaineista kerää biodieseliä samalla tehokkuudella kuin muita saman viskositeetin öljyjä
- Imeytysaineiden tehoa ei kuitenkaan ole testattu emulgoituneelle biodieselille, eikä lähellä jähmepistettään olevalle biodieselille
- Biodieselin hyytyminen geelimäiseksi kylmässä heikentää kerättävyyttä ja voi aiheuttaa haittaa myös varastoinnissa (jähmepiste 0°C...15°C)
- Biodiesel myös dispersoituu huomattavasti helpommin kuin petrodieselit, ja muodostaa valkoista, maitomaista emulsiota
- Biodieselin emulgoitumisen arvioidaan estävän skimmerien käytön, muutoin skimmerit keräävät biodieseliä hieman tavallista dieseliä paremmin.
- Biodieselin yhteensopimattomuus tiettyjen metallien (messinki, pronssi, kupari, lyijy, tina ja sinkki), kumien ja muovien (polypropyleeni, polyvinyyli, nitrilikumi) kanssa tulee huomioida keräimen ja välivarastointisäiliön valinnassa.

Uusiutuva diesel

- Neste Oil: NExBTL
- UPM: BioVerno
- Valmistetaan vetykäsittelyllä
- Kemiallinen koostumus fossiilisen dieselin kaltainen
- Viskositeetti ja höyrynpaine hieman alhaisempi kuin dieselillä -> kulkeutuvampi ja heikommin haihtuva
- Tuotteiden välillä eroa mm. biohajoavuudessa ja ekotoksisuudessa

	Diesel	BioVerno	NExBTL
Tiheys (kg/l)	0,8-0,85	0,80-0,81	0,77-0,79
Viskositeetti (mm ² /s)	≤4,5	2,6-2,8	2,6
Höyrynpaine (kPa)	0,4...<1	<0,1	0,087
Biohajoaminen 28 d (%)	60	33	82
LL50 (96h) Kala	21	31	>1000
EL50 (48h) Äyriäinen	68	68	>100
EL50 (72h) Levä	10	>100	>100

NExBTL vedessä



NExBTL maaperässä

- NExBTL kulkeutuminen hieman voimakkaampaa



Diesel
(hiekkä)

Diesel
(org.maa)

NExBTL
(hiekkä)

NExBTL
(org.maa)

