

LIITE I

Oy Sirra Ab
Sähkösuodintuhkan hyötykäyttö esitys

Soodakattilan sähkösuodintuhkan hyötykäyttömahdollisuudet

Osahanke V
Ympäristötyöryhmä

Sähkökemiallinen käsittely

Kurt Sirén
Oy Sirra Ab

Soodakattilapäivä 31.10.2013
Sokos Hotel, Vantaa



Sirra

Sellutehtaan suolapäästöt vesistöihin

- Soodakattilan lentotuhka
- Klooridioksidilaitoksen hapan suola
- suurempi ympäristövaikutus

Haettu ratkaisuja suolapäästöjen vähentämiseen

Sähkökemiallisen käsittelymenetelmän käyttökelpoi-
suuden arviointi



Sirra

Sähkökemiallinen käsittely

Elektrolyysi tai dialyysi ionivaihtomembraaneja käyttäen

Membraanien tarkoitus pitää tuotteet erillään, H_2SO_4 , NaOH

Edistyksellisin versio bipolaarimembraanielektrodialyysi (BME)

BME -tekniikka tutkittu paljon → uutta?

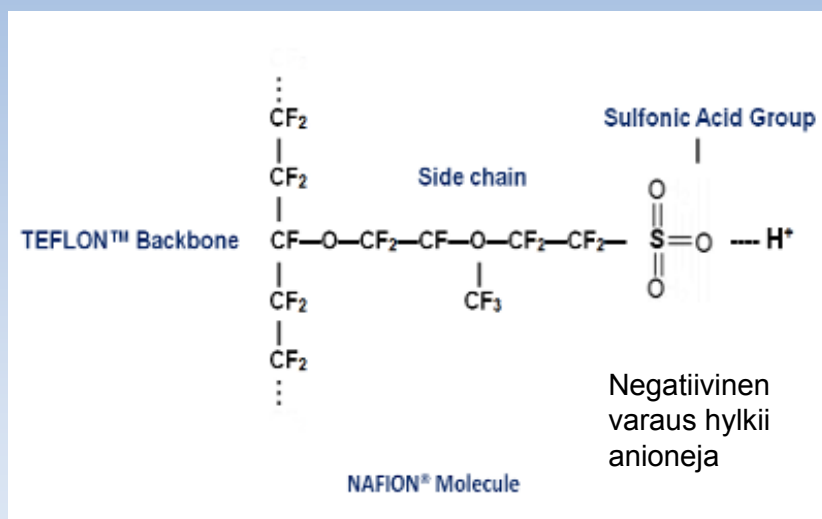
Tässä hankkeessa tarkasteltu taseen kautta kokonaisvaltaisesti

Membraanit

Kationivaihtomembraanit

Teflonia tai styreeni-divinyylibentseeniä ym.

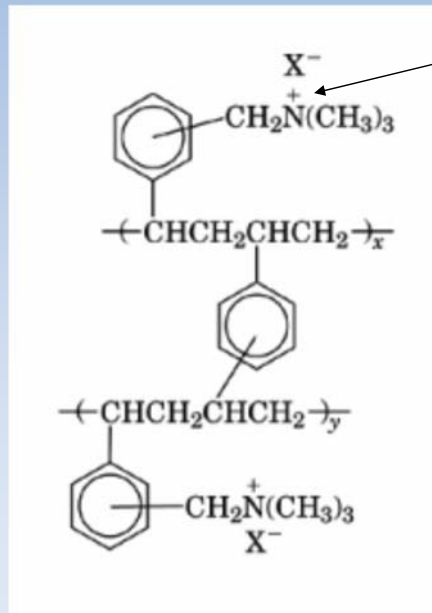
Varaukselliset ryhmät sulfonaatti- tai/ ja karboksyyliyhmiä



Kationi liikkuu sulfonaattiryhmästä toiseen membraanin läpi sähkökentän vaikutuksesta. Membraani hylkii anioneja.

Anionivaihtomembraanit

Varaukset kvaternäärisiä ammoniumryhmiä



Anioni liikkuu N^+ -varauksesta toiseen

Styreenidivinyylibentseeniä

Positiivinen varaus hylkii H^+ , Na^+ , K^+

Membraanien rajallisuudet

Anionimembraanit: H^+ liikkuva, vaikea estää

Vuodot alentavat sähkön hyötysuhdetta

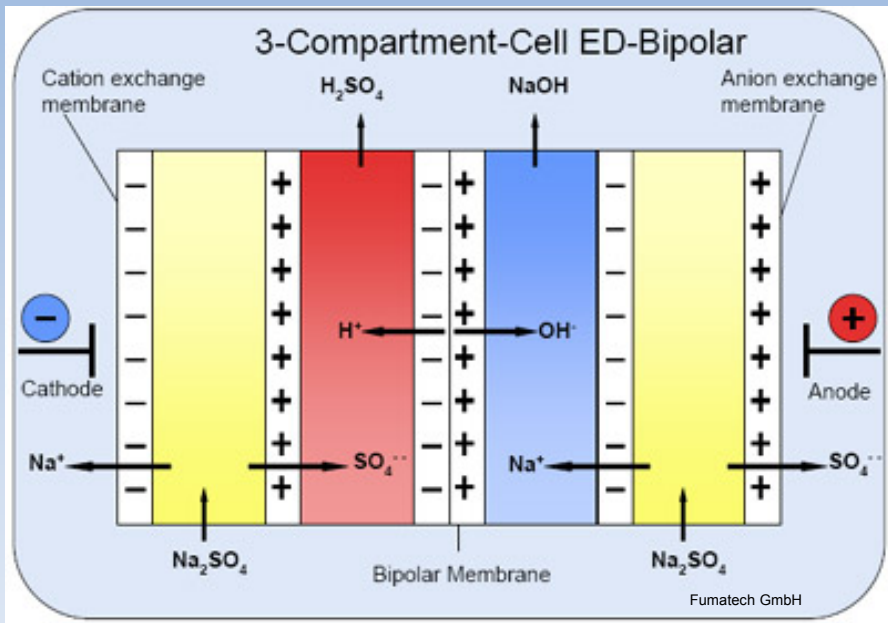
H_2SO_4 8 – 10 %

NaOH suurempi väkevyys, vuodot pienempiä

Kationimembraanit herkkiä $2+$ ja $3+$ -kationeille

- saostuvat membraanin sisään alkaliselle puolelle
- rajoittaa membraanin elinikää
- poistettava erittäin hyvin (ionivaihto ym.)

BME, bipolar membrane electrodialysis



Veden dissosiaatio → sähkökenttä vie OH^- ja H^+ eri puolille, membraanit estävät uudestaan yhtymisen. Vastaioni liikkuu vapaasti toisen membraanin läpi sisään.

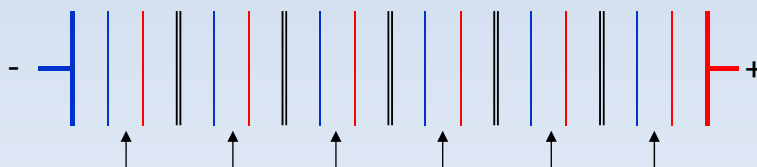


BME-tekniikan edut:

Matala jännite, 2,1 – 2,4 V → pieni sähkönkulutus
- vrt. suora elektrolyysi 5,5 – 6 V

Ei hapetus- tai pelkistysreaktioita $\rightarrow$ ei synny vetyä, happea tai klooria (vain vähän elektrodilla)

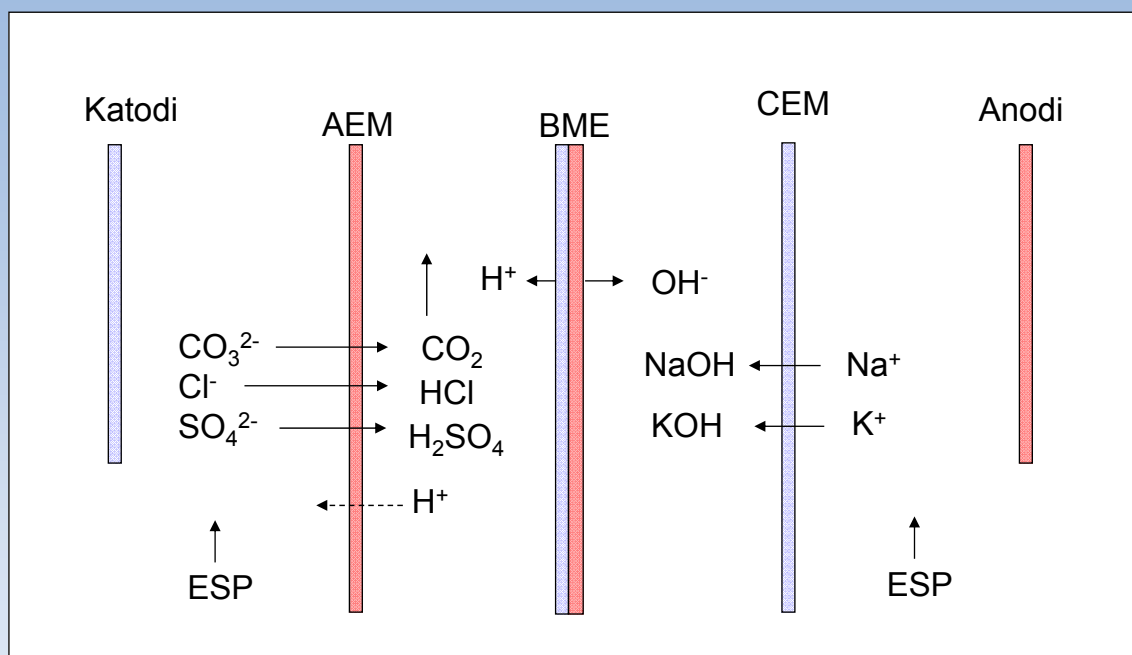
Voidaan liittää soluja peräkkäin → vain yksi katodi ja yksi anodi



Tekniikka sovellettuna suodintuhkalle

- Aikaisemmat tutkimukset käyttäneet puhdasta Na_2SO_4
 - pääkohde ollut klooridioksidilaitoksen jätesuola
- Lentotuhka sisältää myös muita ioneja – mitä tapahtuu niille?

Reaktiot todellisella lentotuhkalla



BME:ssä ei kloorikaasua, vain elektrodeilla hieman happea ja vetyä
Syöttöosastot pidettävä neutraaleina tai alkalisina (pH:n säätö)

Muiden ionien vaikutukset:

- CO_3^{2-} : syö tuotettua happoa, mutta hyödyksi H^+ -vuodon neutraloinnissa
- Cl^- : happo valkaisun kautta ulos → saadaan kloorin poisto
- K^+ : KOH-pitoinen alkali valkaisuun → saadaan kaliumin poisto

Vahva asia: lipeä ei sisällä karbonaattia!

Vrt: hapetettu valkolipeä voi aiheuttaa likaantumista alkalisissa valkaisuvaiheissa karbonaatin takia

ClO_2 -jättesuolan käyttö BME-prosessin lähtöaineena

- Jättesuola helpompi lähtömateriaali, vähemmän epäpuhtauksia (Ca^{2+} ym.)
- Jo ennestään happoa → pienempi sähkönkulutus
- Saadaan ympäristöhyöty muttei tasehyötyä talteenotossa (S, K, Cl)
- Parempi vaihtoehto: suolojen yhdistäminen

Taselaskelmat

- Laskettiin BME-prosessin vaikutuksia keskiarvotehtaaseen
 - 750 000 ADt/vuosi
- Laskettu:
 - ympäristö: suolapäästöt
 - talteenotto: S-tase, K & Cl
 - taloudellisuus (käyttö)
- Myös yhdistetty muiden prosessien kanssa
 - R8 → R10 päivitys
 - GLSS (Green Liquor Simplified Stripping)
 - lentotuhkan uutto ja kiteytys

Tärkeää: Na, K, S ja Cl tarkasteltava yhtäikaa!

Tässä vain poimintoja taselaskelmista

Vaihtoehto: pelkkä lentotuhka

Korvataan lentotuhkan liuotus membraani-prosessilla,
tuotetaan rikkihappoa ja alkalia = NaOH + KOH

- happo on liian laimeata käytettäväksi suoraan MÖ-keitossa, 8-10%
- voidaan sekoittaa ostohapon kanssa tai konsentroida
- parempi käyttää valkaisuissa → Cl ulos
- alkali: NaOH + KOH käyttöön valkaisuissa → K ulos

Vaikutukset

Ympäristö: Lentotuhkan liuotus voidaan lopettaa

	Na	S
Päästöt: kg/ADt	-2,68	-1,65
%	-28	-21

Talteenotto: K ja CI ulos, tase ei muutu

Lipeä- ja happosäästöä	1,920 k€
Sähkön kulutus	-456 "
Membraanikulut	-936 "
Käyttökulut (15 %)	<u>-375 "</u>
Tuotto	153 k€

Suurin kustannus membraanit (laskuperusteena 1 vuosi)

Vaihtoehto: suodintuhka ja hapan suola yhdessä

		Na	S
Ympäristö:	Päästöt: kg/ADt	-9,517	-8,007
	%	-100	-100

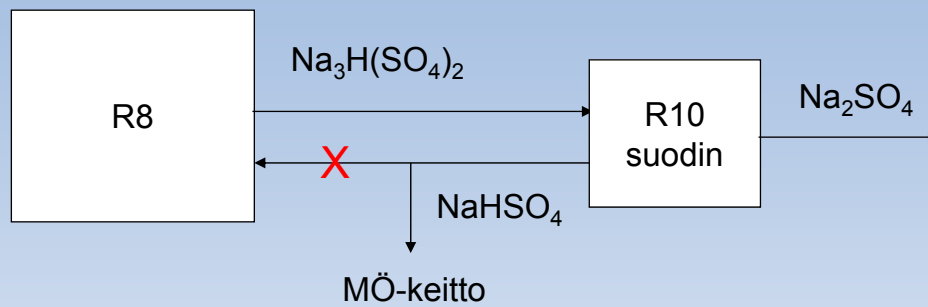
Talteenotto: lentotuhkaliuotus voidaan lopettaa

Lipeä- ja happosäästöä	7351 k€
Sähkön kulutus	-1530 "
Membraanikulut	-3145 "
Käyttökulut (15 %)	<u>-675 "</u>
Tuotto	2001 k€

Suolojen liuotus pois kokonaan

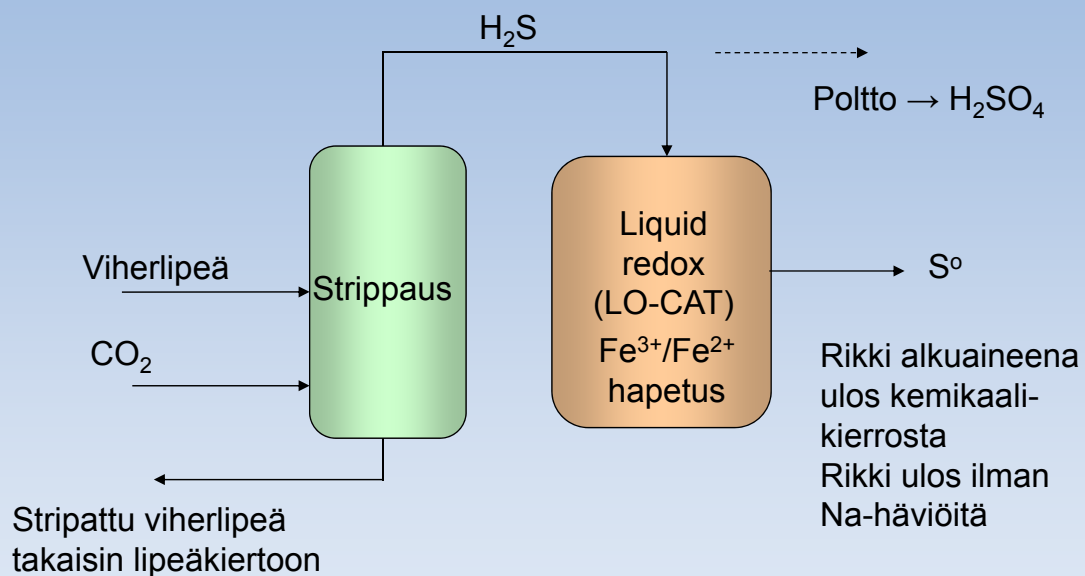
Riskitekijä: membraanin kesto 1 vuosi?

