

LIITE I

Kustannusseuranta

	budjetti vuodelle 2011	Toteuma vuonna 2010	budjetti vuodelle 2010	Toteuman osuus budjetista
TULOT				
Jäsenmaksut ja muu säännöllinen tuki				
Kattilan käyttäjät	130 000	64 000	130 000	49 %
Kattilan valmistajat	29 000	14 500	29 000	50 %
If Vahinkovakuutus	7 000	3 500	7 000	50 %
Pohjola	4 500	2 250	4 500	50 %
YIT Teollisuus- ja verkkopalvelut	9 000	4 500	9 000	50 %
Pöyry Industry Oy	9 000	4 500	9 000	50 %
VTT Expert Services	4 500	2 250	4 500	50 %
Inspecta	9 000	4 500	9 000	50 %
Ulkojäsenet	4 500	4 500	4 500	100 %
Yhteensä	206 500	104 500	206 500	51 %
 Ennakkojäsenmaksut	 0	 0	 55 116	 0 %
 Kokousten osallistumismaksut				
Konemestaripäivä	25 000	25 005	25 000	100 %
Vuosikokous	0	0	0	
Soodakattilapäivä	35 000	0	35 000	0 %
45 v. juhla	0	0	0	0 %
Yhteensä	60 000	25 005	60 000	42 %
 Ulkopuolinen rahoitus				
Julkinen rahoitus				
TEKES-projekti SKYREC	100 220	55 415	180 000	31 %
Julkinen rahoitus yhteensä	100 220	55 415	180 000	31 %
 Muu ulkopuolinen rahoitus				
Andritz	0	10 000	10 000	100 %
Metso Power	0	10 000	10 000	100 %
Metsä-Botnia	0	10 000	10 000	100 %
Muut	0	10 000	10 000	100 %
Stora Enso	0	10 000	10 000	100 %
UPM-Kymmene	0	10 000	10 000	100 %
Sumitomo	0	35 000	35 000	100 %
Muu ulkopuolinen rahoitus yhteensä	0	95 000	95 000	100 %
 SKYREC projektin ennakkorahoitus	 87 058	 0	 115 000	 0 %
 Ulkopuolinen rahoitus yhteensä	 187 278	 210 000	 390 000	 54 %
 Muu rahoitus	 0	 0	 0	
 Korkotuotot	 1 000	 0	 1 500	 0 %
 TULOT YHTEENSÄ	 454 778	 279 920	 713 116	 39 %
 MENOT				
Jatkuvaluonteiset tehtävät				
Sihteeristötyö				
Toiminnan ohjaus ja tilinpito				
Sihteeristön työ	25 000	16 713	25 000	67 %
Taloushallinnon työ	8 000	5 409	8 000	68 %
Kirjanpito	6 000	5 278	8 000	66 %
Muut ostokulut	2 000	671	2 000	
Kansainvälinen toiminta	10 000	3 145	10 000	31 %
Kotisivun ylläpito	6 000	3 977	6 000	66 %
Sihteeristötyö yhteensä	57 000	35 192	59 000	60 %

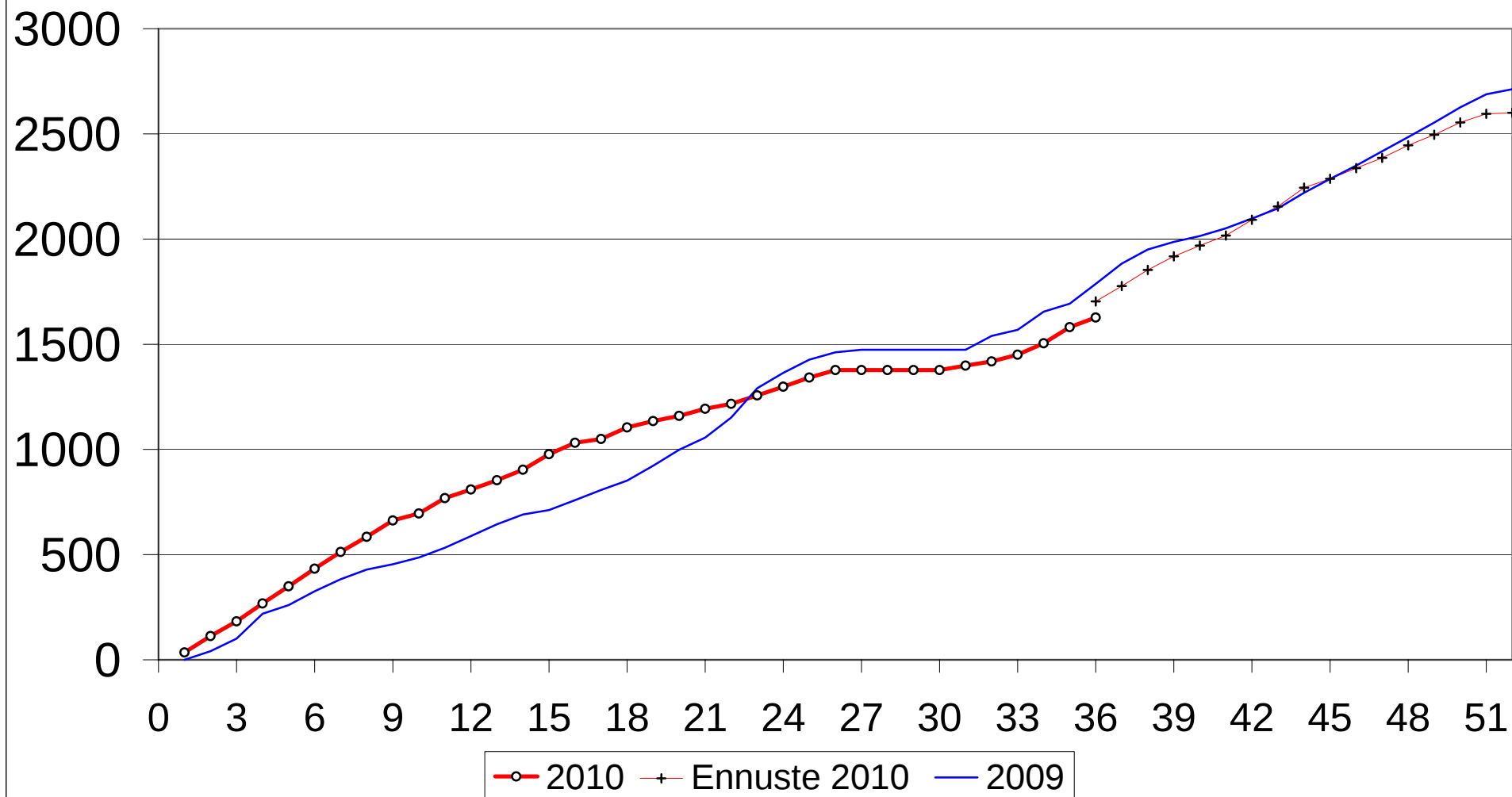
Hallitus	8 000	4 615	8 000	58 %
Kestoisuustyöryhmä	6 000	3 285	6 000	55 %
Vaurioraportointi	1 000	676	1 000	68 %
Lipeätyöryhmä	6 000	3 133	6 000	52 %
Ympäristötyöryhmä	6 000	3 811	6 000	64 %
Automaatiotyöryhmä	6 000	4 232	6 000	71 %
Ohjelmatyöryhmä	4 000	2 437	4 000	61 %
Konemestaripäivä	25 000	24 117	25 000	96 %
Vuosikokous	13 000	19 434	11 000	177 %
Soodakattilapäivä	35 000	7 365	35 000	21 %
Ohjelmatyöryhmä yhteensä	77 000	53 354	75 000	71 %
Jatkuvaluonteiset tehtävät yhteensä	167 000	108 298	167 000	65 %
Projektit				
SKYREC	187 278	163 737	400 000	41 %
Kestoisuustyöryhmän tehtäväalue	0			
VARO-tietokanta	1 500	0	2 000	0 %
Kestoisuustyöryhmän tehtäväalue yhteensä	1 500	0	2 000	0 %
Lipeätyöryhmän tehtäväalue		0	0	#DIV/0!
Lipeätyöryhmän tehtäväalue yhteensä	0	0	0	#DIV/0!
Ympäristötyöryhmän tehtäväalue				
Pienhiukkaset	0	10 000	10 000	100 %
Lipeäkierron ammoniakkitase	0	0	15 000	0 %
Päästöjakauma	0	0	15 000	0 %
Ympäristötyöryhmän tehtäväalue yhteensä	0	0	40 000	0 %
Automaatiotyöryhmän tehtäväalue				
Turva-automaatiosuosituksen painatus	0	1 175	1 500	78 %
Määräaikaistestaus-projektin jatko	0	0	15 000	
Automaatiotyöryhmän tehtäväalue yhteensä	0	1 175	16 500	7 %
Ohjelmatyöryhmän tehtäväalue				
Opinnäytetyöstipendi	2 000	0	2 000	0 %
Ohjelmatyöryhmän tehtäväalue yhteensä	2 000	0	2 000	0 %
Työryhmien muut uudet projektit		0	0	0 %
Työryhmien muut uudet projektit yhteensä	83 300	0	32 300	0 %
Projektit yhteensä	274 078	164 912	492 800	33 %
Pankin palvelumaksut ja muut rahoituskulut	200	72	200	36 %
MENOT YHTEENSÄ	441 278	273 282	660 000	41 %
TULOS				
Tulot	454 778	279 920	713 116	39 %
Menot	441 278	273 282	660 000	41 %
Tilikauden tulos	13 500	6 637	53 116	
Edellisen tilikauden ylijäämä			-857	
Välittömät verot			0	
Tilikauden voitto / tappio		6 637		