NExBTL



Diesel



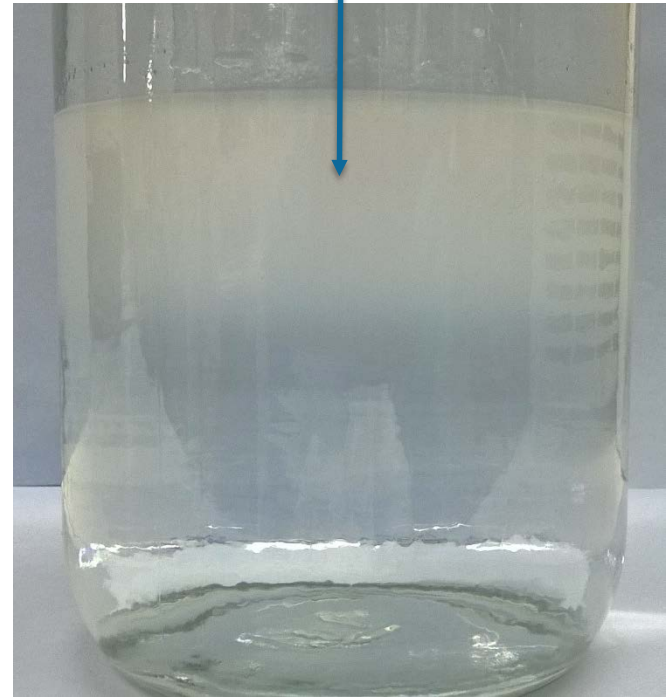
Uusiutuvien dieseliin torjunta

- Uusiutuvat dieselit, kuten Neste Oilin NExBTL ja UPM Kymmene Oyj:n BioVerno, ovat pääasiassa fysikaalis-kemiallisilta ominaisuuksiltaan tavallisen dieselin kaltaisia
- Demonstraatiokokeessa diesel ja NExBTL nousivat sekoittamisenkin jälkeen takaisin kalvoksi vedenpinnalle.
 - NExBTL:lle voisi siten toimii samat pintakeräys- ja torjuntamenetelmät kuin dieselille.
 - Hieman tavallista petrodieseliä heikommin haihtuvana NExBTL:n pintakalvo voisi säilyä pidempään kerättävänä
- Nopeammin biohajoavia (82 % 28 päivässä)
- Pidättyy imeytystuotteisiin melko samalla tavalla kuin diesel

Bioetanoli / korkeaseosetanoli

- Yleisin biopolttoaine maailmalla, myös eniten tutkimustietoa
- Esim. St1 tuottaa biojätteistä
- E85 polttoaine FlexFuel-autoihin, sis. 80-85 % bioetanolia
- Etanoli liukenee veteen
- Etanoli-bensiini-seoksissa etanoli voi lisätä bensiinihiilivetyjen liukoisuutta (co-solvency effect)
- Nopea biohajoaminen voi aiheuttaa hapettomuutta tai heikentää bensiinihiilivetyjen hajoamista
- Metaani hajoamistuotteena → akkumuloituminen voi aiheuttaa räjähdysriskin

Etanoli sekoittuu ja liukenee veteen



Korkeaseosetanolin E85 torjunta

- Korkeaseosetanolin liuetessa veteen torjuntamenetelmien kannalta 2 erilaista osaa
 - etanoli sekoittuu ja liukenee veteen erittäin nopeasti.
 - seoksesta irtoavat hiilivedyt jäävät kellumaan ja muodostavat kalvon veden pinnalle.
- Vesistössä tapahtuvassa vahingossa veteen liukenevalle etanoliosuudelle ei ole paljoa tehtävissä: Etanolin voidaan antaa haihtua ja dispersoitua itsestään tai nopeuttaa näitä prosesseja sekoittamalla ja ilmastamalla
- Kalvon muodostumiseen vaikuttaa suolapitoisuus, suolaisuus vähentää hiilivetykomponenttien vesiliukoisuutta → Jos kalvoa muodostuu, sen poistamiseen voidaan kokeilla skimmereitä ja imeyttämistä
 - Imeytyy paremmin ns. Chem-laadun imeytysmattoihin, mutta vesiympäristössä öljyille tarkoitetut tuotteet järkevämpi valinta
- Makeassa vedessä etanolin hajoaminen on nopeampaa kuin merivedessä ja lisäksi veden virtaus nopeuttaa etanolin sekoittumista ja liukenemista.
- Virtapaikoissa tapahtuva ”luonnollinen ilmastus” toisaalta vähentää etanolipitoisuutta

- Fyysiset esteet, puomit, vallit ja vesiliukoisille tuotteille soveltuvat imeytyspitkot soveltuvat estämään etanolin valumista vesistöön, mutta niillä ei ole enää virkaa kun aine on jo päässyt veteen
- Ojaan, esimerkiksi kivistä tehdyt padot, eivät estä aineen leviämistä, mutta aiheuttamalla lisää pyörteilyä ilmastavat ja nopeuttavat aineen haihtumista. Samalla se lisää veden happipitoisuutta.
- Aikaisemmissa vahingoissa on käytetty pulputuspuomia hyvin tuloksin.
- Biohajoaminen alkaa vähentää etanolin määrää vedessä heti vuodon tapahduttua, kunhan veden lämpötila on yli 10°C -astetta = etanolin leimahduspiste
- Kylmiä olosuhteita lukuun ottamatta etanolista aiheutuu siten merkittävä syttymisriski