Yhdistäminen muiden keinojen kanssa



- R8-suolan käyttö sellaisenaan MÖ-keitossa mahdollista vain osittain
- R10 –suodin parantaa happamuuden hyötykäyttöä
- NaHSO_4 tuo talteenottoon vähemmän rikkiä happoa kohden kuin $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ mutta enemmän kuin H_2SO_4
- Rikkitase: lentotuhkan liuottamisen lisääminen huono vaihtoehto

Rikkitaseen hoito: GLSS (Green Liquor Simplified Stripping):



KCL:n rikkiprojektissa kehitetty
Metson kanssa jatkettu pilot-asteelle

Strippaus ja rikinpoisto



Erkki Välimäki
Soodakattilapäivä 2012



17 | Metso

Sirra metso

Alkuainerikin muodostus tapahtuu helposti, ei herkkä pitoisuusvaihteluille

Eri tekniikoita yhdistämällä:

- Rikkitase hoidetaan GLSS:llä
- Hapan suola sisään talteenottoon:
 - hapan NaHSO_4 MÖ-keittoon R10-suotimen kautta
 - neutraali Na_2SO_4 talteenottoon
- K ja Cl -poisto BME-tekniikalla valkaisun kautta tai vaihtoehtoisesti perinteisellä K & Cl -poistoprosessilla

Vaihtoehto BME + R10 + GLSS

Ympäristö:	Päästöt: kg/ADt	Na	S
		-9,517	-8,007
	%	-100	-100

Talteenotto: lentotuhkaliuotus lopetettu

Lipeä- ja happosäästöä	5664 k€
Sähkön kulutus	-458 "
Membraanikulut	-942 "
Käyttökulut (15 %)	<u>-1008 "</u>
Tuotto	3256 k€

Suolajien liuotus pois kokonaan
Riskit pienemmät kuin pelkällä BME-prosessilla
Lipeä tehdään kaustisoinnilla, vain osa sähköllä

Vaihtoehto AshLeach + R10 + GLSS

Ympäristö:	Päästöt: kg/ADt	Na	S
		-8,314	-7,258
	%	-87	-91

Talteenotto: lentotuhkaliuotus lopetettu, K & Cl-prosessin jätevirta jää → ei nollapäästöjä

Lipeä- ja happosäästöä	4237 k€
Sähkön kulutus (BME)	0 "
Membraanikulut	0 "
Käyttökulut (15 %)	<u>-885 "</u>
Tuotto	3352 k€

Kiteytysprosesseilla samankaltaiset tuotot
Ei membraanien rikkoontumisriskiä

Johtopäätöksiä

- K & Cl-poisto myös mahdollinen BME-tekniikalla
- Suurin avoin kysymys: membraanien elinikä → kustannus
- Edullisimmat vaihtoehdot näyttävät olevan yhdistelmät R10 + GLSS + BME ja R10 + GLSS + perinteinen K & Cl -prosessi
- On mahdollista lopettaa lentotuhkan ja happaman suolan liuottaminen kokonaan tai lähes kokonaan
- BME-lipeä karbonaattivapaa → voidaan välttää kerrostumia valkaisimossa
- Nykyisillä kemikaalihinnoilla taloudellisuus näyttää hyväksyttävältä, mutta 1 v. takaisinmaksuaikavaatimuksesta luovuttava

LIITE II

**POPE, Itä-Suomen Yliopisto
– Loppuraportti UPM Kymi**



ITÄ-SUOMEN
YLIOPISTO

Mittausraportti

HIUKKAS- JA TOKSISUUSMITTAUKSET UPM- KYMME OYJ:N KYMIN SELLUTEHTAALLA

Itä-Suomen yliopisto, Ympäristötieteen laitos, Pienhiukkas- ja aerosolitekniiikan laboratorio

Itä-Suomen yliopisto, Ympäristötieteen laitos, Inhalaatiotoksikologian laboratorio

Ilmatieteen laitos, Kuopion yksikkö

Hanna Koponen

Miika Kortelainen

Oskari Uski

Stefanie Kasurinen

Pasi Jalava

Ilpo Nuutinen

Kari Kuuspalo

Jarkko Tissari

Ari Leskinen

Kari Lehtinen

Jorma Jokiniemi

Maija-Riitta Hirvonen

Esipuhe

Tämä raportti on osa Tekesin julkisen tutkimuksen projektia ” Polttoperäisten päästöjen ja nanohiukkasten haitallisuuden määrittäminen uudella tutkimusmenetelmällä (POPE)” Pääösnumero 40469/10.

Hankkeen tavoitteena oli selvittää soodakattilan hiukkaspäästöjen kemiallisen koostumuksen ja toksikologisten ominaisuuksien välistä yhteyttä.

Hankkeessa kerättiin hiukkasnäytteet UPM-Kymmene Oyj:n Kymin sellutehtaan soodakattilan savukaasuista 26. – 30.11.2012 välisenä aikana. Näytteistä analysoitiin hiukkaspitoisuudet, kokojakaumat ja kemiallinen koostumus sekä toksikologiset vasteet.

Kuopiossa 6.8.2013.



Jorma Jokiniemi

Itä-Suomen yliopisto, Ympäristötieteen laitos

Pienhiukkas- ja aerosoliteknikan laboratorio

Professori



Maija-Riitta Hirvonen

Itä-Suomen yliopisto, Ympäristötieteen laitos

Inhalaatiotoksikologian laboratorio

Professori

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO.....	4
2.	MITTAUKSET JA ANALYYSIT.....	4
2.1.	Mittausjärjestelyt	4
2.2.	Näytteiden käsittely	6
2.3.	PM ₁ -päästöjen määrittäminen	6
2.4.	Hiukkasanalyysit.....	6
2.5.	Toksikologiset analyysit	7
3.	TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU	11
3.1.	PM ₁ -päästöt.....	11
3.2.	Hiukkasten koostumus.....	11
3.3.	Toksikologiset analyysit	14
4.	JOHTOPÄÄTÖKSET	18

1. JOHDANTO

Hiukkasnäytteet kerättiin 26. – 30.11.2012 sellutehtaan soodakattilan savukaasuista kahdesta pisteestä: (1) välittömästi sähkösuodattimen jälkeen ja (2) savukaasupesurin (yksivaiheinen, jokinettä käyttävä pesuri (liite 6)) jälkeen. Näytteistä laskettiin PM₁-päästöt (alle 1 µm kokoiset hiukkaset) sekä analysoitiin polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH) sekä alkuaine- ja ionikoostumus. Päästöjen lisäksi tutkittiin hiukkasnäytteiden aiheuttamia toksikologisia vasteita.

2. MITTAUKSET JA ANALYYSIT

2.1. Mittausjärjestelyt

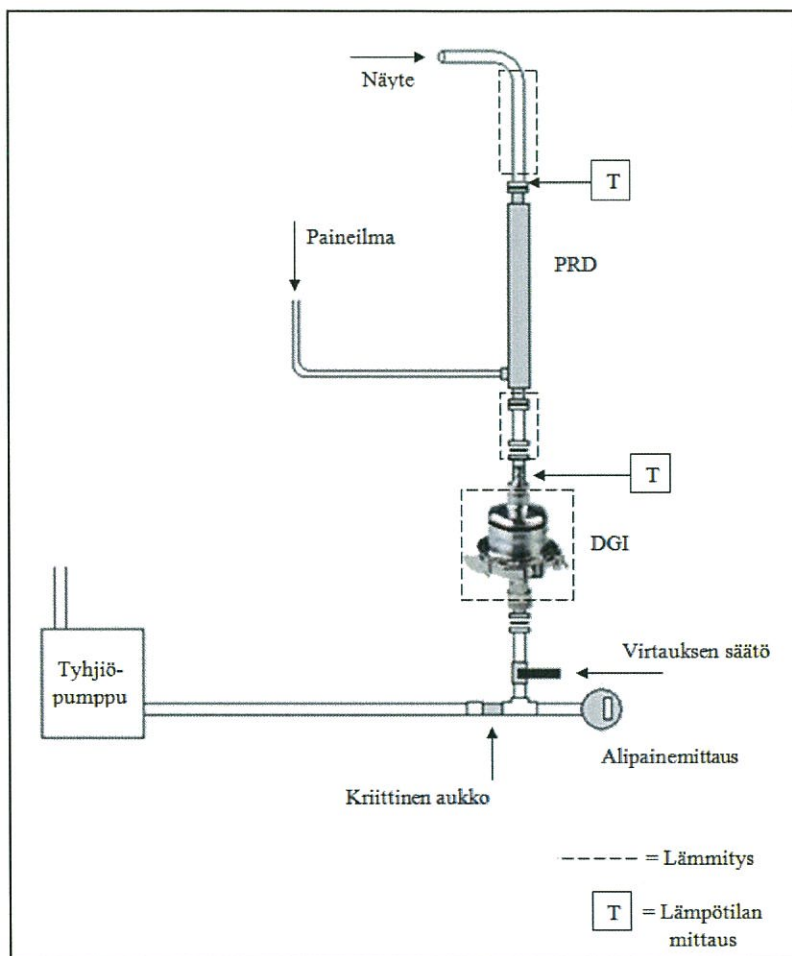
Mittaukset suoritettiin UPM-Kymmene Oyj:n Kymin sellutehtaalla 26. – 30.11.2012. Hiukkasnäytteitä otettiin kahdesta eri näytteenottopisteestä, niistä ensimmäinen sijaitsee savukaasukanavassa välittömästi sähkösuodattimen jälkeen ja toinen pesurin jälkeen savupiipussa. Sähkösuodattimen jälkeen kerättiin yhteensä kuusi näytettä, jotka yhdistettiin analyysijä varten kahdeksi uutoksi (UPM A ja UPM B). Savukaasupesurin jälkeen kerätty kolme näytettä yhdistettiin yhdeksi uutoksi (UPM Pesuri).

Hiukkasnäytteiden keräys suoritettiin DGI-keräimellä (Dekati Gravimetric Impactor). DGI on viisiasteinen gravimetrinen kaskadi-impaktori, jolla pystytään keräämään toksikologisten analyysien vaatimia suuria näytemääriä (Ruusunen ym. 2011). DGI jaottelee hiukkaset viiteen kokoluokkaan aerodynaamisen halkaisijan mukaan (>2,5 µm, 2,5-1 µm, 1-0,5 µm, 0,5-0,2 µm ja <0,2 µm). Keräysalustoina DGI:ssa käytettiin teflonsuodattimia (PTFE, valmistaja Millipore, huokoskoko 3 µm, mallit FSLW04700 ja FSLW09025).

Näytteen laimentamiseen käytettiin huokoisen putken laimenninta (PRD) (Lyyränen ym. 2004), johon syötettiin paineilmaa. Paineilma tuotettiin UPM Kymin laitteistolla ja se puhdistettiin öljypisaroista ja hiukkasista paineilmalinjaan asennetulla säädettävällä Wilkerson paineenalennin/pisarasuodattimella ja Wilkerson aktiivihilisuodattimella. Sähkösuodattimen jälkeisissä näytteenotoissa käytettiin jokaisen keräyksen aikana noin kaksinkertaista laimennusta. Pesurin jälkeisissä näytteenotoissa laimennusta jouduttiin nostamaan savukaasun runsaan kosteuden vuoksi noin seitsenkertaiseksi.

Hiukkaskeräyksen mittausjärjestely on esitetty kuvassa 1. Näytelinja lämmitettiin ennen laimenninta 110 °C:n lämpötilaan. Lisäksi DGI ja laimentimen jälkeinen linja lämmitettiin 60 °C:n lämpötilaan. Laimennusilman tilavuusvirtaus säädettiin ennen keräystä sopivaksi. Kokonaisvirtaus (näytevirtaus + laimennusilma) pidettiin keräyksen ajan noin 70 l/min säätämällä virtausta neulaventtiilin avulla siten, että alipaine ennen kriittistä aukkoa pysyi vakiona (Kuva 1). Alipaineen kasvaessa niin suureksi, ettei sitä voinut enää venttiiliä säätämällä rajoittaa katsottiin DGI:n pohjasuodattimen täyttyneen ja keräys lopetettiin. Keräysten pituudet vaihtelivat sähkösuodattimen jälkeisissä näytteenotoissa 120 minuutista 155 minuuttiin.

Pesurin jälkeisissä keräyksissä näytettä otettiin pisimmillään yli 17 tuntia. Keräysten välissä DGI puhdistettiin 70 %:lla etanoliliuoksella.



Kuva 1. Hiukkasmittausjärjestelmä.

Näytteitä kerättiin taulukon 1 mukaisesti. Lisäksi analyysihin otettiin mukaan kaksi blank- eli kontrollinäytettä. Blank-näytteenotossa osat asetetaan keräimeen kuten tavallisesti, mutta näytettä ei kerätä.

Taulukko 1. Kerätyt näytteet.

Päivämäärä	Mittauspiste	Näyte	Keräysaika
26.11.2012	Sähkösuodatin	POPE019	klo 15:23–17:53
26.11.2012	Sähkösuodatin	POPE020	klo 18:00–20:30
27.11.2012	Sähkösuodatin	POPE021	klo 10:10–12:10
27.11.2012	Sähkösuodatin	POPE022	klo 12:25–15:00
27.11.2012	Sähkösuodatin	POPE023	klo 15:15–17:30
27.11.2012	Sähkösuodatin	POPE024	klo 17:35–20:05
28.11.2012	Pesuri	POPE026	klo 14:11–21:01
28.–29.11.2012	Pesuri	POPE027	klo 21:15–9:15
29.–30.11.2012	Pesuri	POPE031	klo 21:25–15:00

Näytteet yhdistettiin seuraavasti:

- POPE019, POPE020 ja POPE021 yhdistettiin näytteeksi UPM A
- POPE022, POPE023 ja POPE024 yhdistettiin näytteeksi UPM B
- POPE026, POPE027 ja POPE031 yhdistettiin näytteeksi UPM Pesuri

2.2. Näytteiden käsittely

Suodattimet punnittiin täysmikrova'alla (tarkkuus 10 µg) ennen ja jälkeen keräyksen hiukkasmassan määrittämiseksi. Suodattimet säilytettiin pakkasessa keräysten ja punnitusten välillä. Hiukkaset uutettiin suodattimilta metanoliin ultraäänivesihauteessa ja uutosto jaettiin lasiputkiin massaperusteisesti. Ylimääräinen metanoli haihdutettiin hiukkasnäytteistä pois typpivirrassa. Näytteet säilytettiin -20 °C:ssa toksisuuskokeita ja kemiallisia analyysyjä varten.

2.3. PM₁-päästöjen määrittäminen

PM₁-päästöjen laskemisessa käytettiin UPM:n toimittamia arvoja savukaasun kosteudelle ja happipitoisuudelle. Pitoisuudet (mg/m³) normitettiin 3 % happeen, 0 °C lämpötilaan ja kuivaan savukaasuun. Tulokset laskettiin myös massana tuotettua energiayksikköä kohti (mg/MJ), laskennassa käytettiin mustalipeän tehollisena lämpöarvona kiinteää arvoa 10,7 MJ/kg.