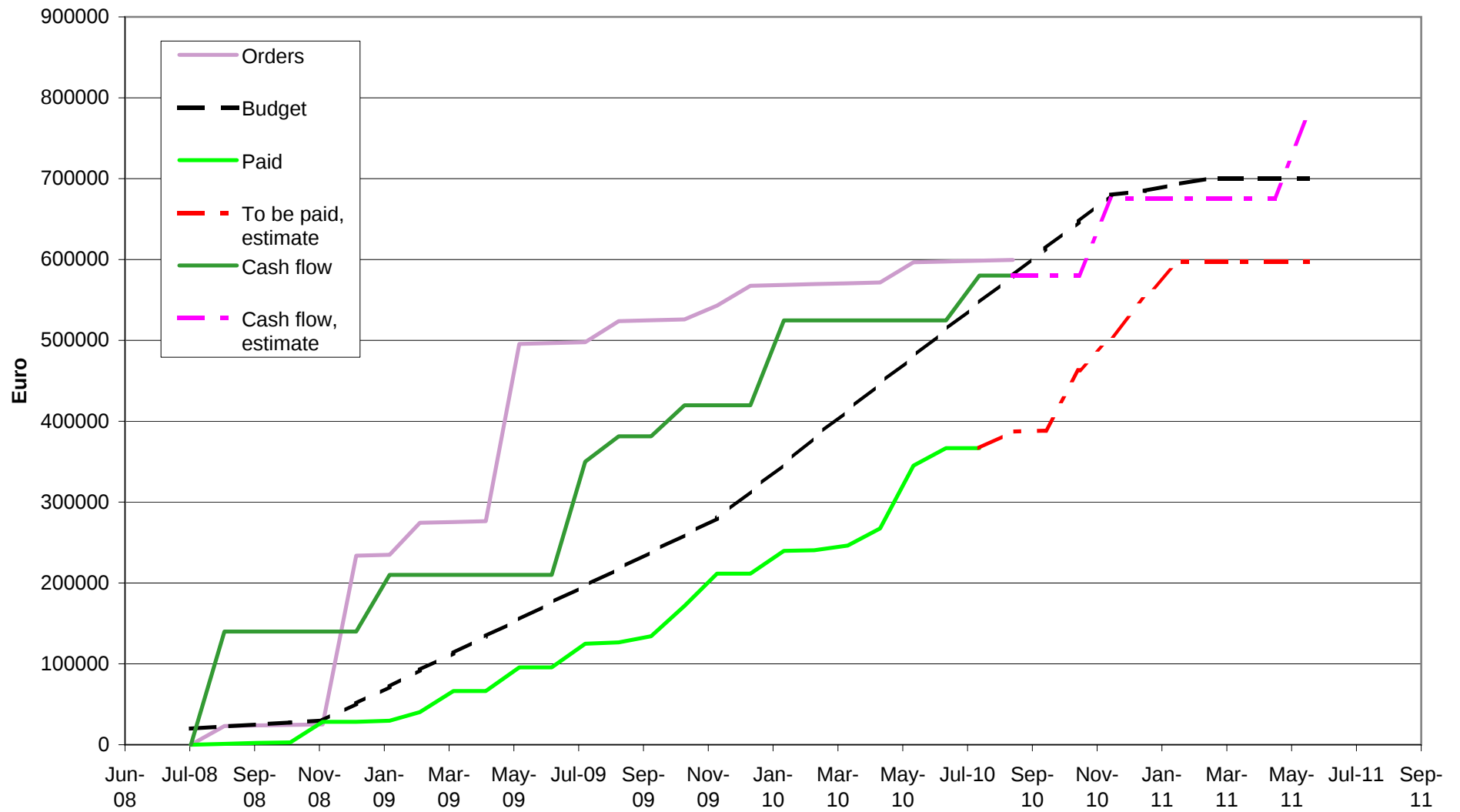
*Luvut ilman arvonlisäveroa

LIITE II

Sihteeristön tuntikertymä ja SKYREC-rahoitustilanne

Kumulatiivinen tuntikertymä 2010





LIITE III

**Mikael Forssén, Mikko Hupa, Åbo Akademi
Viherlipeäsakka – loppuraportti**

Viherlipeäsakan hiilipitoisuuden riippuvuus soodakattilan ajo-olosuhteista

Tutkimusprojektin loppuraportti
Suomen Soodakattilayhdistykselle

Mikael Forssén, Mikko Hupa,
Åbo Akademi, Turku

Raportin koonnut
Markus Nieminen
Suomen Soodakattilayhdistys

Loppuraportin sisällys

- [Tavoite](#)
- [Kirjallisuuskatsaus](#)
- [Mittauskampanjat](#)
- [Laboratoriomittaukset](#)
 - [Sakan määrä ja virtaus](#)
 - [SEM tulokset](#)
 - [XRD tulokset](#)
 - [Hiilen määrä sulassa](#)
- [Johtopäätökset ja yhteenveto](#)
- [Liite 1 kuvat ja taulukot](#)

Tavoite

Viherlipeäsakan hiilipitoisuus – Taustaa

- Viherlipeäsakan määrään ja suodattuvuuteen vaikuttaa soodakattilasta sulan mukana kulkeutuvan palamattoman (hiilen) määrä
 - hiilen määrä sakassa vaihtelee 1.5 % - 30 %
- Pääosa sakasta syntyy laihavalkolipeässä palaavan karbonaatin sekä kuidunvalmistuksesta tulevan mustalipeän epäpuhtauksien johdosta.
 - mikäli Ca-pirssoniittia syntyy, sen nesteen läpäisy on myös huono.
- kokemuseräistä tietoa on jonkin verran alan kirjallisuudessa, mutta tieteellisten julkaisujen määrä on pieni

Viherlipeäsakan hiilipitoisuus – Tavoite ja tulosten hyödyntäminen

- Luodaan ymmärrystä siitä kuinka soodakattilan ajo-olosuhteet vaikuttavat ko. palamattoman hiilen määrään.