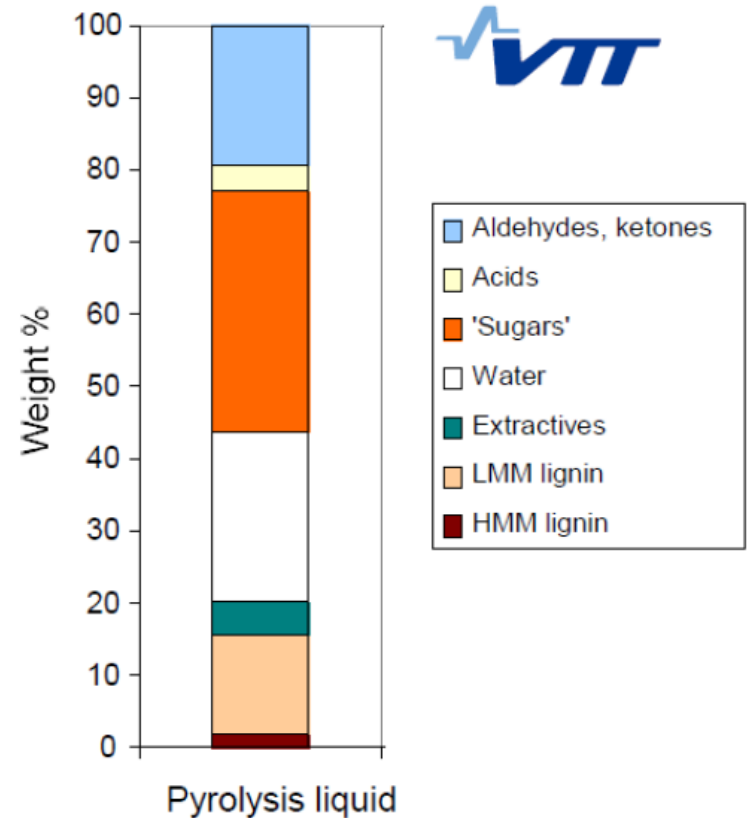
Etanolin ilmastusta
Kentucky Riverin
vahingossa.
Kuva US Coast
Guard 2000 Lähde
Shaw 2011



- Vesiliukoisuus edistää etanolin imeytymistä erityisesti kosteaan maahan.
- Lammikoitunut neste kerätään talteen pumppaamalla ja pienet vuodot imeytetään inerttiin imeytysaineeseen, kuten hiekkaan
- Imeytyspuomit, jotka on suunniteltu öljyntyyppisille aineille, keräävät etanolia ja etanoliseoksia vain silloin, kun vettä ei ole läsnä.
 - Jos vettä on, etanolin vesiliukoisuus edellyttää vettä sitovan absorbentin käyttöä
- Likaantunut maa-aines poistetaan mekaanisesti tai yritetään maa-aineksen ilmastusta
- Maa-aineksen käännoillä voidaan lisätä etanolin haihtumista siten, että pitoisuudet laskevat biohajoamiselle suotuisampiin arvoihin
- Myös likaantuneesta maa-aineksesta voi haihtua riittävästi kaasuja syttymisriskin muodostumiseen.
- Etanolivahingon torjuntataktiikaksi ehdotetaan myös halittua polttoa

Bioöljy (pyrolyysiöljy)

- Fortum Otso® (nopean pyrolyysin bioöljy) metsätähteistä
- Itä-Suomessa suunnitteilla myös muita bioöljylaitoksia
- Vesipitoisuus 20-35 p-%
- Hapan, pH 2-3
- Tiheys 1,1-1,3 kg/l
- Viskositeetti raskaan ja kevyen polttoöljyn välissä
- Ei sisällä öljyhiilivetyjä



Lähde: VTT

Pyrolyysiöljy vedessä



Liukenee veteen
Veden pH 2-3 (norm. 5-6)