2.4. Hiukkasanalyysit

PAH-analyysit

Näytteiden uutto aloitettiin lisäämällä Kimax-putkiin 1 ml dikloorimetaania, minkä jälkeen näytteitä pidettiin kylmiössä yön yli. Seuraavaksi näytteisiin lisättiin 0,5 ml:a (500 nanogrammaa) sisäistä deuterioitua PAH-standardia (tuote Z-014J, AccuStandard Inc.) sekä 2 ml:aa dikloorimetaania. Näytteitä uutettiin ultraäänellä 15 minuutin ajan. Näytteisiin lisättiin 15 tippaa nonaania. Putkissa oleva dikloorimetaani haihdutettiin typpivirrassa niin, että näytteen tilavuudeksi jäi noin 100 µl, tämän jälkeen näytteisiin lisättiin 2 ml heksaania. Näytteiden heksaaniiuutteille tehtiin kolonnikromatografinen puhdistus alumiinioksidikolonnilla. Aluminioksidikolonnit esikäsiteltiin valuttamalla niiden läpi noin 10 ml heksaania, minkä jälkeen näytteet välittömästi eluoiittiin kolonnien läpi. Kolonnit puhdistettiin ensin noin 10 ml:lla heksaania ja sitten noin 10 ml:lla dikloorimetaania omiin kimax-putkiinsa, jolloin PAH-yhdisteet eluoiutuivat kolonnien läpi. Lopuksi näytteiden dikloorimetaanifraktiot haihdutettiin vielä typpivirtauksessa noin 100 µl:an ja siirrettiin vial-pulloihin. Nollanäyte tehtiin käsittelemällä tyhjä Kimax-putki kuten edellä.

Näytteiden ajoon käytettiin kaasukromatografi-massaselektiivinen detektori – laitteistoa (6890N GC-5973 INERT MSD, Agilent Technologies) ja valittujen ionien seuranta (SIM). Kvantitointi tehtiin sisäisen standardin menetelmällä (naftaleeni-d8, asenafteeni-d10, fenantreeni-d10, kryseeni-d12 ja peryleeni-d12).

Ulkoisena standardina ajoissa käytettiin 30 PAH -yhdisteen standardiliuosta, joka sisälsi myös käytetyn sisäisen standardin. Menetelmän määrittäysraja on 0,1 ng/mg.

Alkuaineiden ja ionien määrittäminen

Alkuaineet ja ionit analysoitiin Eurofins Scientific Finland Oy:n laboratoriossa. Alkuaineet (Li, Be, B, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Bi, Th, U) määritettiin ICP-MS (Inductive Coupled Plasma – Mass spectrometer) –menetelmällä (laite Agilent 7700), standardin EN ISO 17294-2 mukaisesti. Ionit (anionit) (Br^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , F^- , PO_4^{3-}) määritettiin IC (Ion Chromatography) menetelmällä (laite Metrohm, malli Compact 882 ICplus, kolonni Metrosep a SUPP5-150/4.0), standardin EN ISO 10304-1/2 mukaisesti. Menetelmien määrittäysrajat olivat seuraavat: Be, B, V, Cr, Co, Ni, Cu, As, Se, Rb, Sr, Mo, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Bi, Th ja U 0,005 µg; Li, Al, Ti, Mn, Zn ja Ag 0,025 µg; Fe 0,075 µg; Mg ja Ca 0,25 µg; Na, K, Br^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 1 µg; F^- 2 µg.

2.5. Toksikologiset analyysit

Koejärjestelyt

Ennen varsinaisia toksisuuskokeita hiukkasnäytteet liuotettiin pieneen määrään DMSO:ta ja steriiliä vettä. Näytteitä sonikoitiin ultraäänivesihauteessa 30 minuuttia ennen solujen altistamista. Ihmisen keuhkoepiteelisolulinjaa A549 ja hiiren makrofagisolulinjaa RAW264.7 altistettiin 24 tunnin ajan hiukkasnäytteille käyttäen neljää aikaisempien kokeiden perusteella valittua annosta (15, 50, 150 ja 300 µg/ml) (Jalava ym. 2010) ja kontrolleja (positiivinen ja negatiivinen kontrolli sekä blank-suodatinnäyte). Toksikologisille kokeiden annosvalinnalla tulee varmistaa sigman muotoinen annosvasteikäyrä; alin annos aiheuttaa vain vähäisen vasteen ja ylin annos voi aiheuttaa mitattavan reaktion maksimivasteen kyseisessä koejärjestelyssä käytettäessä vastespesifistä kontrollireagenssia.

Kaikki altistukset toistettiin kolmena itsenäisenä kokeen lukuun ottamatta UPM Pesuri näytettä, jota ei testattu A549 soluilla näytteen vähäisen määrän vuoksi. Altistuksen jälkeen mitattiin solususpensiosta akuuttia solukuolemaa MTT-testillä ja propidiumjodidi (PI) värjäyksellä. Solusyklin vaiheet ja ohjelmoitu solukuolema määritettiin virtausytometrillä etanoli-fiksatuista soluista. Tulehdusvälittäjäainetuotanto mitattiin myöhemmin pakastetuista kasvatusmediumeista ELISA-immunoassay-menetelmällä.

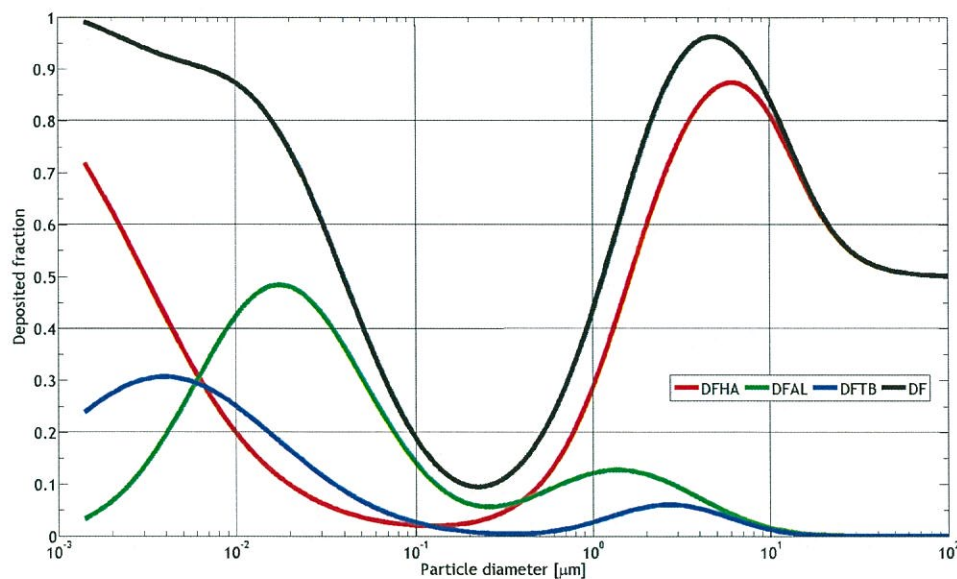
Soluviljely

Hiiren RAW264.7 monosyyttimakrofagisolulinjaa (ATCC, American Type Culture Collection) kasvatetaan RPMI 1640 kasvatusliuoksessa (sis. 10 % inaktivoitua FBS:ää, 2 mM L-glutamiinia ja 100 U/ml penisilliini-streptomysiiniä) ja ihmisen A549 keuhkoepiteelisolulinjaa. (ATCC, American Type Culture Collection) DMEM kasvatusliuoksessa (sis. 10 % inaktivoitua FBS:ää, 2 mM L-glutamiinia ja 100 U/ml penisilliini-streptomysiiniä). Molempia solulinjoja ylläpidetään + 37 °C:ssa ja 5 % hiilidioksidipitoisuudessa.

Solutoksisuus

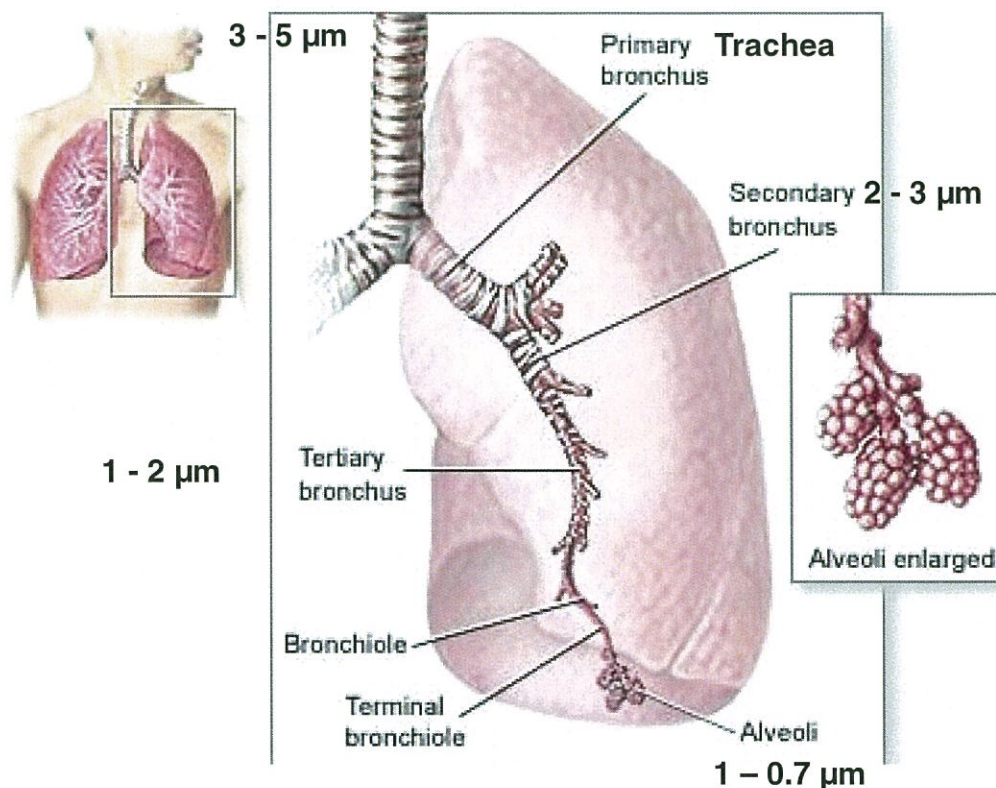
Solukuolema ja kudolvauriot liittyvät hengitystie- ja sydänsairauksien syntyyn. Solutoksisuus on yhdistetty mm. astman patogeneesiin ja muihin keuhkosairauksiin kuten esim. keuhkohtaumatautiin. Lisäksi viimeaikoina solutoksisuudella on myös osoitettu olevan yhteyksiä sydän- ja verisuonisairauksiin.

Solutoksisuus (nekroosi, apoptoosi) on yksi tärkeimmistä mekanismeista pienhiukkasten aiheuttamien terveyshaittojen takana. Pienhiukkasten koko vaikuttaa niiden kulkeutumiseen hengitysteissä (kuvat 2 ja 3). Karkeat pienhiukkaset (PM_{10} ; aerodynaaminen halkaisija 2.5 - 10 μm) pysähtyvät ylähengitysteihin, hienot hiukkaset ($PM_{2.5}$; 0.1 - 2.5 μm) pääsevät bronkusten (keuhkoputki) tasolle ja keuhkorakkuloihin, ja ultrapienet hiukkaset joiden halkaisija on alle 0.1 μm , päätyvät alveoleihin (keuhkorakkuloihin) asti. Hyvin pienet nanohiukkaset (halkaisija alle 10 nm) jäävät osin jo ylähengitysteihin ja osin keuhkoputkiin. Näin pieniä nanohiukkasia ei kuitenkaan yleensä esiinny polton päästöissä. Kuvassa 2 on esitetty hiukkasten depositiotehokkuus hiukkaskoon suhteen.



Kuva 2. Kokonaisdepositiosuus ($=DF$); ylähengitysteiden depositio-osuus ($DFHA$); keuhkorakkula-alueen depositio-osuus ($DFAL$) ja keuhkoputkialueen depositio-osuus ($DFTB$) hiukkaskoon funktiona

Kuvassa 3 on esitetty hengitysteistä havaittujen hiukkasten tyypillisiä kokoja.



Kuva 3. Hengitysteiden eri osista havaittujen hiukkasten tyypillisiä kokoja.

Nekroottisessa solukuolemassa solut turpoavat ja hajoavat, jolloin vapautuva solunsisältö aiheuttaa tulehdusreaktion. Näin ollen nekroosiin liittyy myös tulehdusreaktio. Apoptoottisessa (ohjelmoidussa) solukuolemassa solun DNA fragmentoituu, solu kutistuu ja kuolee. Apoptoosiin ei yleensä liity tulehdusta.

MTT - elävyytestesti: Solujen elävyys mitattiin spektrofotometrisesti määrittämällä toimivien mitokondrioiden ja endoplasmakalvoston määrää altistetuissa soluissa ja vertaamalla vastetta kontrollisoluihin. Toimintakuntoisen solun mitokondriot muuttavat MTT:n valoa absorboivaksi formazaaniksi, joka voidaan mitata aallonpituudella 570 nm.

Nekroottisten tai apoptoosin myöhäisessä vaiheessa olevien solujen osuuden määrittäminen: Propidiumjodidi (PI) läpäisee nekroottisten ja apoptoosin (ohjelmoitu solukuolema) myöhäisessä vaiheessa olevien solujen solukalvon. Näiden solujen osuus voidaan määrittää virtaussytometrisesti tuoreista soluista.

Solusyklianalyysi: Solusykli ja apoptoottisten solujen osuus analysoitiin virtaussytometrillä PI:llä värjätystä soluista, joiden solukalvo on heikennetty ennen värjäystä PI:a läpäiseväksi etanolilla.

Tulehdus

Tulehdusreaktioiden avulla elimistö pyrkii pääsemään vierasaineista eroon ja korjaamaan vaurioita kudoksessa. Tulehdusreaktiota säätelevät mm. sytokiinit ja solujen typpioksidituotanto. Sytokiinit ovat pieniä polypeptidejä, jotka muodostavat monimutkaisen verkoston elimistön puolustusjärjestelmässä. Nämä signaalimolekyylit säätelevät tulehdusvasteita ja ovat tärkeitä elimistön puolustautuessa haitallisille

altisteille, kuten pienhiukkasille sekä myrkyllisille kemikaaleille. Useat elimistön puolustussolut (esim. makrofagit) voivat altistuessaan aktivoitua tuottamaan typpioksidia. Kohonneet typpioksidipitoisuudet liittyvät tulehdussairauksiin esim. astmaan, keuhkohtaumatautiin, allergiaan ja sydänsairauksiin.

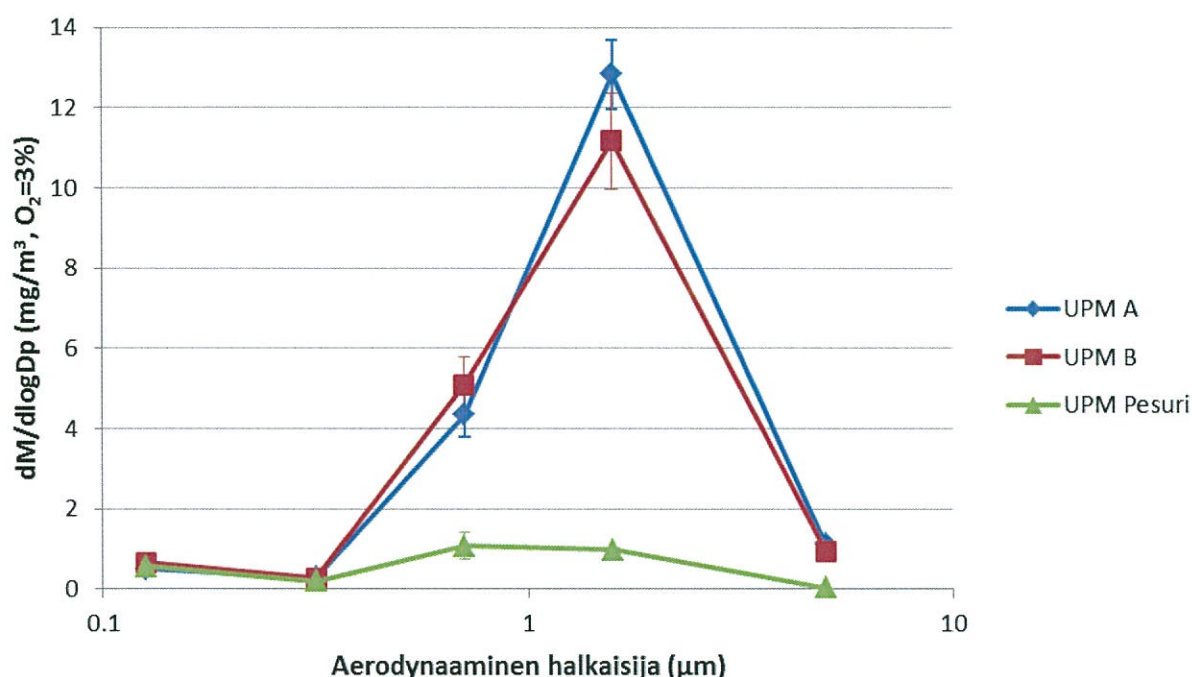
Sytokiinituotannon määrittäminen: RAW267.4 solujen sytokiinituotanto (TNF α ja MIP2) ja A549 solujen sytokiinituotanto (IL-6 ja IL-8) analysoitiin soluviljelymediumista kaupallisen ELISA (Enzyme-Linked Immunosorbent Assay) – kitin avulla spektrofotometrisesti.