 - Tieto on erityisen kiinnostavaa uudemmissa soodakattiloista joissa mustalipeän kuiva-ainepitoisuus on korkea
- Projektissa luotu tietämys, eli viherlipeäsakan hiilipitoisuuteen vaikuttavia keskeisiä tekijöitä, raportoidaan SKY:n jäsenyritysten käyttöön
- Johtopäätöksiä:
 - soodakattiloiden ajo-olosuhteisiin vaikuttaminen siten että viherlipeäsakan kokonaismäärää voidaan pienentää nykyisestä

[Takaisin sisällysluetteloon](#)

5

Viherlipeäsakan hiilipitoisuus – Toteutus

- Suoritetaan kirjallisuusselvitys jossa kirjallisuudessa oleva tieto kerätään yhteen lyhyehkönä raporttina
- Työssä kerätään mittaustietoa sekä viherlipeä- ja sulanäytteitä 4 eri soodakattilalta
 - määritetään mm. viherlipeän reduktioaste, sakan hiilipitoisuus sekä samanaikaiset soodakattilan ajo-olosuhteet
 - tutkitaan myös suodatinlaitteen prosessitietoja (suodattimen paine-ero, pesuväli)
 - sakan kidemuotojen tarkastelu (SEM) valituista näytteistä
- Viherlipeäsakan ominaisuudet (hiilipitoisuus, suodattuvuus) tarkastelu soodakattilan ajoparametrien funktiona
 - ⇒ mahdolliset korrelaatiot ja trendit

[Takaisin sisällysluetteloon](#)

6

Kirjallisuuskatsaus

Kirjallisuus (LTR 6.3.2007)

- Löytyy joitakin viherlipeän hiilianalyysyjä
 - Uusin data - Saviharju 2006
- SK:n ajomalleista ei tietoa
 - Clement et al 1995 tutki lipeäruiskutuksen vaikutusta (uudet suuttimet, lipeä ulkolaidoille)
- Viherlipeäsakan ominaisuuksia
 - Empie et al., IPST 1999
 - “GL settling, dregs filtration and removal”
 - synteettisiä ja tehdas sulanäytteitä

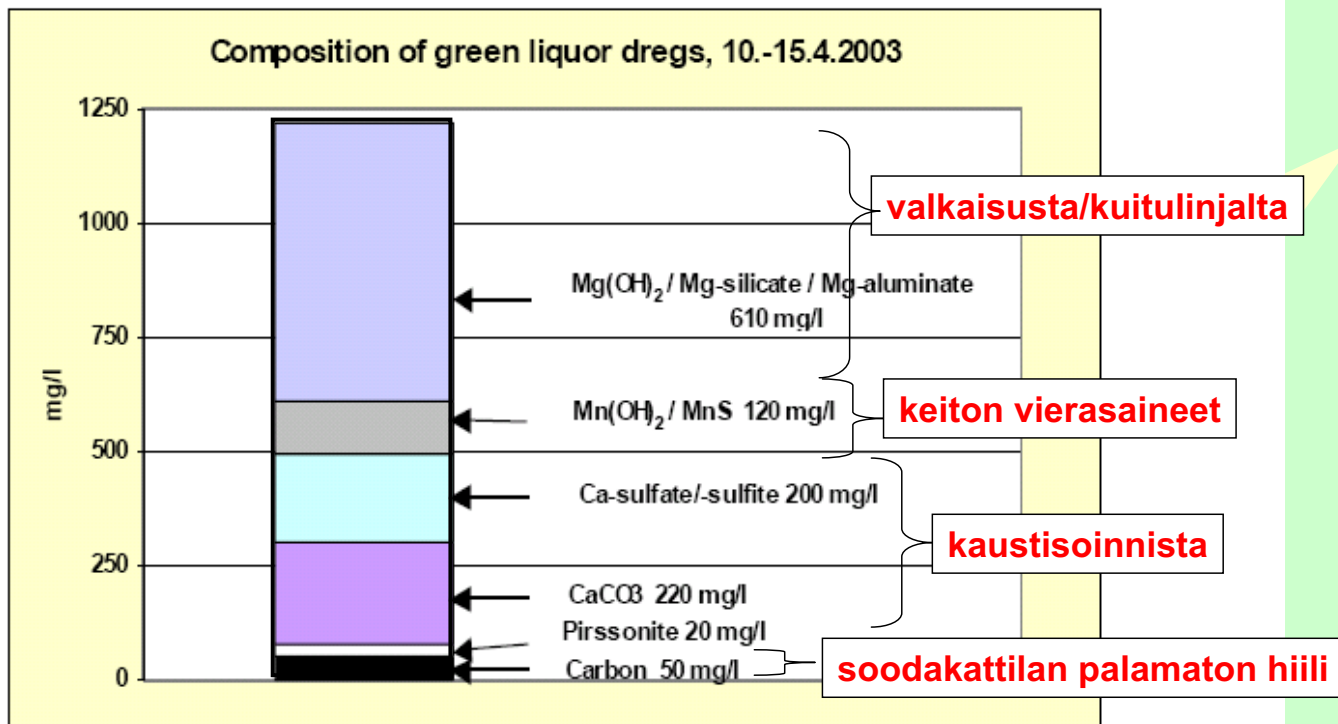
Viherlipeäsakan hiilipitoisuus – kirjallisuus