Veteen liukenematon kerros pohjalla

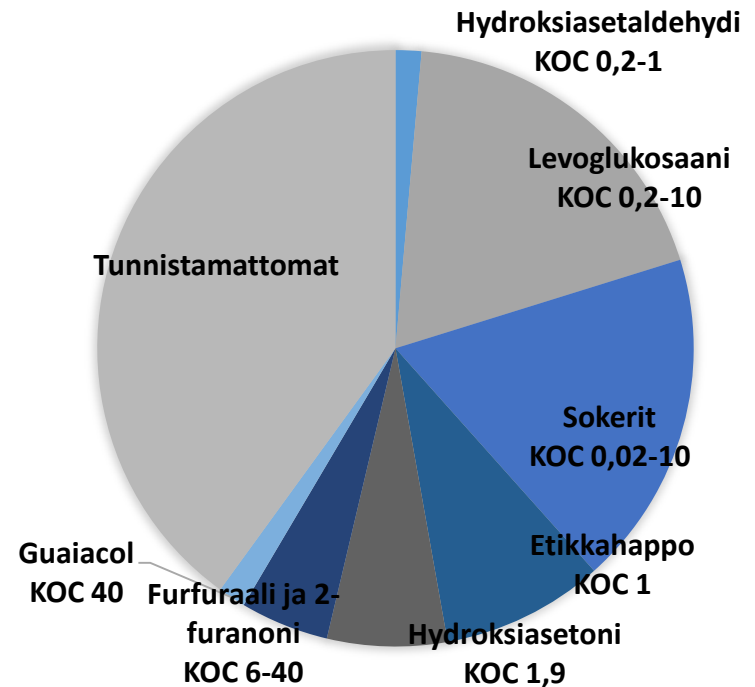


Pyrolyysiöljy maaperässä

- Pyrolyysiöljyn kulkeutumista arvioitiin laskennallisesti ja verrattiin dieselin kulkeutumiseen
 - Yoon ym. 2009, Marruffo ym. 2012: Hazardous Materials Transportation Environmental Consequence Model
 - Halmemies ym. 2003

	Pyrolyysiöljy	Diesel
Karkea hiekka/sora	6-14 h	<1 h-2 h
Hiekka	24-48 d (vesi 6 h)	18-33 h
Siltti	>5 v	75 vrk - >5 v

- Vesiliukoisen fraktion sitoutuminen orgaaniseen hiileen vähäistä -> voi hidastaa kulkeutumista 0-25 %
- Yhdisteiden mallinnettu biohajoavuus päiviä-viikkoja



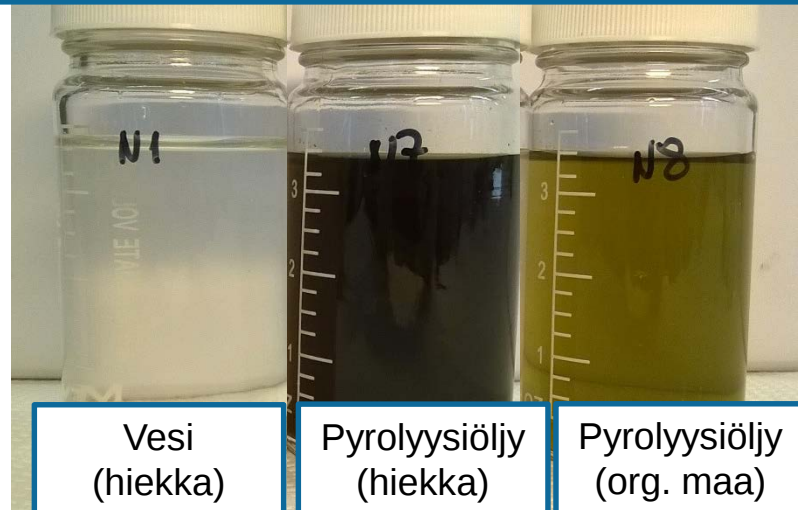
Pyrolyysiöljy maaperässä

- Veteen liukenematon osuus pidättyy pintamaahan
- Pyrolyysiöljyä kuitenkin myös maaperän läpi kulkeneessa vedessä