Typpioksidituotannon määrittäminen: Tulehdusvasteisiin ja solukuolemaan vaikuttavan typpioksidin (NO) tuotanto määritettiin spektrofotometrisesti Griess:n reaktion kautta soluviljelymediumista.

3. TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

3.1. PM₁-päästöt

PM₁-pitoisuudet olivat näytteessä UPM A $7,4 \pm 0,3 \text{ mg/m}^3$, näytteessä UPM B $6,9 \pm 0,4 \text{ mg/m}^3$ ja näytteessä UPM Pesuri $1,0 \pm 0,3 \text{ mg/m}^3$. Päästöt energiayksikköä kohti olivat vastaavasti $2,3 \pm 0,1 \text{ mg/MJ}$, $2,1 \pm 0,1 \text{ mg/MJ}$ ja $0,1 \pm 0,0 \text{ mg/MJ}$. Näytteiden massakokojakaumat ovat esitetty kuvassa 4.

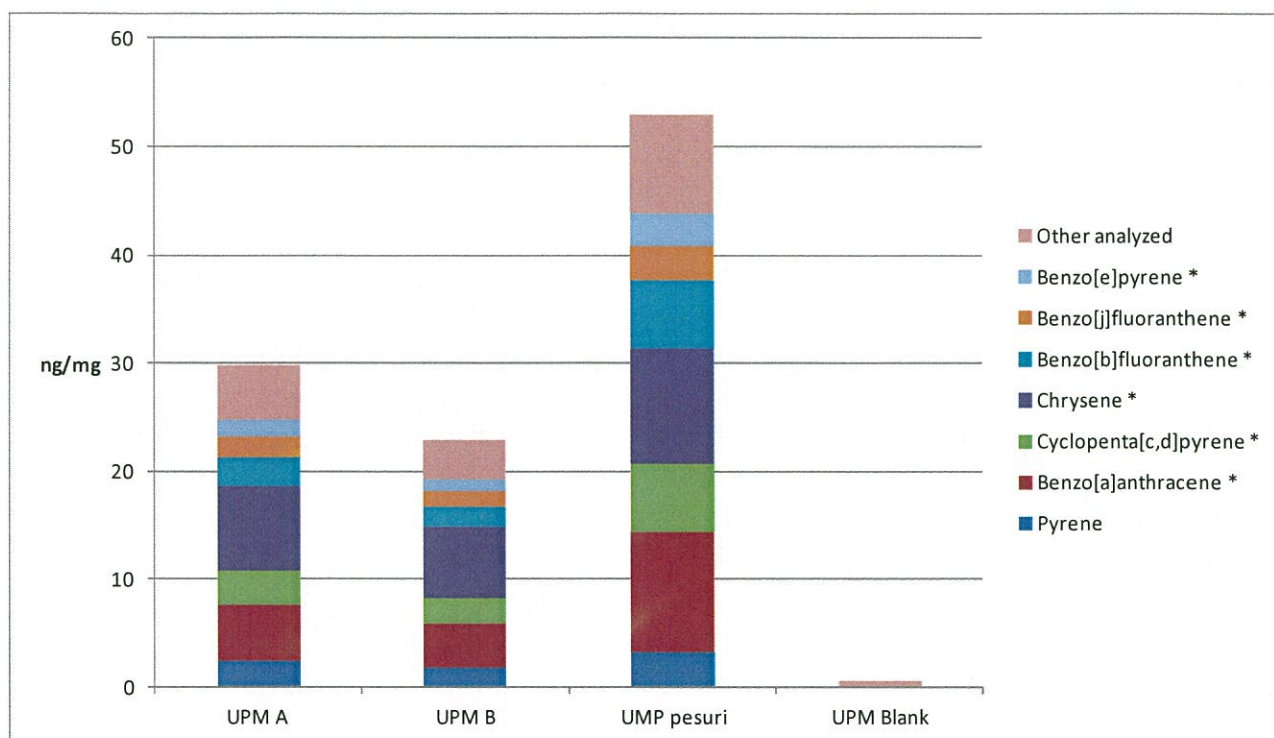


Kuva 4. Hiukkasmassakokojakaumat ja niiden vaihteluvälit sekä sähkösuodattimen että pesurin jälkeisistä näytteistä.

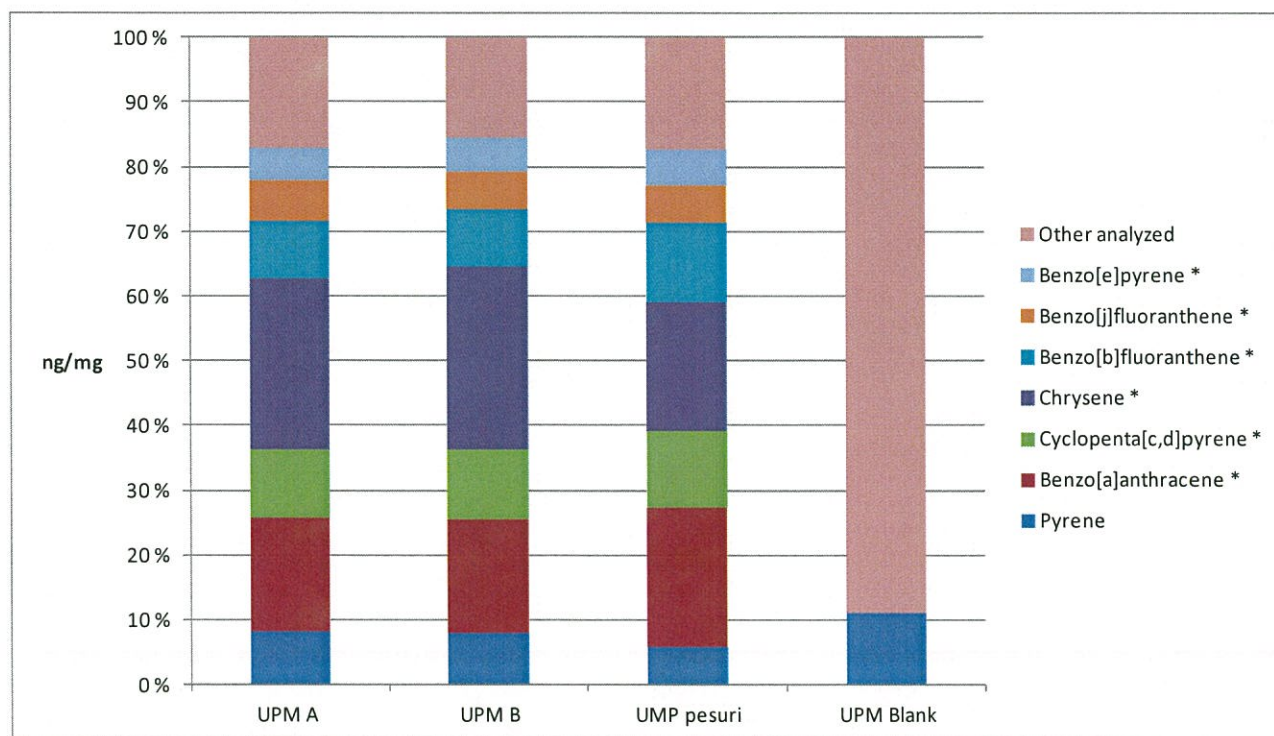
3.2. Hiukkasten koostumus

PAH-yhdisteet

PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuudet olivat näytteessä UPM A **29,8 ng/mg**, näytteessä UPM B **22,9 ng/mg**, näytteessä UPM Pesuri **52,9 ng/mg** ja näytteessä UPM blank **0,6 ng/mg** (kuva 5, liite 3). Genotoksisten PAH-yhdisteiden pitoisuudet olivat **27,2 ng/mg** (UPM A), **20,9 ng/mg** (UPM B) ja **48,6 ng/mg** (UPM Pesuri). Näytteessä UPM blank ainoa genotoksinen PAH-yhdiste oli fluoranteeni (**0,1 ng/mg**) (liite 3). PAH-yhdisteiden pääkomponentit olivat kryseeni, bentso(a)antraseeni, syklopenta(c,d)pyreeni, bentso(b)fluoranteeni, pyreeni, bentso(j)fluoranteeni ja bentso(e)pyreeni (kuva 5). Näytteiden UPM A, UPM B ja UPM Pesuri suhteelliset koostumukset olivat hyvin yhdenmukaisia (kuva 6).



Kuva 5. Näytteiden PAH-pitoisuudet pääkomponenteittain

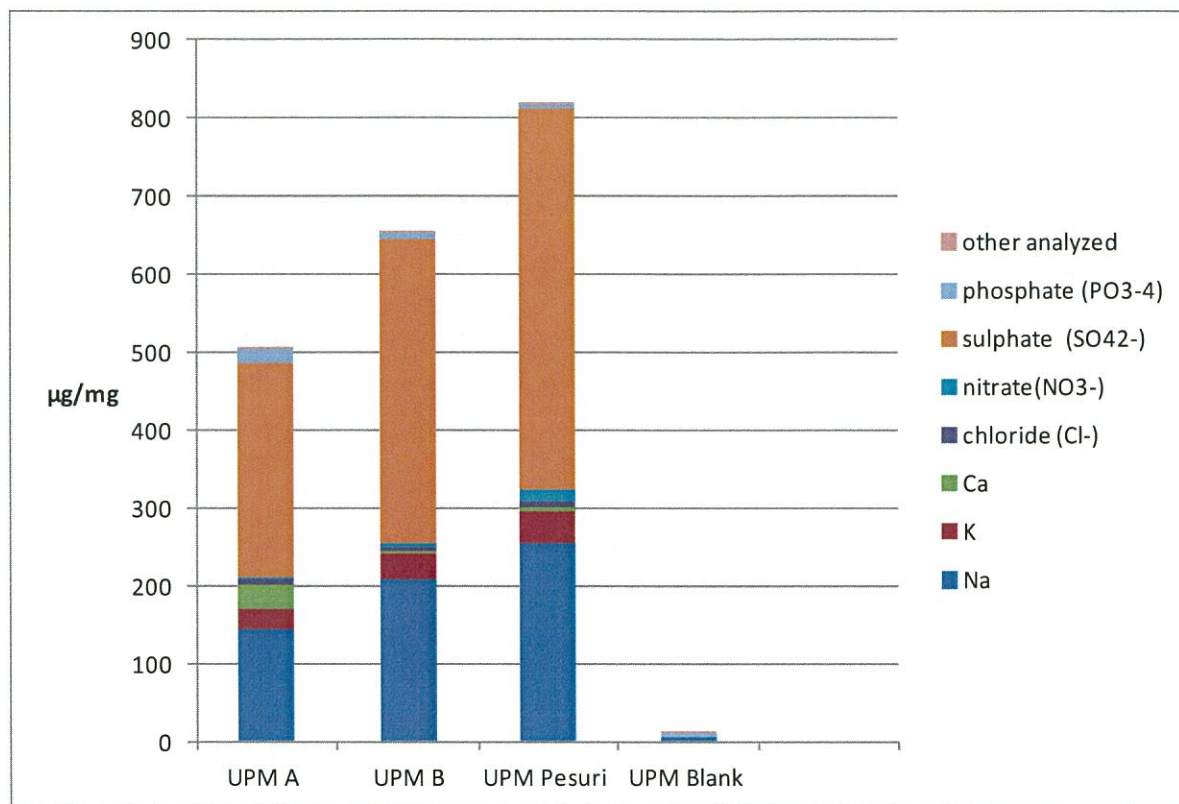


Kuva 6. PAH-yhdisteiden suhteelliset osuudet.

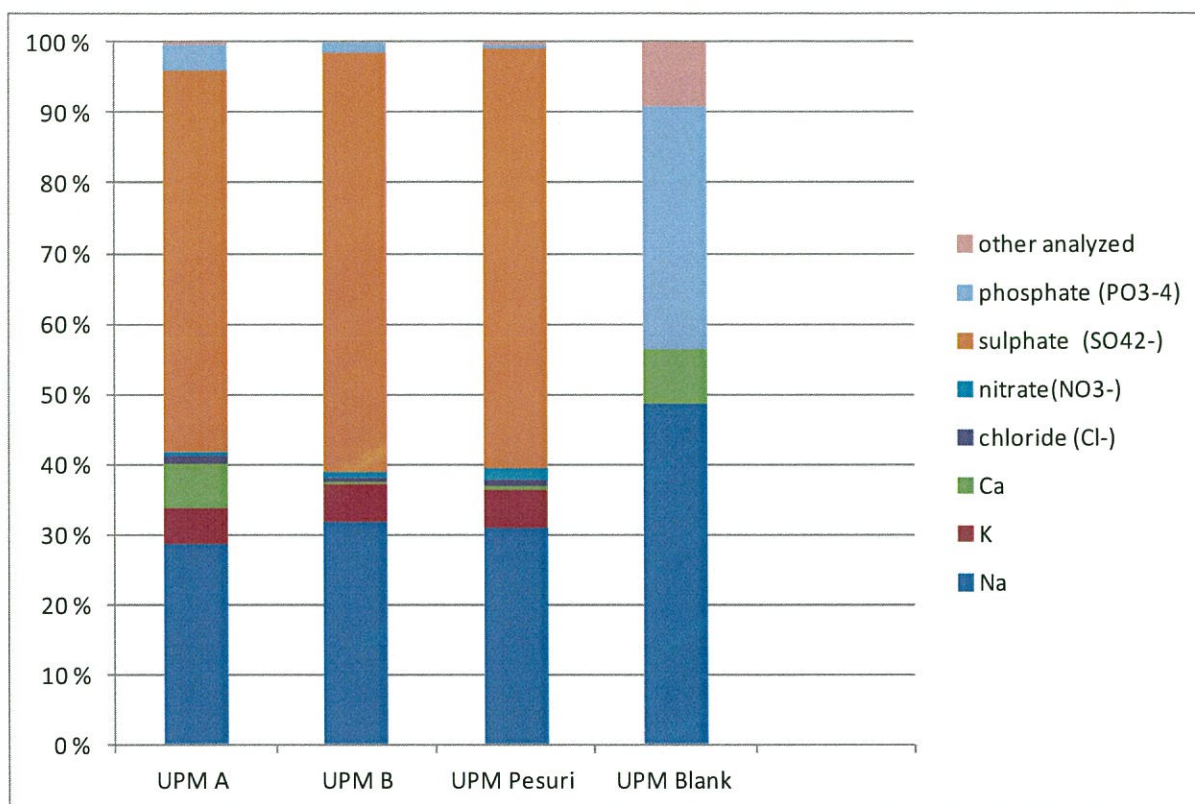
Kemiallinen koostumus

Alkuaine- ja ionimäärityksissä saanto oli näytteelle UPM A **50,6 %**, näytteelle UPM B **65,5 %** ja näytteelle UPM Pesuri **82,0 %**. Pääkomponentit olivat sulfaatti (SO_4^{2-}), natrium (Na), kalsium (Ca), kalium (K),

fosfaatti (PO_4^{3-}) ja nitraatti (NO_3^-) (kuva 7, liite 4). Kaikki näytteet olivat koostumukseltaan samankaltaisia, lukuun ottamatta UPM A:n muita korkeampaa kalsiumpitoisuutta (kuva 8).



Kuva 7. Näytteiden kemialliset koostumukset pääkomponenteittain.