- Kirjallisuusselvityksessä löytyi
 - ainostaan vähän numerotietoa sakkamääristä
 - Andritz: 0.4 – 2 g/l
 - Clement: "ennen": 2000-4000ppm; "jälkeen": 0-1000 ppm
 - Koukkunen: 180 – 760 mg ka / l (Äänekoski 2002)
 - Keskinen: 24 – 4464 mg/l (Wisaforest 1995)
 - erittäin vähän numerotietoa sakan hiilimääristä
 - Andritz: 0 – 50 % C (ka:ssa)
 - Empie: 0 -33 % C (ka:ssa)
 - ei tietoa miten sakan hiilimäärään pystytään polttoteknisin keinoin vaikuttamaan

Viherlipeäsakan hiilipitoisuus – kirjallisuus

- Kirjallisuusselvityksessä löytyi myöskin
 - Sakka+kuori/turve seos polttokokeet kuori/leijukattilassa
 - VTT - AEL INSKO 2001
 - Kymi – kaksi viikkoa kuorikattilassa: sakan päivittäinen lisäys lietteeseen
 - Sunila – yksi vuorokausi leijupedissä
 - Veitsiluoto – sakan määrä vähäinen
 - Opinnäytetöitä
 - VL-selkeytyksen tehostaminen (Äänekoski) - A. Koukkunen (2002)
 - VL-suodatus (Wisaforest) – H.Keskinen (1995)
 - Sakan suodattuminen
 - teoreettisia tutkimuksia IPST:ssä
 - "Fundamentals of dregs removal", IPST report F01707 (1999)

Viherlipeäsakan koostumus



Kuva 3. Viherlipeäsakan päälähde on happivaiheen Mg-syöttö, matala hiilimäärä sakassa

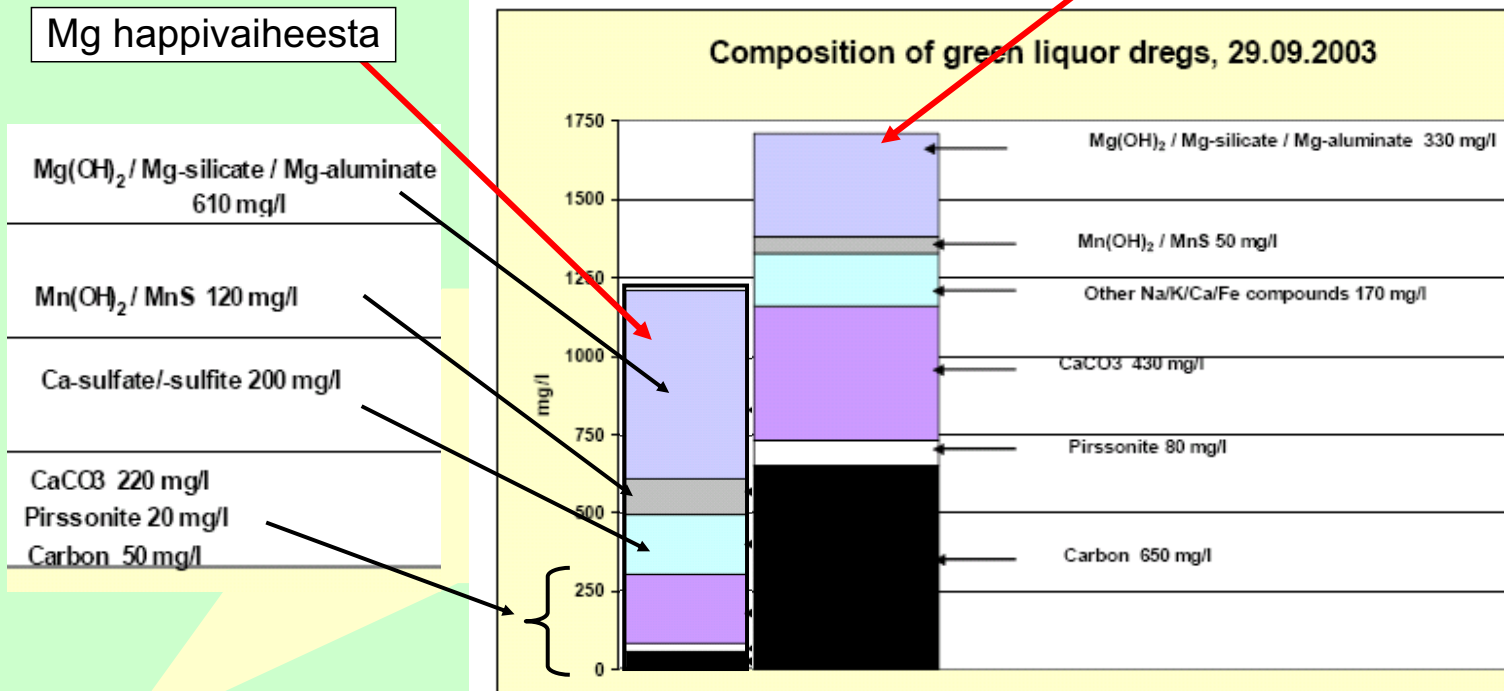
[Takaisin sisällysluetteloon](#)