Pyrolyysiöljy vs. diesel hiekkamaassa

Maaperän läpi kulkeutunut vesi



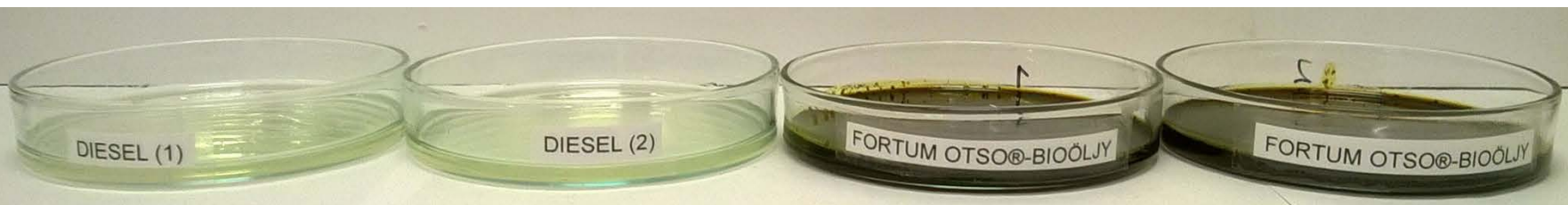
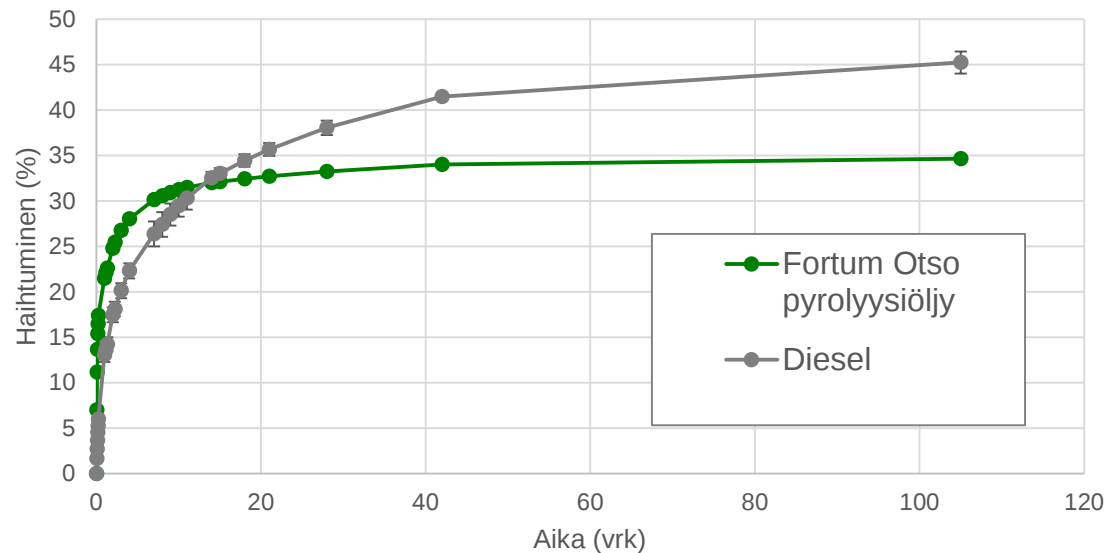
Vesi
(hiekk)

Pyrolyysiöljy
(hiekk)

Pyrolyysiöljy
(org. maa)

Pyrolyysiöljyn haihtuminen

- 20 ml pyrolyysiöljyä/dieseliä petrimaljoilla vetokaapissa
- Pyrolyysiöljyn haihtuminen alussa voimakkaampaa kuin dieselin, mutta vain n. 35 % haihtuu