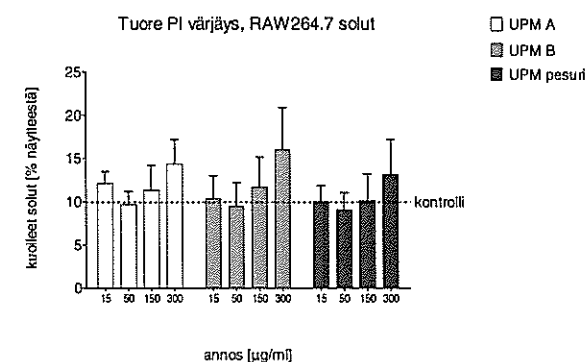
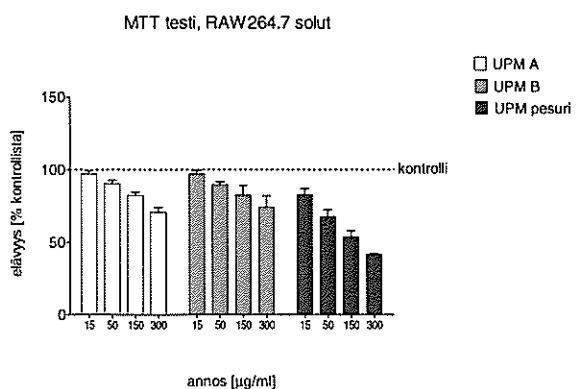
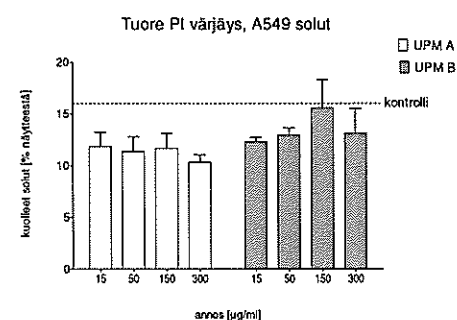
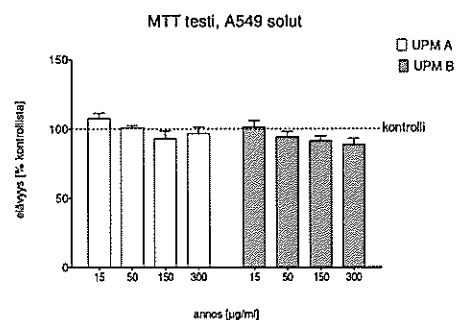


Kuva 8. Alkuaineiden ja ionien suhteelliset osuudet.

3.3. Toksikologiset analyysit

Solukuolema

Sähkösuodattimen jälkeen kerätyt päästöhiukkasnäytteet aiheuttivat solukuolemaa annosvasteisesti (kuva 9 A ja B). Merkittävin toksinen vaste todettiin hiiren soluissa kuitenkin pesurin jälkeen kerätyissä näytteissä. Korkeimmalla pesurin jälkeen kerätyllä hiukkasannoksella (300 µg/ml) makrofageja kuoli jopa 60 %. Valitettavasti näytteen niukkuuden takia pesurin jälkeen kerätyn näytteen toksisuutta ei voitu määrittää epiteelisoluissa. Makrofagien ja epiteelisolujen välillä oli tyypillinen herkkyysero niiden kyvyssä ilmentää toksikologisia vasteita. Tämä solulinjojen välinen herkkyysero liittyy solutyypin erilaisiin funktioihin elimistön puolustusjärjestelmässä. Akuuttia solukuolemaa (MTT-testi) oli enemmän makrofageissa kuin epiteelisoluissa. PI-testin solukalvon läpäisevyyttä mittaavien vasteiden suunta oli hyvin samankaltainen kuin akuutin solukuoleman mittauksissa, tosin vasteet eivät olleet niin voimakkaita. Makrofagien solukuolema saattaa heikentää immuunipuolustusjärjestelmää ja lisätä mm. mikrobien aiheuttamia infektoita keuhkoissa. Virtausytometrillä määritetyssä ohjelmoidussa solukuolemassa (apoptoosi) eikä solusykliässä havaittu eroja näytteiden ja kontrollin välillä.

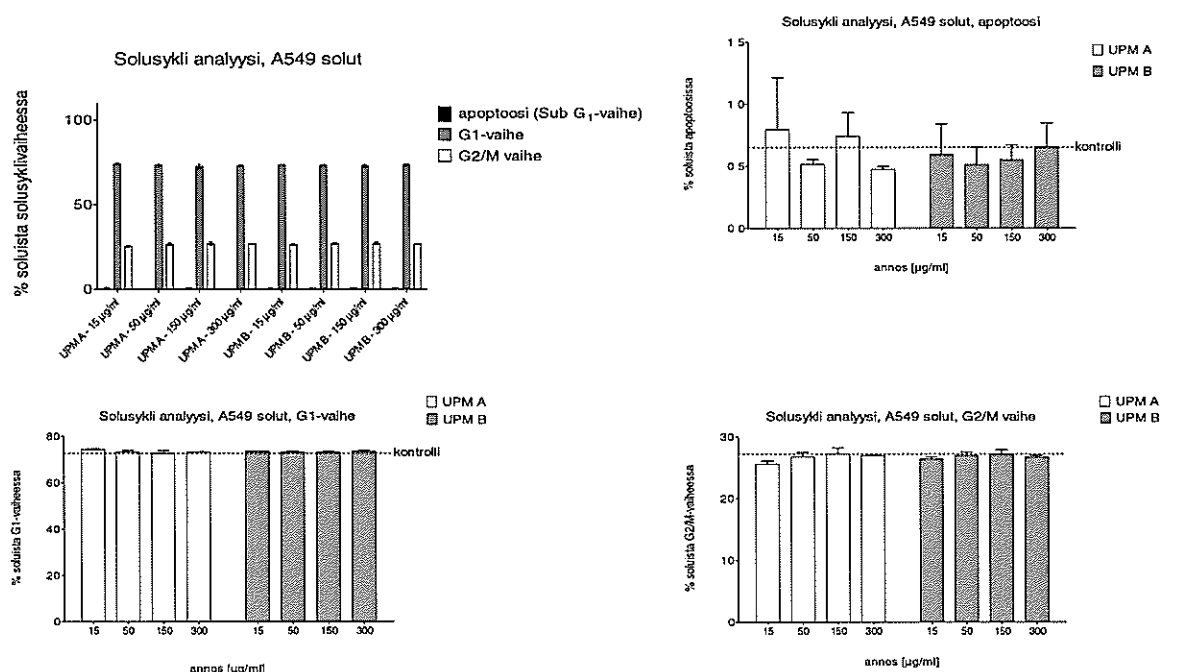
A**B**

Kuva 9. Päästöhiukkasten aiheuttama solukuolema A) MTT-testillä ja B) PI-menetelmällä hiiren RAW264.7 makrofageissa ja A549 ihmisen keuhkojen epiteelisoluissa hiukkasannoksilla 15-300 µg/ml.

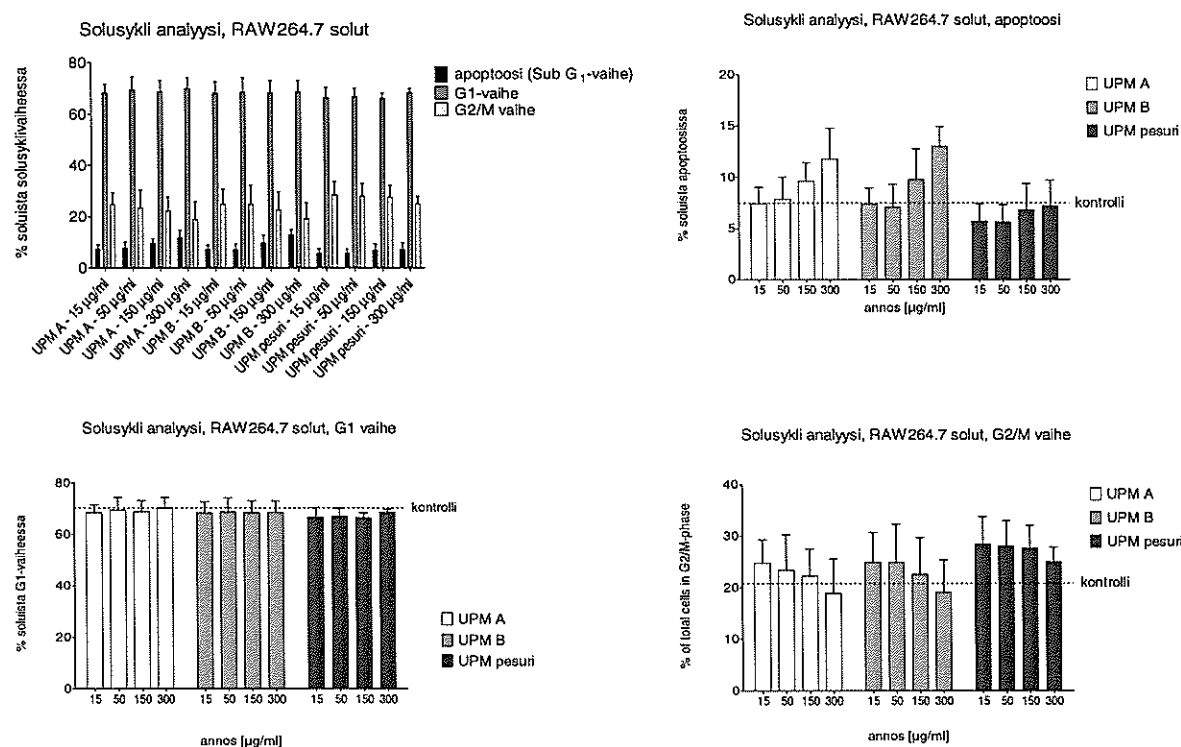
Solusyklianalyysi

Tutkitut polton päästöhiukkaset eivät aiheuttaneet muutoksia solujen normaaliin jakaantumissykliin kummassakaan solulinjassa (kuva 10). Genotoksisuuteen viittaavaa solusyklin pysähtymistä ei havaittu, mutta tuloksen varmistamiseksi genotoksisuuspotentiaalin määrittämiseen pitäisi käyttää myös muita menetelmiä.

A Ihmisen keuhkoepiteelisolulinja A549



B Hiiren makrofagisolulinja RAW264.7

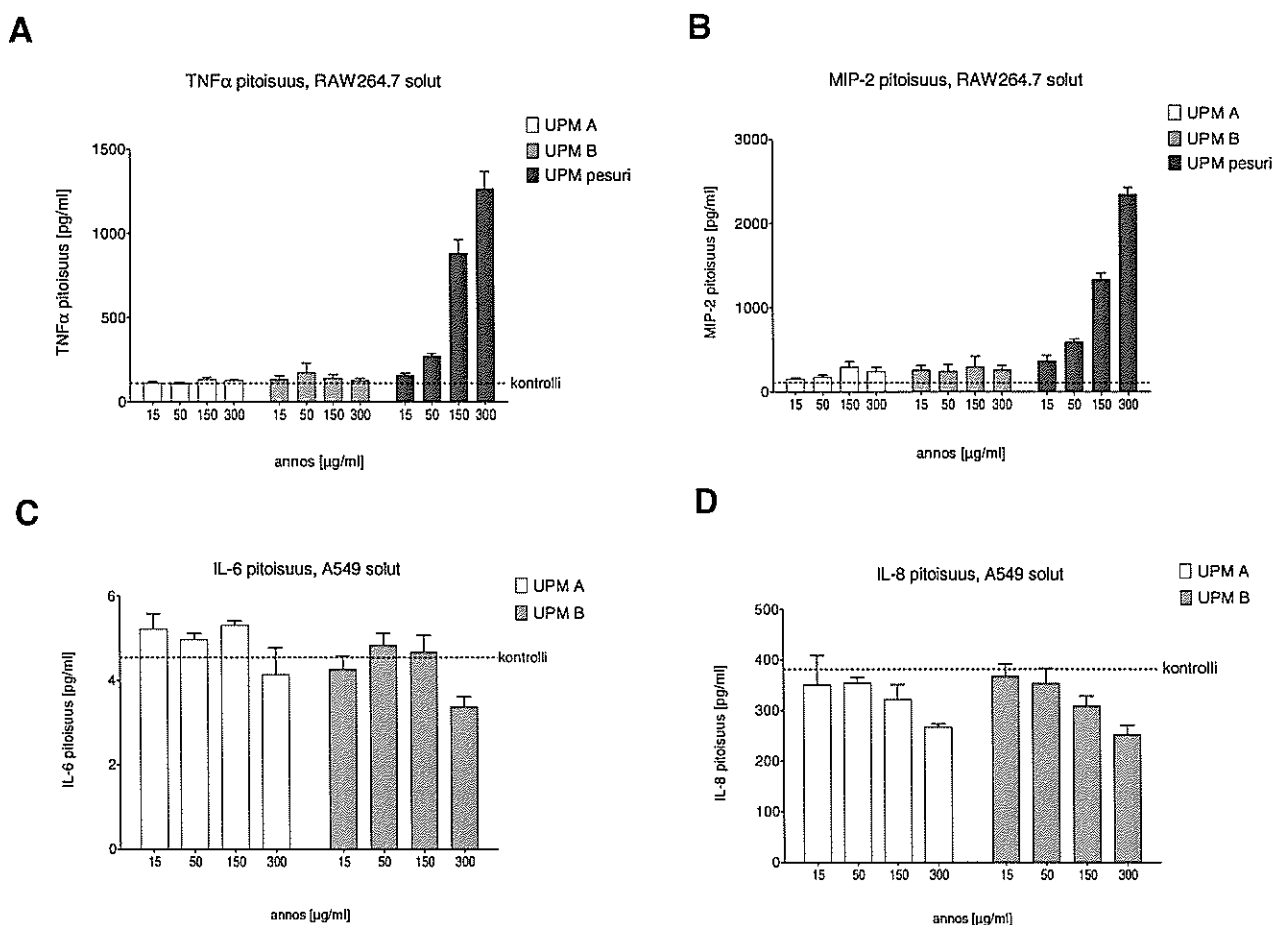


Kuva 10. Päästöhiukkasten aiheuttamat vasteet solusykliässä A) ihmisen keuhkoepiteelisolulinjassa A549 ja B) hiiren makrofagisolulinjassa RAW264.7, hiukkasannoksilla 15-300 µg/ml.

Tulehdusvälittäjäainetuotanto

Hiiren makrofagit ja ihmisen keuhkojen epiteelisolut tuottivat vain pieniä tulehdusvasteita altistettaessa niitä sähkösuodattimen jälkeen kerätyille näytteille. Sitä vastoin hiiren makrofagit tuottivat annosvasteisesti merkittäviä määriä tulehdusvälittäjäaineita altistuessaan pesurin jälkeen kerätyille hiukkasille (Kuva 11 A ja B). Epiteelisolujen tulehdusvälittäjäainetuotantoa ei voitu tutkia pesurin jälkeen kerätystä näytteestä johtuen vähäisestä näytemäärästä. Makrofageista mitatussa typpioksidituotannossa havaittiin muutoksia kontrollisoluihin verrattuna kaikilla näytteillä, mutta UPM A näyte aiheutti näistä selkeästi suurimman vaikutuksen. (liite 5)

Tulosten tulkinnan kannalta on tärkeää huomata että tulehdusvasteen puute voi johtua siitä, että jos hiukkaset ovat erittäin toksisia soluille aiheuttaen välittömän solukuoleman eli tulehdusvasteita käynnistäviä soluja ei ole hengissä (tyypillisesti esim. raskaan polttoöljyn polton hiukkaset).



Kuva 11. . Hiiren RAW264.7 makrofagien tuottamat A) TNF- α , B) MIP-2 ja ihmisen epiteelisolujen A549 tuottamat C) IL-6, D) IL-8 tulehduksen välittäjäaineet päästöhiukkasille (annokset 15-300 $\mu\text{g/ml}$).