Saviharju, 2006

Saviharju 2006

Mg happivaiheesta

Mg kuitulinjasta



Kuva 4. Kuitulinjan Mg-annostus näkyy sakkamäärässä, samoin la Sulassa pesästä ulos tulevan hiilen määrä on suuri ja osuus sakasta :

[Takaisin sisällysluetteloon](#)

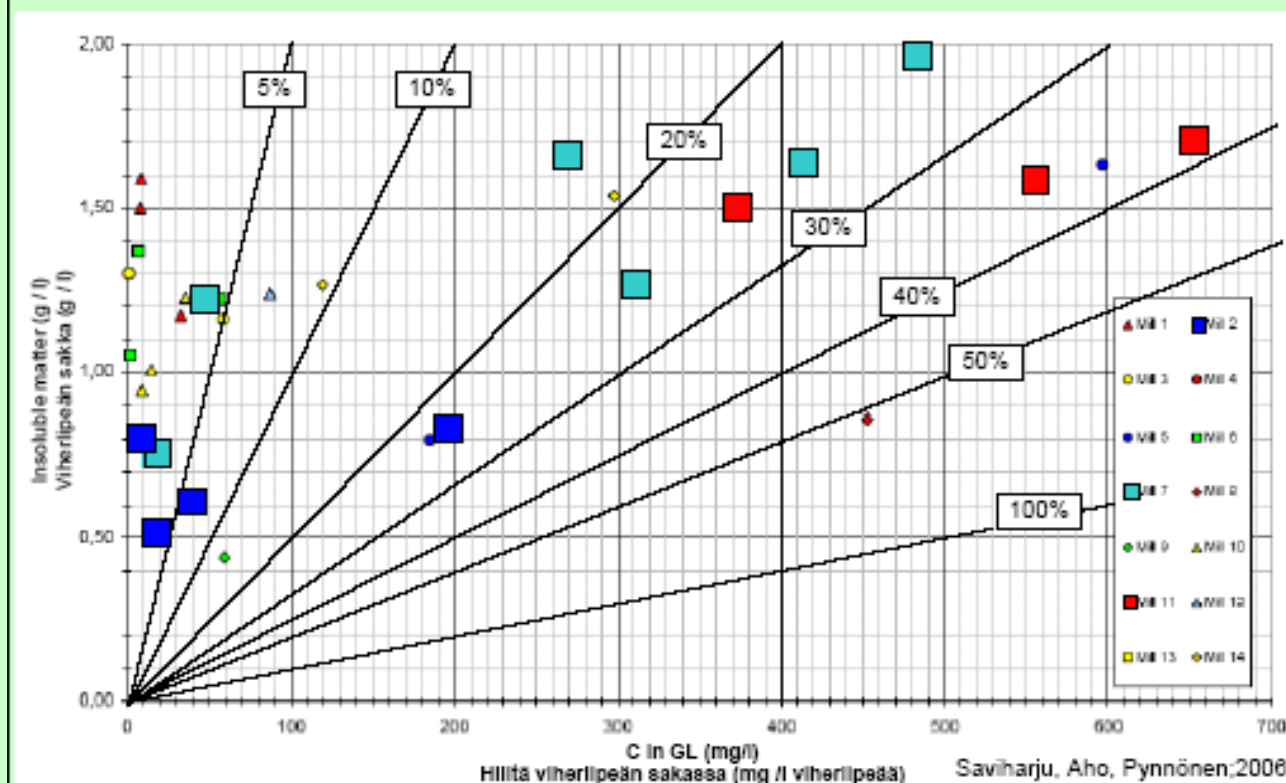
Element Present	Filter Dregs, mg/kg	Clarifier Dregs, mg/kg	Element Present	Filter Dregs, mg/kg	Clarifier Dregs, mg/kg
Al	3,000	3375	Mn	6,910	8,225
B	24	83	Na	53,900	90,600
Ba	251	278	Ni	37	41
C	159,000	164,400	O	417,600	405,400
Ca	242,000	193,500	P	794	473
Cd	6	7	Pb	49	50
Co	12	14	S	18,950	28,400
Cr	34	38	Si (acid sol.)	580	659
Cu	202	241	Si (total)	1,785	2,120
Fe	4,885	5,610	Sr	233	228
H	3,100	4,000	Ti	77	82
K	4,160	6,885	V	8	10
Mg	13,850	14,900	Zn	1,850	2,070

Chemical Present	Filter Dregs	Clarifier Dregs
Ca(CO) ₃	56.60%	42.74%
Fe ₂ O ₃	0.63%	0.68%
Mg(OH) ₂	3.23%	3.33%
Na ₂ CO ₃	11.61%	17.85%
Metal sulfides	4.11%	5.66%
MnO ₂	1.00%	1.10%
SiO ₂	0.57%	0.59%
Al ₂ O ₃	0.58%	0.64%
C	7.80%	9.29%

I. Elemental and chemical composition of green liquor dregs.

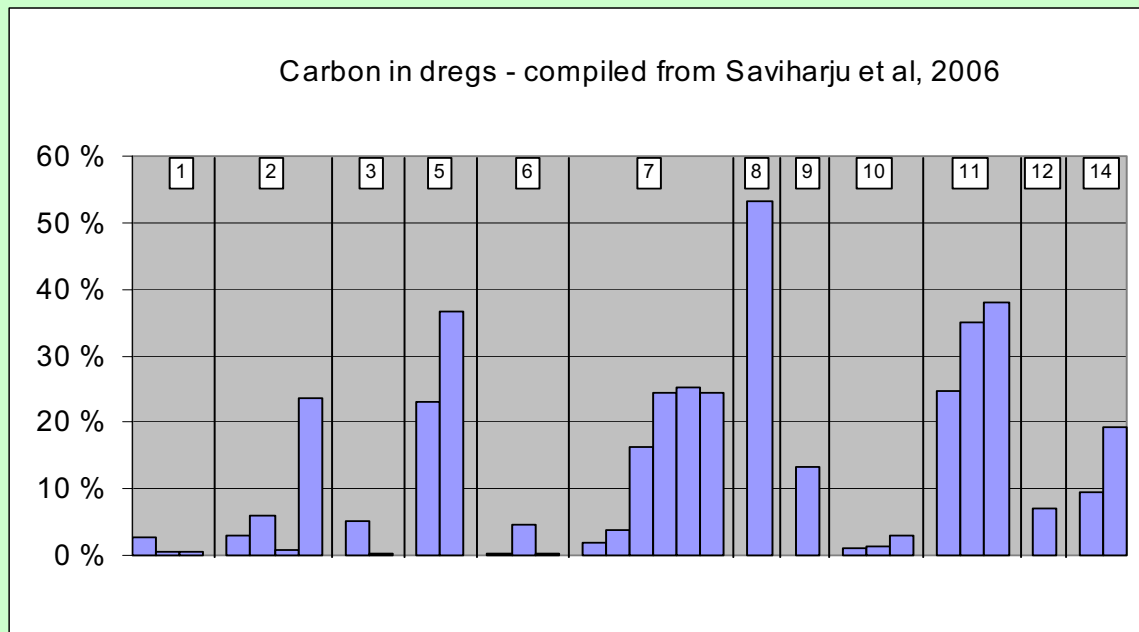
[Takaisin sisälly](#)