Pyrolyysiöljyn torjunta

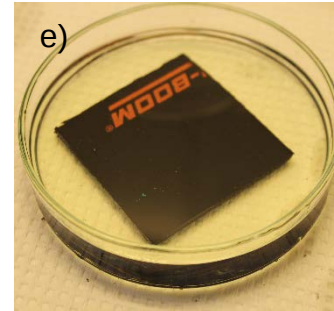
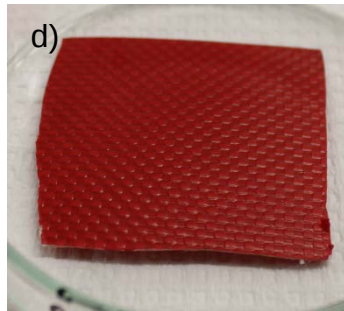
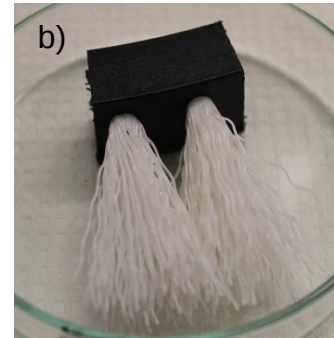
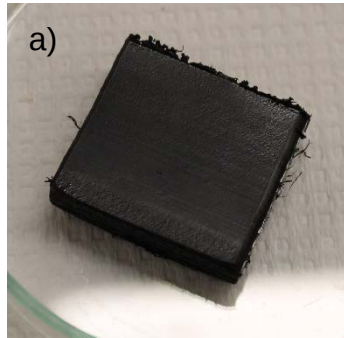
- Vesiliukoisen pyrolyysiöljyn leviämisen estäminen vesistössä on vaikeaa, todennäköisesti mahdotonta
- Tuotteen vajoavan osan keräämiseen soveltuvat uppoavan, kiinteän öljyn keräämiseen tarkoitetut menetelmät huomioiden keräysvälineiden ja -säiliöiden korroosionkestävyys
- Mekaaninen poisto
- Pyrolyysiöljy on hapanta, pH 2-3 → keräys- ja varastointivälineiden tulee olla haponkestäviä ja ruostumattomia, lisäksi haurastuttaa ja turvottaa epäsopivia tiivistemateriaaleja (eteenipropeenikumi EPDM soveltuu)
- Fortumin Otsolle myös PP, PE, HPDE ja PTFE
- Pyrolyysiöljyn pienissä vuodoissa imeyttämiseen suositellaan sahajauhoa tai vermikuliittia

- Demonstraatiokokeissa testattiin useita imeytysmateriaaleja
 - Kuivalta pinnalta pyrolyysiöljyn imeytys onnistuu (testeissä parhaiten toimivat synteettiset imeytystuotteet, sekä kemikaaleille että öljyille suunnatut)
 - imeytyminen selvästi hitaampaa kuin esim. dieselillä
 - Vedessä imeytystuotteista ei apua pyrolyysiöljyn torjunnassa



Materiaaliyhteensopivuus

- Testatut materiaalit:
 - a) KK-Module säiliömateriaali
 - b) Meritaito harjakeräin
 - c) Knorring monikäyttöastia
 - d) Lamor öljypuomi
 - e) Syke avomeripuomi
- Pyrolyysiöljyllä, E85:llä, NExBTL:llä ei havaittu merkittäviä vaikutuksia



Yhteenveto bioöljyjen torjunnasta

- Eri biopolttoaineiden välillä huomattavia eroja ympäristökäyttäytymisessä
- Biopolttoaineille soveltuvista keräysmenetelmistä on saatavilla vain vähän tietoa.
- Osittain samat menetelmät käyttökelpoisia kuin petroleumpohjaisilla öljyillä.
- Skimmerit saattavat toimia jopa paremmin biodieselillä kuin tavallisella dieselillä.
- Toisaalta taas osa biopolttoaineista on erittäin alttiita emulgoitumaan, jolloin kerättävyys heikkenee.
- Lisäksi haasteita aiheuttavat biopolttoaineiden geeliytyminen ja esimerkiksi parafiinien kiteytyminen.
- Huomioitava materiaaliyhteensopivuus toissijaisten vahinkojen välttämiseksi



Tunne huominen - All for the future.