4. JOHTOPÄÄTÖKSET

PAH-yhdisteiden pitoisuudet sähkösuodattimen jälkeen otetuissa näytteissä (UPM A 29,8 ng/mg, UPM B 22,9 ng/mg) olivat hieman suuremmat kuin esimerkiksi pellettitakan poltossa, mutta huomattavasti pienemmät kuin esimerkiksi puutakan ja raskaan polttoöljyn poltossa (Lamberg 2011, Kaivosoja 2013). Pesurin jälkeen kerättyjen hiukkasten PAH-pitoisuudet (52,9 ng/mg) olivat hieman korkeammat kuin ennen pesuria otetuissa näytteissä.

Näytteiden kemiallinen koostumus oli samankaltainen sähkösuodattimen jälkeen ja pesurin jälkeen kerätyissä näytteissä.

Kumpikaan sähkösuodattimen jälkeen kerätty hiukkasnäyte ei ollut merkittävästi toksinen hiiren makrofageille (RAW264.7) tai ihmisen keuhkojen epiteelisoluille (A549) alle 150 µg/ml annoksilla.

Sen sijaan pesurin jälkeen kerätty hiukkasnäyte laski merkittävästi hiiren makrofagien elävyyttä jo 50 µg/ml annoksella. Lisäksi näissä soluissa nähtiin altistuksen jälkeen merkittävästi kohonnut tulehdusvälittäjäaine tuotanto (TNFα and MIP-2) pesurin jälkeen kerätyille hiukkasille. UPM A näyte aiheutti kuitenkin kohonneen typpioksidituotannon soluissa. Koska ennen pesuria ja pesurin jälkeen kerättyjen hiukkasten kemiallinen koostumus poikkesi vain lievästi toisistaan, syyt vasteiden merkittäviin eroihin ovat vielä toistaiseksi tuntemattomat. On mahdollista että makrofagisolujen elävyyden lasku ja kohonnut tulehdusvälittäjäaineen tuotanto aiheutuvat maaperä- tai bakteeriperäisten komponenttien joutumisesta hiukkasmassaan esimerkiksi pesurissa käytetyn jokiveden mukana tai pesurin vesikierrrossa syntyvästä bakteerikontaminaatiosta. Päätelmiä tukee pesurin jälkeen kerätyn näytteen käynnistämä vasteprofiili, joka muistuttaa bakteerien aiheuttamia vasteita näissä soluissa. Lisäksi pesurin jälkeen kerätystä hiukkasnäytteestä löytyi teetetystä endotoksiinianalyysissä huomattava pitoisuus (5,8 EU/mg = endotoxin units) bakteeriperäistä komponenttia, sitä vastoin pitoisuus oli vain < 0.002 (EU/ mg) sähkösuodattimen jälkeen otetuissa näytteissä.

Näin ollen vaikka pesuri vähensi hiukkaspäästön määrää, oli se massayksikköä kohti toksisempaa kuin pääosin alkalisuoloista koostuva hiukkaspäästö sähkösuodattimen jälkeen. On tärkeää että jatkotutkimuksilla selvitetään pesurin jälkeisten hiukkaspäästöjen toksisuuden lähde.

KIRJALLISUUS

Jalava, P.I., Tapanainen, M., Kuusalo, K., Markkanen, A., Hakulinen, P., Happonen, M.S., Pennanen, A.S., Ihalainen, M., Yli-Pirilä, P., Makkonen, U., Teinilä, K., Mäki-Paakkanen, J., Salonen, R.O., Jokiniemi, J., Hirvonen, M.-R. 2010: Toxicological effects of emission particles from fossil- and biodiesel-fueled diesel engine with and without DOC/POC catalytic converter. *Inhalation Toxicology*, 22 Suppl 2:48-58

Jalava, P.I., Aakko-Saksa, P., Murtonen, T., Happonen, M.S., Markkanen, A., Yli-Pirilä, P., Hakulinen, P., Hillamo, R., Mäki-Paakkanen, J., Salonen, R.O., Jokiniemi, J., Hirvonen, M.-R. 2012: Toxicological properties of emission particles from heavy duty engines powered by conventional and bio-based diesel fuels and compressed natural gas. *Particle and Fibre Toxicology*, 9: 37

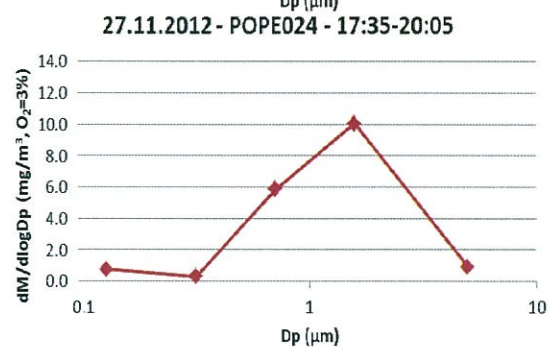
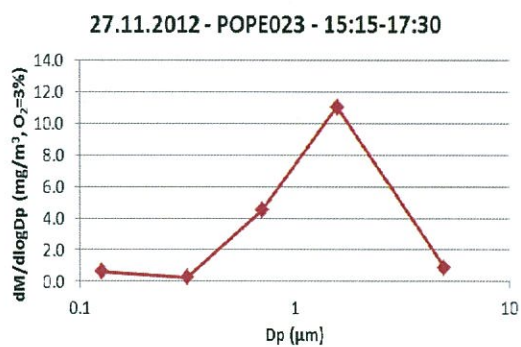
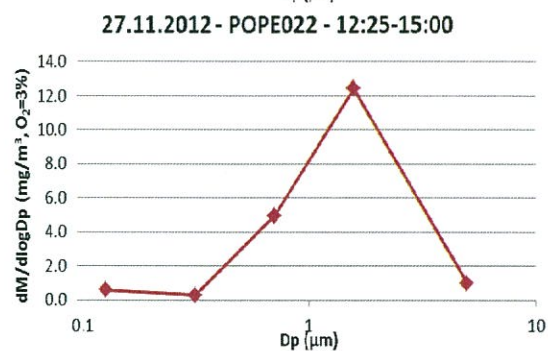
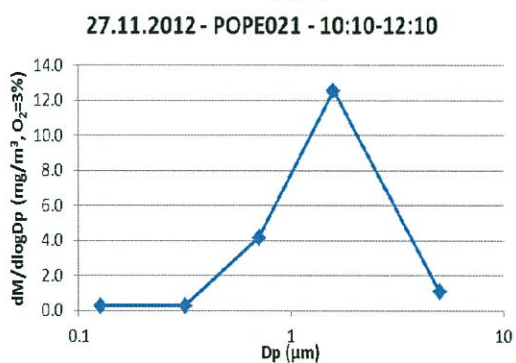
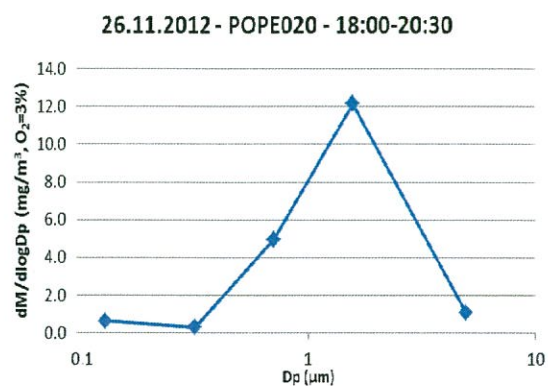
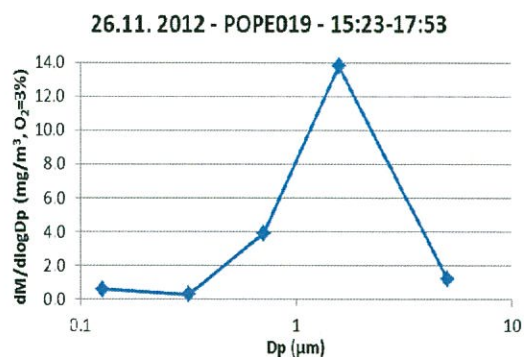
Kaivosoja, T., Jalava, P.I., Lamberg, H., Virén, A., Tapanainen, M., Torvela, T., Tapper, U., Sippula, O., Tissari, J., Hillamo, R., Hirvonen, M.-R., Jokiniemi, J., 2013. Comparison of emissions and toxicological properties of fine particles from wood and oil boilers in small (20-25 kW) and medium (5-10 MW) scale. *Atmospheric Environment*, 77, 193-201.

Lamberg, H., Nuutinen, K., Tissari, J., Ruusunen, J., Yli-Pirilä, P., Sippula, O., Tapanainen, M., Jalava, P.I., Makkonen, U., Teinilä, K., Saarnio, K., Hillamo, R., Hirvonen, M.-R., Jokiniemi, J. 2011: Physicochemical characterization of fine particles from small scale wood combustion for toxicological studies. *Atmospheric Environment* 2011, 45, 7635–7643

Lyyränen, J., Jokiniemi, J., Kauppinen, E.I., Backman, U. ja Vesala, H., 2004. Comparison of Different Dilution Methods for Measuring Diesel Particle Emissions. *Aerosol Science and Technology*, 38:12-23.

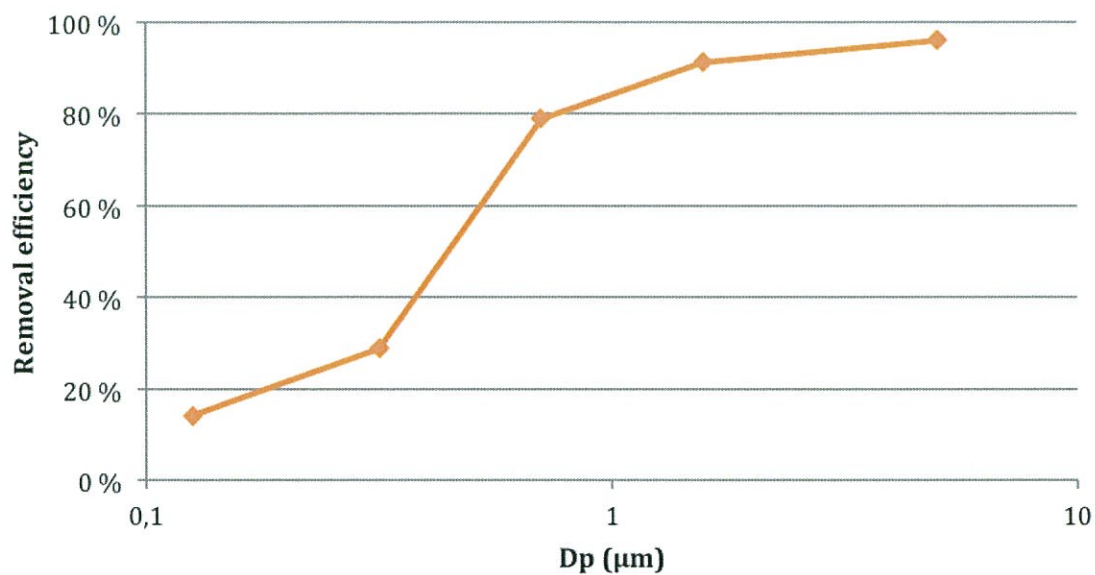
Ruusunen, J., Tapanainen, M., Sippula, O., Jalava, P.I., Lamberg, H., Nuutinen, K., Tissari, J., Ihalainen, M., Kuusalo, K., Mäki-Paakkanen, J., Hakulinen, P., Pennanen, A., Teinilä, K., Makkonen, U., Salonen, R.O., Hillamo, R., Hirvonen, M.-R. ja Jokiniemi, J., 2011. A novel particle sampling system for physico-chemical and toxicological characterization of emissions. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401:3183-3195.

Liite 1. Pitoisuudet sähkösuodatimen jälkeen kerätyistä näytteistä.

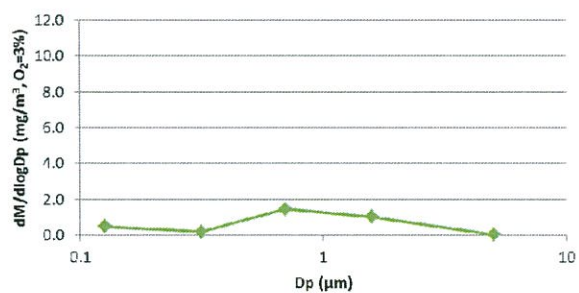


Liite 2. Pesurin erotustehokkuus ja pitoisuudet pesurin jälkeen kerätyistä näytteistä.

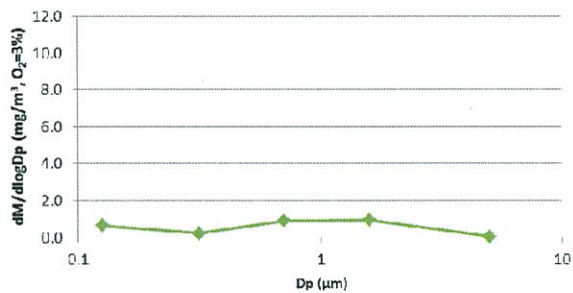
Scrubber removal efficiency



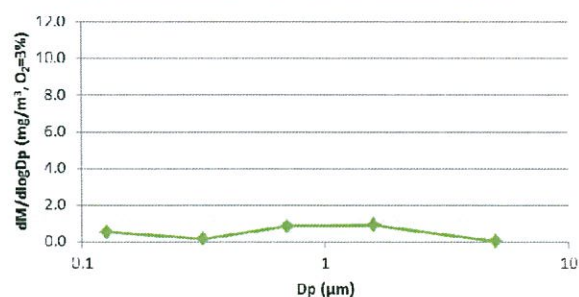
28.11.2012 - POPE026 - 14:11-21:01



28.-29.11.2012 - POPE027 - 21:15-9:15



29.-30.11.2012 - POPE031 - 21:25-15:00

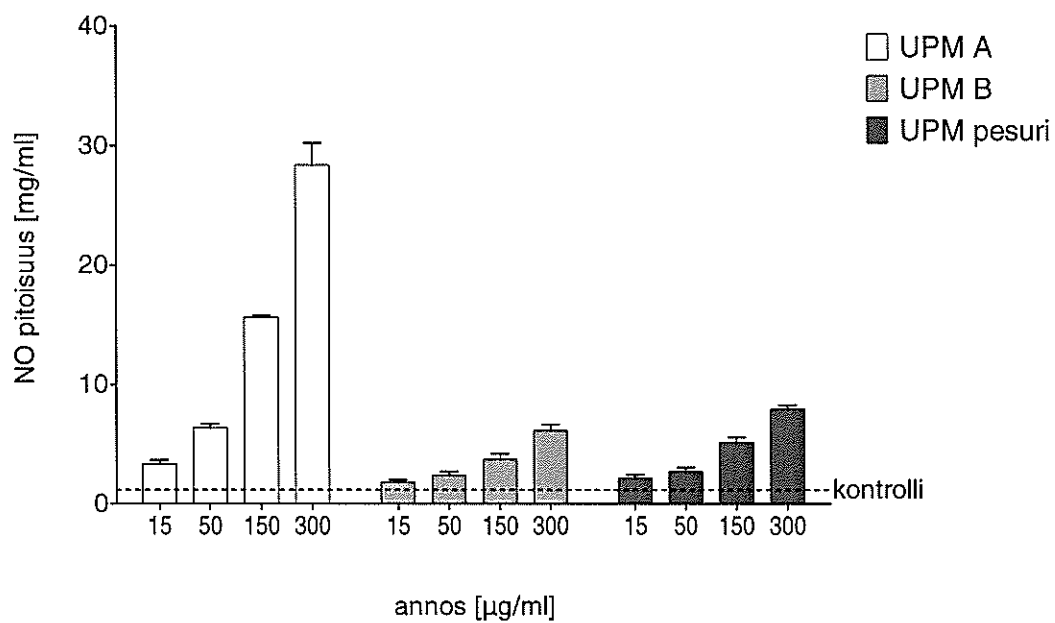


Liite 3. PAH-pitoisuudet

* Genotoxic				
	UPM A	UPM B	UMP pesuri	UPM Blank
Compound	ng/mg	ng/mg	ng/mg	ng/mg
Naphthalene	0,2	0,1	n.d.	0,1
Acenaphthylene	<DL	<DL	n.d.	<DL
Acenaphthene	<DL	<DL	n.d.	<DL
Fluorene	<DL	<DL	n.d.	<DL
Phenanthrene	0,1	0,1	1,1	0,3
Anthracene	<DL	<DL	n.d.	<DL
1-Methylphenanthrene *	<DL	<DL	0,9	<DL
Fluoranthene *	1,6	1,1	1,9	0,1
Pyrene	2,5	1,9	3,2	0,1
Benzo[c]phenanthrene *	1,7	1,4	2,1	<DL
Benzo[a]anthracene *	5,2	4,0	11,2	<DL
Cyclopenta[c,d]pyrene *	3,2	2,5	6,3	<DL
Triphenylene *	1,0	0,6	1,1	0,0
Chrysene *	7,8	6,5	10,6	<DL
5-Methylchrysenen *	<DL	0,0	n.d.	<DL
Benzo[b]fluoranthene *	2,7	2,0	6,4	<DL
Benzo[k]fluoranthene *	<DL	<DL	1,6	<DL
Benzo[j]fluoranthene *	1,9	1,4	3,1	<DL
Benzo[e]pyrene *	1,5	1,2	3,0	<DL
Benzo[a]pyrene *	0,4	0,2	n.d.	<DL
Perylene *	<DL	<DL	0,4	<DL
Indeno[1,2,3-cd]pyrene *	<DL	<DL	n.d.	<DL
Dibenzo[a,h]anthracene *	<DL	<DL	n.d.	<DL
Benzo[g,h,i]perylene *	0,2	<DL	n.d.	<DL
Anthanthrene *	<DL	<DL	n.d.	<DL
Dibenzo[a,l]pyrene *	<DL	<DL	n.d.	<DL
Dibenzo[a,e]pyrene *	<DL	<DL	n.d.	<DL
Coronene *	<DL	<DL	n.d.	<DL
Dibenzo[a,i]pyrene *	<DL	<DL	n.d.	<DL
Dibenzo[a,h]pyrene *	<DL	<DL	n.d.	<DL
Total	29,8	22,9	52,9	0,6
Tox	27,0	20,8	48,6	0,1