Uudet kattilat ja polttojärjestelmä uusittu



[Takaisin sisällysluetteloon](#)

Hiilen osuus viherlipeäsakassa eri kattiloilla



Tämä työ

A = 3% C
B = 3% C
C = 40% C
D = 2% C

[Takaisin sisällysluetteloon](#)

15

Kirjallisuus, suomalaisia diplomitöitä

- Erään sellutehtaan viherlipeäselkeytyksen tehostaminen
 - Atte Koukkunen, Satakunnan AKK, 2002 , DI Timo Hannelius ja DI Aimo Konola, Äänekoski
 - Sakan Na, P, Fe, Si, Mg, Al
- Viherlipeän kirkastaminen
 - Anne Lukkari, LTY, 1992 , Prof. Lars Nyström ja DI Jouni Jäntti, Ahlström, Savonlinna
 - Selkeytyskokeet
 - Teollisuus: $d=10,5\text{m}, h=10,5\text{m}, V=906\text{ m}^3$
 - Laboratorio: $V=2\text{ litraa}$
 - Liuottajan virtausmallinnus 2-D ja 3-D
- Viherlipeän suodatus
 - Pasi Vääntinen, LTY, 1994 , Prof. Lars Nyström ja DI Pekka Törnikoski, Ahlström, Savonlinna
 - Kokeet
 - Laboratoriosuodatin: $V=20\text{ litraa}$
 - Suodatinelementti
- Viherlipeäsuodatus ja sen vaikutus kaustistamo- ja meesauuniprosessiin
 - Heikki Keksinen, OY, 1995, Prof. Kauko Leiviskä ja DI Paavo Heikkilä
 - Teknillistaloudellinen katsaus esimerkkinä/tapauksena: Wisaforest

[Takaisin sisällysluetteloon](#)

16

Mittauskampanjat

Näytteenottokampanjat

- Neljä kampanjaa
 - 24.4. StoraEnso, Enocell, Uimaharju
 - 7.5. MetsäBotnia, Rauma
 - 22-25.5 StoraEnso, Skoghall
 - 14-15.6 UPM, Wisaforest, Pietarsaari
- Näytteet
 - Sula
 - Viherlipeä
 - Heikkovalkolipeä
 - Sakka suotimelle

- StoraEnso - Enocell, Uimaharju

- Otetut näytteet
- Vihelipeäsakka, sakka suotimelle,
- **sakka suotimelle - hiilipitoisuus**
- suodatinkakun uusintaväli
- poltto kattilalla

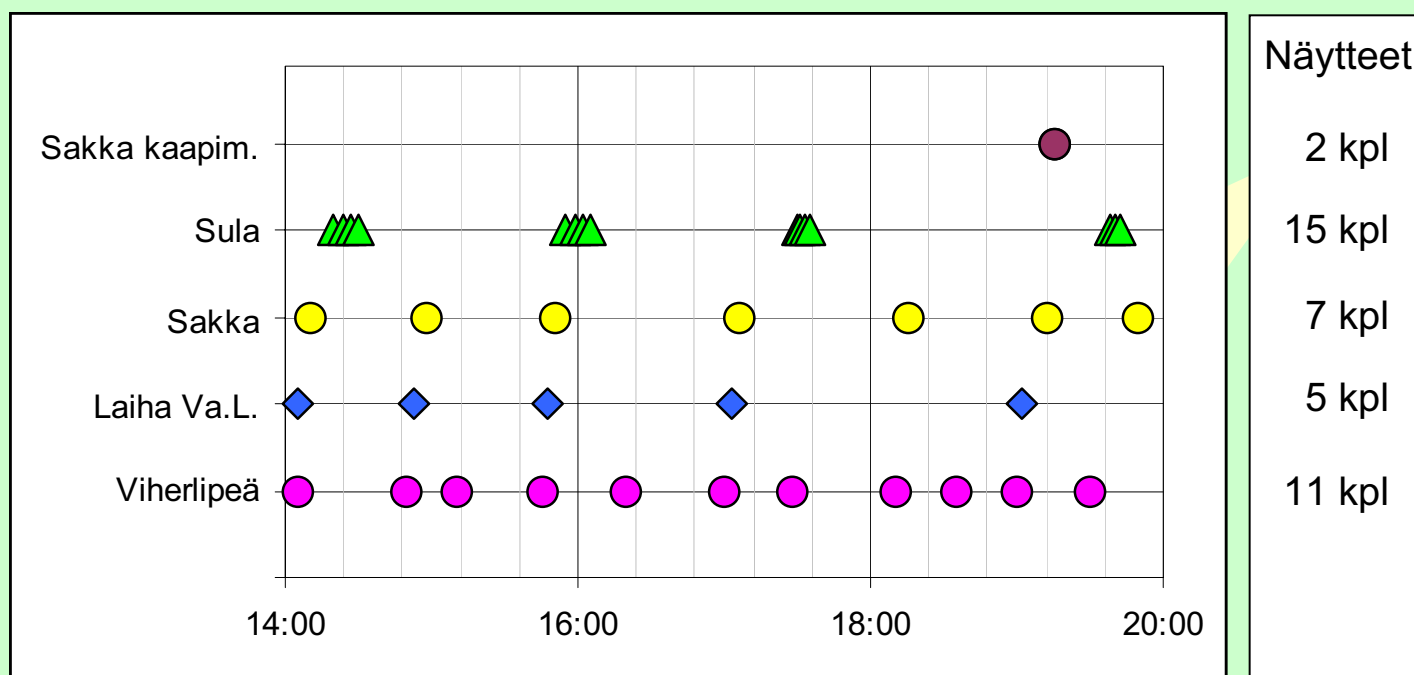
- Metsä-Botnia, Rauma

- Otetut näytteet
- Vihelipeäsakka, sakka suotimelle
- suodatinkakun uusintaväli
- poltto kattilalla

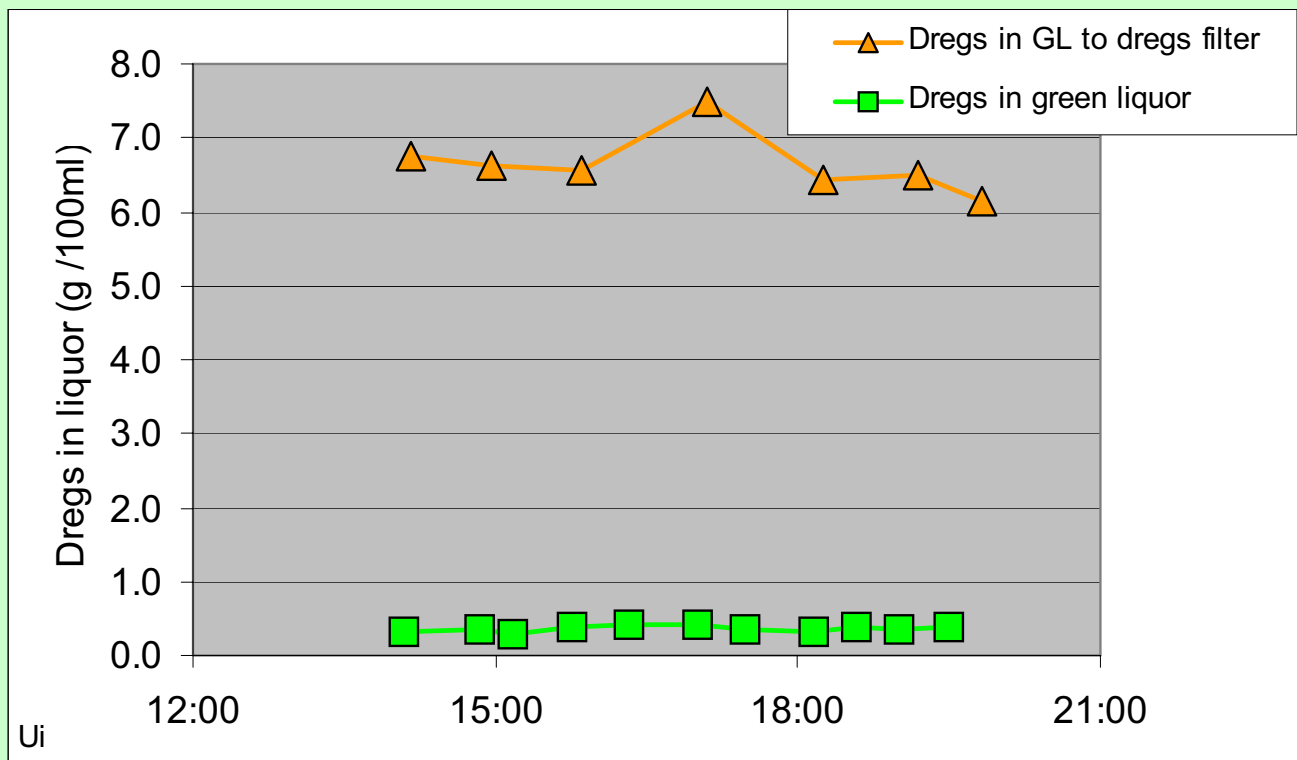
[Takaisin sisällysluetteloon](#)

19

Enocell, Uimaharju – Samples



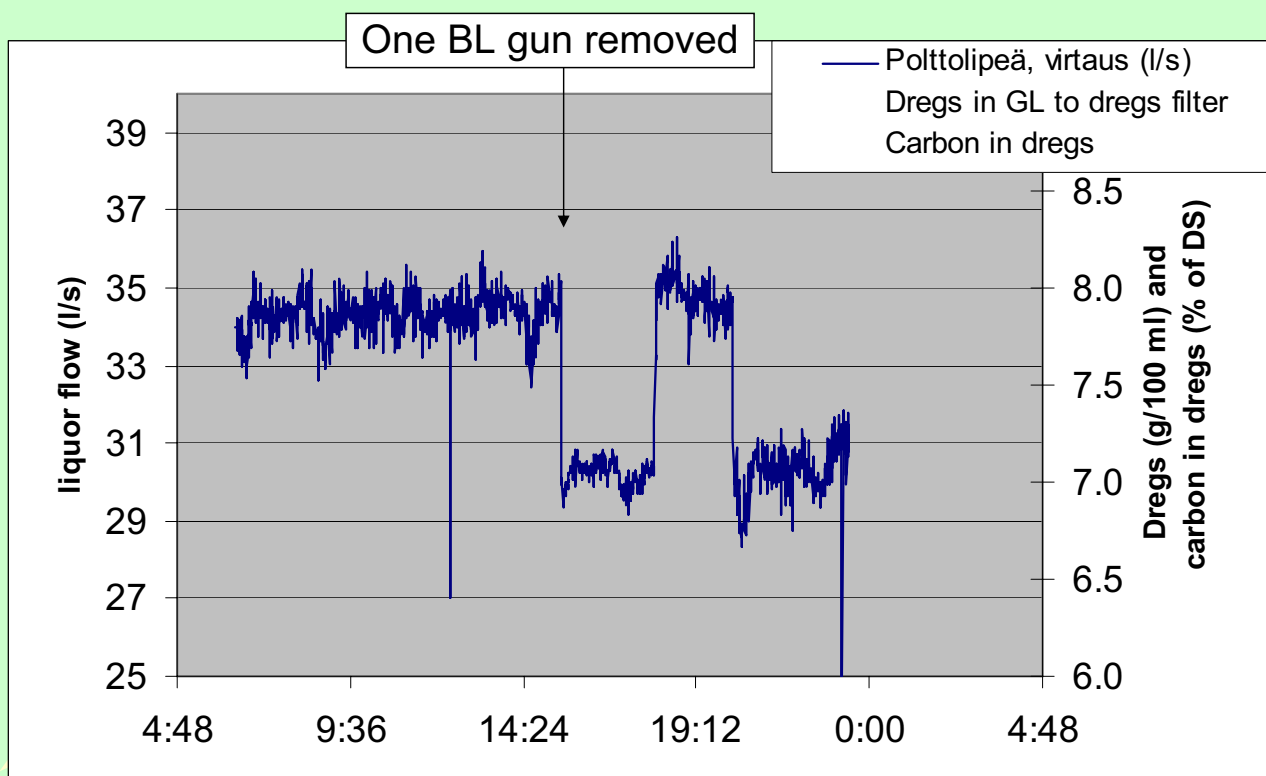
Dregs in green liquor and in GL sludge to dregs filter