Liite 4. Alkuaine- ja ionipitoisuudet

		UPM A	UPM B	UPM Pesuri	UPM blank
Be	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
B	µg/mg	0,3	0,2	0,2	0,1
Na	µg/mg	145,0	208,2	254,4	5,7
Mg	µg/mg	<DL	<DL	0,6	<DL
Al	µg/mg	0,3	0,1	<DL	<DL
K	µg/mg	25,6	35,1	43,3	<DL
Ca	µg/mg	31,8	2,1	4,0	0,9
Ti	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
V	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Cr	µg/mg	<DL	<DL	0,1	<DL
Mn	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Fe	µg/mg	0,6	0,5	0,8	0,9
Co	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Ni	µg/mg	0,1	<DL	<DL	<DL
Cu	µg/mg	<DL	<DL	0,6	0,1
Zn	µg/mg	0,2	0,1	0,4	<DL
As	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Se	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Rb	µg/mg	0,1	0,2	0,2	<DL
Sr	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Mo	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Ag	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Cd	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Sb	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Ba	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Tl	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Pb	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Bi	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Th	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
U	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
bromide (Br)	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
chloride (Cl ⁻)	µg/mg	6,0	5,0	9,0	<DL
nitrate(NO ₃ ⁻)	µg/mg	3,0	4,0	14,0	<DL
sulphate (SO ₄ ²⁻)	µg/mg	274,0	391,0	487,0	<DL
fluoride (F ⁻)	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
phosphate (PO ₃ ⁴⁻)	µg/mg	19,0	9,0	5,0	4,0
Total	µg/mg	506,2	655,4	819,6	11,6
Recovery	%	50,6	65,5	82,0	1,2

Liite 5. Typpioksidimääritys RAW267.4 solut**NO määrittäminen, RAW264.7 solut**

Liite 6. Tietoja savukaasupesurista (ote Toni Oravan ja Ilpo Nuutisen välisestä sähköpostikeskustelusta 3.7.2013)

1) Mikä malli oli käytössä laitoksessa? *Savukaasu on suoraan kosketuksessa lämmitettävään veteen. Pesurissa on täytekappalekerros ja pisaraneroittimet. Toisin sanoen savukaasu virtaa alaosaan täytekerroksen läpi ylöspäin kohti savupiippua.*

Onko siis tuolla teidän savukaasupesurilla joku malli/tyyppinimi tms. kenen valmistama esim? *Yksivaiheinen savukaasupesuri. Valmistaja on Metso Power.*

Löytyykö jotain toiminta-arvoja? *Kuumavesi pesurista ulos n. 60-65 C. Savukaasu ennen pesuria n. 175-183 C. Savukaasujen l-tila 40-60 C riippuen tuotantotasosta pesurin jälkeen. Maksimiteho on noin 100 MW.*

2) Onko jokivesi käsitelty ennen kun sitä laitetaan pesuriin? Ja jos on käsitelty, millä tavalla? *Jokivesi suodatetaan mekaanisesti rumpusuotimilla tiheään teräsverkon läpi. Desinfiointi tarkoituksessa raakaveden joukkoon annostellaan klooridioksidia ennen pumppausta tehtaalle.*

Tuleeko vesi suoraan Kymijoesta? *Vesi otetaan Kymijoesta edellä mainittujen toimenpiteiden kera.*

3) Mahdollistavat olosuhteet pesurin sisällä bakteerien kasvua? *Klooridioksidin annostelulla raakaveteen yritetään torjua bakteerikantojen muodostumista. Katso kohta 2.*

Eikös pesuriin tule se 170C-lämpöinen savukaasu, joka jäähtyy 100C -> 60C ja kerätty vesi oli noin 60C-lämpötilaltaan? *Vastaus on kohdassa 1.*

4) Onko pesuri nesteeseen lisätty biosidi? Jo on lisätty, mikä biosidi? *Ei lisätä biosidejä.*

Eli onko jotain kemikaaleja lisätty veteen? *Klooridioksidi on ainoa kemikaali, jota pesurissa olevassa vedessä on lisättyä.*

LIITE III

Itä-Suomen Yliopisto
SOTOX - Soodakattilan ja meesauunin päästöhiukkasten
fysikaalis-kemialliset ja toksikologiset ominaisuudet
– Tutkimussuunnitelma ja kustannusarvio

TUTKIMUSSUUNNITELMA

Soodakattilan ja meesauunin päästöhiukkasten fysi- kaalis-kemialliset ja toksikologiset ominaisuudet SOTOX

Osallistujat:

Itä-Suomen Yliopisto

Maija-Riitta Hirvonen, Ph.D., professori

- Pasi Jalava, Ph.D, Mikko Happonen, Ph.D, Oskari Uski, Ph.D. student

Jorma Jokiniemi, Ph.D., professori

- Olli Sippula Ph.D, Jarkko Tissari, Ph.D., Ph.Heikki Lamberg Ph.D student, Miika Kortelainen Ph.D student, Ilpo Nuutinen research scientist / engineer

1 LÄHTÖKOHTA

1. Tausta ja tarve

Sellun valmistuksen päästöjen mahdollisten haitallisten ominaisuuksien ymmärtämiseksi on tärkeää selvittää sekä soodakattilan että meesauunin päästöjen fysikokemialliset ja toksikologiset ominaisuudet. Sellunkeitossa kemikaalien talteenotolla on suuri merkitys prosessin kannalta. Soodakattila on sellun tuotantoprosessin osa, jonka tehtävinä ovat kemikaalien talteenotto ja regenerointi (uudelleen muodostaminen), mustalipeän polttaminen sekä poltossa syntyvän lämmön talteenotto. Soodakattilassa erotetaan mustalipeästä rikki ja saadaan natriumsulfidia, natriumkarbonaattia ja natriumsulfaattia. Samalla poltetaan mustalipeän sisältämä biomassa, josta saadaan höyryä, joka käytetään sähköntuottoon. Meesauunissa tehtaassa karbonatisoituneesta kalkista tehdään uudelleen poltettua kalkkia. Meesauunin polttoaineena on polttoöljy tai maakaasu, jolla meesa poltetaan. Toisin sanoen soodakattila käyttää polttoaineenaan biomassaa ja meesauuni öljyä. Molemmat prosessit liittyvät olennaisesti kemikaalien ja kalkin kierrätykseen sulfaattisellumenetelmässä.

Aikaisemmissa tutkimuksissa on havaittu, että öljyn polton ja biomassan polton hiukkasten kemiallinen koostumus ja toksisuus ovat toisistaan hyvin poikkeavia (Kaivosoja et al. 2013). Öljyn polton hiukkaset ovat olleet huomattavasti toksisempia kuin vastaavan mittakaavan biomassan polttolaitoksen päästöhiukkaset. Alustavissa tutkimuksissa soodakattilan päästöistä kerätyissä näytteissä toksisuus on ollut suhteellisen matalalla tasolla, joka johtuu päästöjen kemiallisesta koostumuksesta. Soodakattilaan liitetyt puhdistusjärjestelmät voivat kuitenkin vaikuttaa toksisuusprofiiliin huomattavasti.

Meesauunin päästöjen osalta ei ole aikaisempaa tutkimustietoa, joka yhdistäisi kemialliset analyysit ja toksikologian. Kuitenkin öljyn polton hiukkasten on havaittu aiheuttavan voimakaitakin toksisuusvasteita kaupunki-ilmassa (Jalava et al. 2009). Meesanpolttoprosessissa tulee myös jonkin verran kalkkihäviöitä ja on mahdollista, että kalsiumia päätyy myös päästöön. Kalsiumhiukkaset ovat kaupunki-ilmatutkimuksissa olleet yhteydessä lisääntyneisiin tulehdusvaikutuksiin (Happo et al. 2008). Näin ollen meesauunin päästöjen selvittäminen ja niiden toksisuuden määrittäminen on tärkeää arvioitaessa paperitehtaan päästöjen kokonaisvaikutusta.

2 Projektin tavoitteet

Tässä projektissa tutkitaan sellutehtaan päästöjen terveydelle haitallisia toksikologisia ominaisuuksia ja niihin liittyviä fysikaalisia tekijöitä ja kemiallisia komponentteja sekä soodakattilan että meesauunin osalta. Hankkeessa testataan seuraavia hypoteesejä

Tutkimushypoteesit:

1. Soodakattilan ja meesauunin päästöt poikkeavat toisistaan sekä kemiallisesti että toksikologisilta ominaisuuksiltaan. Lisäksi kokonaispäästöt kaasujen ja hiukkasten osalta

sekä hiukkaskoko ovat hyvin erilaiset.

2. Meesauunin päästöt muistuttavat raskaan polttoöljyn tai maakaasun päästöjä
3. Suodatintekniikalla voidaan estää em. haittoja molemmissa prosesseissa

Strategiset tavoitteet:

- Vastata tulevaisuuden lainsäädännön vaatimiin tutkimus- ja tuotekehitystarpeisiin
- Edistää yritystoiminnan kansainvälistä kilpailukykyä ja kansainvälistymistä toteuttamalla haasteellisia tutkimus- ja kehityshankkeita.

3 TOIMENPITEET

3.1 NÄYTTEEN KERÄYKSET (PROF. JORMA JOKINIEMI)

Kokeissa mitataan/kerätään soodakattilan ja meesauunin kaasumaiset päästöt, hiukkaspäästöt (TSP, PM_{2.5}) ja näiden hiukkasten fysikaalis-kemialliset ominaisuudet. Lisäksi kerätään näytteet toksikologisia kokeita varten.

Päästöistä mitataan hiukkasten massakokojakaumat impaktorilla, lukumääräkokojakaumat ELPI:llä (sähköinen alipaineimpaktori, Dekati Ltd) ja/tai SMPS/FMPS:llä (Mobility Particle Sizer, TSI Ltd.) sekä hiukkasten orgaanisen ja alkuainehiilen määrät (OC/EC). Lisäksi kerätään toksisuusnäytteet UEF:n FINE laboratoriossa kehitetyllä sykloni-impaktori-menetelmällä sekä analysoidaan näistä näytteistä PAH-pitoisuudet ja epäorgaanisen aineksen koostumus. Kaasumaiset päästöt analysoidaan FTIR laitteistolla.

Pienhiukkasnäytteet kerätään teflonsuodattimille. Ennen keräyksiä suodattimet pestään metanolilla, kuivataan ja punnitaan.

Keräysten jälkeen suodattimet punnitaan ja suodattimelle kerätyt pienhiukkaset uutetaan metanolilla ja kuivataan kemiallisia ja toksikologisia analyysejä varten. Metanoliuuton jälkeen suodattimet punnitaan vielä kerran ja lasketaan uuttotehokkuus.

3.2 PÄÄSTÖJEN KEMIALLINEN KARAKTERISOINTI (PROF. JORMA JOKINIEMI)

Kerättyjen näytteiden epäorgaanisen aineksen koostumus analysoidaan IC:llä (ionikromatografia) (K, Na, Cl, SO₄), karbonaatit määritetään termisoptisella menetelmällä. Metallit analysoidaan ICP-MS:llä (inductive coupled mass spectrometer) ja PAH yhdisteet GC-MS menetelmällä.

3.3 TOKSIKOLOGINEN KARAKTERISOINTI (PROF. MAIJA-RIITTA HIRVONEN)

Kerättyjen näytteiden toksikologiseen karakterisointiin käytetään nisäkässolumallia, jossa elistön puolustusjärjestelmän soluja altistetaan pienhiukkasille ja mitataan hengitys- ja sydänsairauksien riskiä kuvastavia tulehduksen ja solukuoleman biokemiallisia merkkiaineita. Li-

säksi mitataan perimään liittyvää myrkyllisyyttä (genotoksisuus).– Hiukkasten kemian (PAH-yhdisteet, alkuaineet ja, ionit) ja toksisuuden yhteydet analysoidaan (Taulukko 1)

Taulukko 1 : Analysoitavat näytteet, solualtistukset ja toksikologiset analyysit

	Kattila 1 sooda 1	Kattila 1 sooda 2	Kattila 2 meesa 1	Kattila 2 meesa 2	Blankit	Yhteensä
Näytteet						
PM 1	1 + Blank	1	1	1	3	6
Solualtistukset						
Altistukset tulehduksen ja solukuoleman markkereiden määrittämiseksi						
4 annosta /näyte	4	4	4	4	12	24
3 altistuskertaa /näyte	12	12	12	12	36	72
Altistukset genotoksisuuden määrittämiseksi						
4 annosta /näyte	4	4	4	4	12	24
2 altistuskertaa /näyte	8	8	8	8	24	48
Analyysit						
Tulehdus						
• Sytokiinit	72	72	72	72	48	264
Solukuolema						
• Nekroosi	24	24	24	24	12	84
• Apoptoosi	24	24	24	24	12	84
• Solusykli analyysit	24	24	24	24	12	84
Genotoksisuus						
• Comet assay	24	24	24	24	12	84
Analyysien kokonaismäärä	284					852

3.3.1 Solualtistus

Hiiren RAW264.7 makrofageja (ATCC, American Type Culture Collection) kasvatetaan hiilidioksidi-inkubaattorissa (+37 °C, CO₂ 5 %) RPMI1640 soluviljelymediumissa (10 % FBS-seerumi, 2 mM l-glutamiini ja 100 U/ml penisilliini-streptomysiini). Soluja altistetaan annosvasteisesti (37 °C, 5 % CO₂) vuorokauden ajan, jonka jälkeen näyte sentrifugoidaan (380 g, 10min) ja supernatantti pakastetaan sytokiini-määrityksiä varten (-70 °C). Altistetut solut käytetään solujen elävyyden ja solukuoleman selvittämiseen.

3.3.2 Mitattavat terveyshaittoja indikoivat biokemialliset vasteet

Tulehdus

- **Typpioksidimääritys (NO): Solujen** typpioksidituotanto mitataan määrittämällä stabiilia metaboliittia nitriittiä spektrofotometrisesti Griess:n menetelmällä.
- **Sytokiinimääritykset:** Altistetuista näytteistä määritetään seuraavat käynnistyneestä tulehdusreaktiosta kertovat sytokiinit solujen tuottamina proteiineina. (IL-1, IL-6, MIP-2 TNFα) ELISA (enzyme-linked immunosorbent assay)–kitin avulla (R&D systems, MN, USA). Tulokset mitataan spektrofotometrisesti ja niitä verrataan altistamattomien kontrollisolujen tuottamiin tulehdusvälittäjäaineisiin.

Solukuolema

- **MTT-testi.** Solujen elävyys mitataan spektrofotometrisesti määrittämällä toimivien mitokondrioiden määrää altistetuissa soluissa.
- **Solusyklianalyysi.** DNA:n määrä soluissa analysoidaan propidiumjodidi (PI) värjätystä permeabilisoiduista soluista virtausytometrillä (Beckman Coulter) avulla. Analyysistä saadaan selville makrofagien solusyklin vaiheet.
- **Ohjelmoitu solukuolema (Apoptoosi).** Solusyklianalyysistä saadaan selville myös apoptoottisten solujen osuus kokonaissolumäärästä
- **Hallitsematon solukuolema (Nekroosi).** Nekroottisten solujen osuus määritetään PI-värjätystä tuoresolunäytteistä virtausytometrillä (Beckman Coulter). Tuorevärjäyksessä PI-väriaine värjää nekroottisten solujen sisältämän DNA:n, mutta ei läpäise muiden solujen solukalvoa.

Genotoksisuus

- Altistetuista soluista analysoidaan perimävaurioita ns. komeettatestillä. Tämä genotoksisuustesti mittaa DNA-vauriota juostekatkoksina.

3.4. RAPORTOINNIT

Tuloksista raportoidaan projektin seurantakokouksissa ja väliraporteissa. Tutkimustuloksista laaditaan tieteellisiä julkaisuja ja kansantajuisia lehtiartikkeleja. Tuloksia esitellään kansallisissa ja kansainvälisissä seminaareissa. Julkaisujen sisällöstä sovitaan hankkeeseen osallistuvien kanssa.

5 AIKATAULU

Tutkimus toteutetaan vuosina 2014-2015 taulukon 2. mukaisesti.

Taulukko 2. Tutkimusaikataulu 12 PM näytteelle.

Kuukausi	2014												2015					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6
Näytteiden keräykset																		
Näytteiden uutto analyyseihin																		
Kemialliset analyysit																		
Solualtistukset																		
Solukuoleman määritykset																		
Tulehduksen merkkiaineiden määritykset																		
Genotoksisuuden määritykset																		
Data-analyysit																		
Raportointi																		

6 Kustannusarvio

Hankkeen kokonaiskustannukset ovat **107 612 EUR** plus **arvonlisävero 25 827 EUR** eli yhteensä **133 438 EUR** sisältäen henkilöstö-, laite-, materiaali-, tila- ja matkakustannukset sekä arvonlisäveron (24 %).

LIITE IV

Muiden työryhmien kuulumiset



YTR kokous 30.10.2013

Muut työryhmät



SKY 50-vuotta ja ICRC 2014



SKY 50-vuotta ja ICRC 2014

- Yhdistys järjestää 50-vuotisjuhlien yhteydessä ICRC-seminaarin kesäkuussa 2014 (9.-13.6.2014) Tampereella.
- Juhlatoimikunta vastaa keskiviikon 11.6 ohjelmasta
- Muiden päivien (ma,ti, to) ohjelmasta vastaa ICRC:n työryhmät
- Esitelmäehdotusten käsittely ja luentokirjan kasaus hoidetaan TAPPIn järjestelmän kautta
- Rekisteröityminen, hotellivaraukset ja maksuliikenne hoidetaan kongressitoimisto Confedentin kautta
- Sihteeristö hoitaa käytännön järjestelyt
- Konferenssin nettisivut

http://www.soodakattilayhdistys.fi/secure/ICRC/ICRC_index.html

3



FRBC 50th Anniversary session

- SKY50-juhlatoimikunta:
 - Keijo Salmenoja, Andritz Oy
 - Timo-Pekka Veijonen, Stora Enso Pulp Competence Center (SKY PJ)
 - Klaus Niemelä, VTT
 - Esa Vakkilainen, LUT
 - Mikko Hupa, Åbo Akademi
 - Markus Nieminen, Pöyry Finland Oy
 - Päivi Lampinen, Pöyry Finland Oy
- Juhlatoimikunta vastaa keskiviikon 11.6 ohjelmasta (mietti luentojen aiheet ja kutsuu luennoitsijat)

4

Ohjelma 8-13.6.2014

Sunday, June 8	• Registration • Get together + Speakers briefing
Monday, June 9	• Registration • ICRC2014 Sessions (2 auditoriums) • Welcome Reception (Tampere City Hall)
Tuesday, June 10	• ICRC2014 Sessions (2 auditoriums)
Wednesday, June 11	• FRBC 50th Anniversary sessions (1 auditorium) • Conference Dinner (Sorsapuistosali)
Thursday, June 12	• ICRC2014 Sessions (2 auditorium)
Friday, June 13	• Excursions (Kymi / Rauma)

FRBC 50th Anniversary session

- Päivän teema "Recovery Boiler – green and innovative"
- Continuous development of recovery technology – 50 years collaboration in Finland
 - Päivän luennot voisivat olla eräänlaisia yhteenvetoja tapahtuneesta kehityksestä, esim. soodakattilan materiaalit ja siten myös tuoda esille yhdistyksen piirissä tehtyä kehitystyötä
 - Mahdollisia aiheita:
 - Status of recovery boilers and their safety – international review
 - Challenges in running world's largest biomass utilizers – XXL recovery boilers
 - Getting rid of the last water – going towards 90 % dry solids
 - Progress in worker safety
 - Review of recovery boiler emissions
 - NCG firing in recovery boilers
 - High energy recovery boilers
 - Review of recovery boiler sootblowing
 - Black liquor spraying

Osallistumismaksut

Fees (Euros)	On or before	After
	May 9, 2014 With VAT 24%	May 9, 2014 With VAT 24%
Member ¹ , Full Conference	800,00	1 200,00
Non-Member, Full Conference	1200,00	1 800,00
Member ¹ , Group rate, Full Conference (three or more from same company)	700,00	1 050,00
Non-Member, Group rate, Full Conference (three or more from same company)	1050,00	1 575,00
Member ¹ , Single Day	400,00	600,00
Non-Member, Single Day	600,00	900,00
Speaker, Full Conference	350,00	525,00
Speaker, Single Day	no charge	no charge
Student, Full Conference	200,00	300,00
Retired, Full Conference	400,00	600,00
Spouse/Guest	100,00	100,00
Extra ticket for 50th Anniversary Dinner 11th June ²	80,00	80,00
Ticket to technical tour (excursion to pulp mill) 13th June ³	30,00	30,00

Sponsorointi

- Exhibition package 1500 €
 - 3 m (width) x 2 m (depth) space in exhibition area
- Get Together Event on 8th June Sponsor (Limit 1 company)
- Conference Lanyard Sponsor (Limit 1 company) 1000 €
- Conference Breaks Sponsor (Limit 3 company) 750 €
- Conference Programme Book Sponsor 500 / 1000 €
 - (for half-page and for full-page)



SKY Historiikki

- Tarjouksen tekijä Julkaisutuotanto Risto Valkeapää:
 - kirjoittanut useita historiikkeja mm. ETY, Porvoon osuuspankki ja Porvoon Energia, julkaisee lisäksi Enertec-lehteä,
 - jäämässä eläkkeelle tänä vuonna
- Avaimet käteen hinta on 70 000 eur + ALV
 - Sisältää 500 kpl kovakantisia kirjoja ja nettiversion
 - Laskutus kuukausittain työn etenemisen mukaan
 - Sisältö on valmis esiteltäväksi Soodakattilapäivillä 2014
 - Painettu kirja joulukuuksi 2014
 - SKY 50-juhlassa esitys siihen saakka kerätystä materiaalista
 - Arvonlisäverolain 45 §:n mukaan historiikin kirjoittaminen tilaustyönä on ALV vapaata, mutta historiikin toimitustyö on kuitenkin palveluiden myyntiä ja ALV alaista



Soodakattilapäivä 2013



Soodakattilapäivä 2013

- Aika: 31.10.2013
- Paikka: Sokos hotelli Vantaa, Tikkurila
- Tällä hetkellä ilmoittautuneita 31 hlö
- Ohjelma
- Opinnäytetyöpalkinto
 - Multi-Objective Optimization of Recovery Boiler Dimensions Using Computational Fluid Dynamics, Viljami Maakala, Aalto Yliopisto



Konemestaripäivä 2014

KTR: Aktiivihiilen mitoituksen varmistus ja optimointi sekä TOC-reduktion varmistaminen, JPanalysis/OY

- Tavoite:
 - varmistaa suodattimen mitoitus koeajoilla eri virtaamilla ja selvitetään aktiivihiilisuodattimen kustannukset ja toimittajat
 - vertailla kahden TOC-laitteiston antamia tuloksia
- Raportti saatu -> hyväksytään KTR kokous marraskuussa
- SE Oulu pyytänyt tarjouksen Vesi-Pauli OY:tä aktiivihiilisuodattimen (10 m³ hiiltä) rakentamiseksi
- Kustannusarvio ~ 200 000 €

13

KTR: TOC-mittaukset MF Kemi

- Tavoite:
 - Selvittää MF Kemin tehtaan soodakattilan ioninvaihtosarjan yhteydessä olevan UV-laitteiston TOC-reduktiotehoa
- Tulokset
 - UV-laitteen päällä ollessa sekavaihtimen jälkeen TOC-pitoisuus oli noin 30% (154 ppm -> 110 ppm) alempi kuin ilman UV:ta mikä vastaa suunnilleen aikaisempia tutkimuksia.
 - Näytteidenotto hetkellä UV-laitteiston kaikki lamput oli toiminnassa ja juuri vaihdettu.
 - Lisäksi orgaanisen hiilen määrä lisääntyy höyrykierrossa eli konsentroituu, mittausten keskiarvo 405 ppm
- Jatkoprojekti?
 - selvitetäisiin UV-laitteiston tehon laskun vaikutukset TOC:n reduktioon.

14

KTR: Suojaussuosituksen päivitys

- Kappale 1 Soodakattila materiaalit ja hitsaukset (KTR):
 - Sihteeri on päivittänyt kappaleen ja alkuosa käyty läpi KTR kokouksessa 18.6.2013
- Kappale 2 Soodakattilapinnoitukset (VTT)
 - VTT päivittänyt pinnoiteosuuden. Osuus hyväksytty 23.1.2013
- Kappale 3 Paineastian korjaukset (KTR)
 - Sihteeri on päivittänyt kappaleen 3 vastaamaan tämän hetken tilannetta. Käytiin läpi ja hyväksyttiin kokouksessa 8.9.2011
- Kappale 4 Soodakattilatarkastukset (Inspecta)
 - Inspecta on päivittänyt suosituksen tarkastusosuuden. Käytiin läpi ja hyväksyttiin kokouksessa 8.9.2011.
- Kappale 5. Soodakattilan vauriot (KTR)
 - Sihteeri kerää viimeisen kymmenen vuoden ajalta tyypillisiä vauriota tietokannasta. Kommentoidaan KTR:n kokouksissa.

15

LTR: Syöttövesipumppujen säätö, LUT

- Työssä tehdään esiselvitys kolmen SKY:n valitseman soodakattilan syöttövesipumppauksen mahdollisuuksista säästää sähköä toteuttamalla pumppauksen säätö uudella tavalla
 - Taustalla on ABB:n rahoittama väitöskirja jossa on tutkittu taajuusmuuttajapumppujen energiataloudellista ajotapaa
 - Samalla mietitään miten suurella syöttövesisäiliöllä kukin soodakattila pärjäisi.
 - Lisäksi mietitään mikä olisi energiataloudellisen syöttövesipumppu konfiguraatio
- Tutkittavat kattilat:
 - Veracel, Fray Bentos, Joutseno
 - Veracelista eikä Fray Bentoksesta ole saatu tietoa

16



ATR: Ohje UPS-järjestelmän periaatteeksi, Pöyry

- Ohje valmis
- Ohjeen sisällysluettelo:
 - 1. Johdanto
 - 2. Sähkökatkoksen vaikutukset soodakattilan toimintaan
 - 3. Varmennetuista verkoista syötettävät kuormat
 - 4. Suositeltavat UPS verkon rakenteet
 - 5. UPS verkon suunnittelussa huomioon otettavia näkökohtia
 - 6. UPS laitevalinnassa huomioitavia seikkoja
 - 7. Suosituksia testauskäytännöistä ja kunnossapidosta
 - 8. Muut standardit ja suositukset

17



LTR: Mustalipeän ei-Newtonilaisuus ja pisaroituminen, Aalto/Labtium

- TAUSTA:
 - Tyypillisesti vahva mustalipeä ei ole Newtoniaallinen neste, jolloin viskositeetti riippuu mm. lämpötilan ja kuiva-aineen lisäksi myös leikkausnopeudesta. Tällöin mustalipeä käyttäytyy pseudoplastisesti, eli leikkausohenevasti joilloin viskositeetti pienenee leikkausnopeutta kasvatettaessa.
 - Pienellä leikkausnopeudella viskositeetti on erittäin suuri, mutta kun leikkausnopeus kasvaa, niin viskositeetti laskee vakiotasolle. Ainakin pisaroitumisessa esiintyy pieniä leikkausnopeuksia ja ilmeisesti myös haihduttimissa. Asiaa ei ole merkittävästi tutkittu, koska sopivia paineistettuja helppokäyttöisiä mittalaitteita ei ole ollut yleisesti saatavilla..

18

LTR: Mustalipeän ei-Newtonilaisuus ja pisaroituminen, Aalto/Labtium

- TAVOITE:

- Projektin tuloksena saadaan kattava tietokanta erilaisten lipeiden ei-Newtonilaisesta käyttäytymisestä sekä vaikutuksesta soodakattilan toimintaan, erityisesti mustalipeän ruiskutukseen. Samalla arvioidaan myös vaikutusta putkivirtauksiin, pumppuihin sekä haihduttamoon
- Lisäksi yhdellä tehtaalla on tarkoitus tehdä painehäviöön perustuva viskositeettimittaus (on-line mittaus tehtaalla) ja verrata sen tuloksia laboratoriossa saatuun viskositeettitulokseen

19

LTR: Mustalipeän ei-Newtonilaisuus ja pisaroituminen, Aalto/Labtium

- TOTEUTUS:

- Tutkimus toteutetaan neljällä erilaisella lipeällä; lehtipuu-, havupuu-, seka- ja eukalyptuslipeällä. Kussakin tapauksessa viskositeettimittaus tehdään viidessä eri lämpötilassa:
 1. Tehtaan ruiskutuslämpötilassa
 2. Lämpötiloissa 120 °C, 135 °C, 140 °C ja 150 °C. (135°C on vertailulämpötila, josta on jo olemassa dataa Soodakattilayhdistyksen edellisestä viskositeettityöstä)
- Tämän takia kustakin lipeästä määritetään:
 1. Kuiva-aine
 2. Jäännösalkali
 3. epäorgaanisen/orgaanisen aineen suhde
 4. polysakkaridit
 5. rikki

20

LTR: Mustalipeän ei-Newtonilaisuus ja pisaroituminen, Aalto/Labtium

Labtium:

Analyysikustannukset	14 400 € (+ALV)
Näytteenotto (4 tehdasta)	<u>6 000 € (+ALV)</u>
Labtium yhteensä	20 400 € (+ALV)

Aalto yliopisto:

Uuden viskositeettitiedon liittäminen pisaroitumiseen ja soodakattilan toimintaan	15 000 € (+ALV)
Viskositeettimittaus tehtaalla (on-line)	<u>3 000 € (+ALV)</u>
Aalto yhteensä	18 000 € (+ALV)

Kokonaiskustannus koko työn osalta tulee olemaan **38 400 € (+ALV)**.

Aikataulu: Työ voidaan aloittaa keväällä 2013.