[Takaisin sisällysluetteloon](#)

21

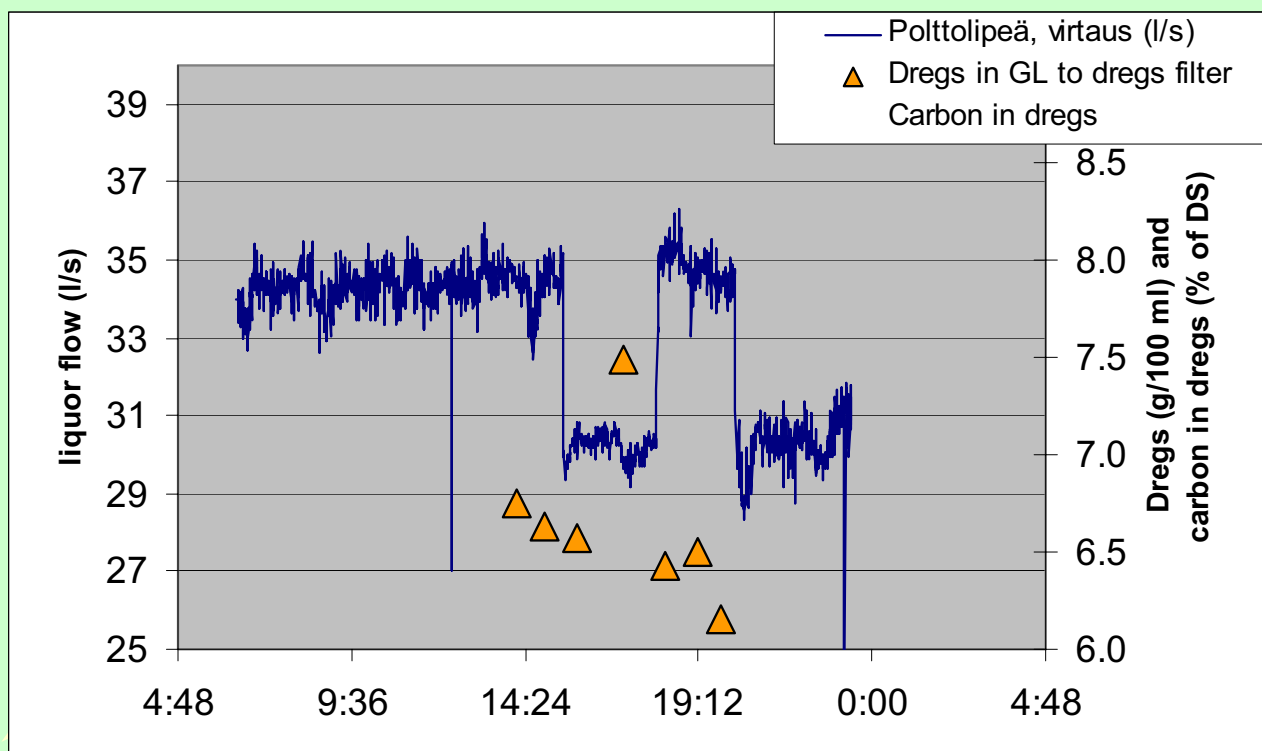
Black liquor feed to boiler



[Takaisin sisällysluetteloon](#)

22

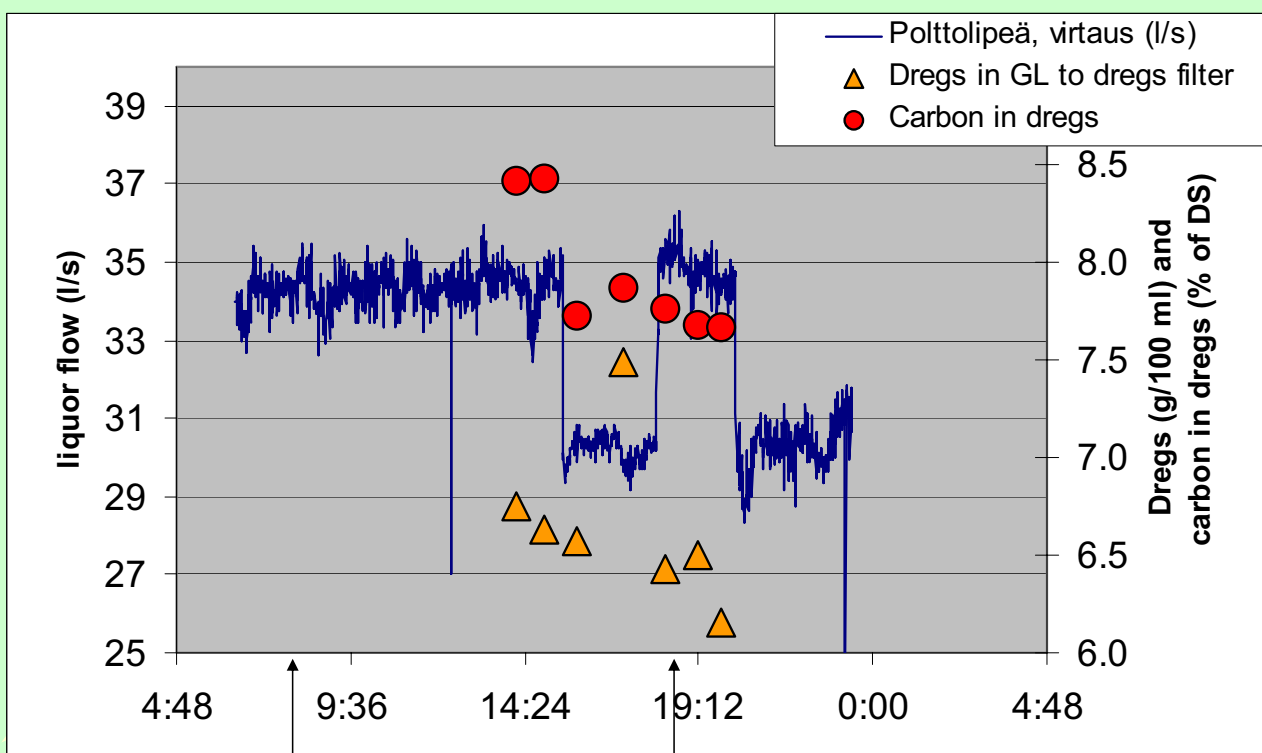
Black liquor to boiler and dregs in GL sludge



[Takaisin sisällysluettelo](#)

23

Black liquor to boiler, dregs in GL sludge and carbon in dregs



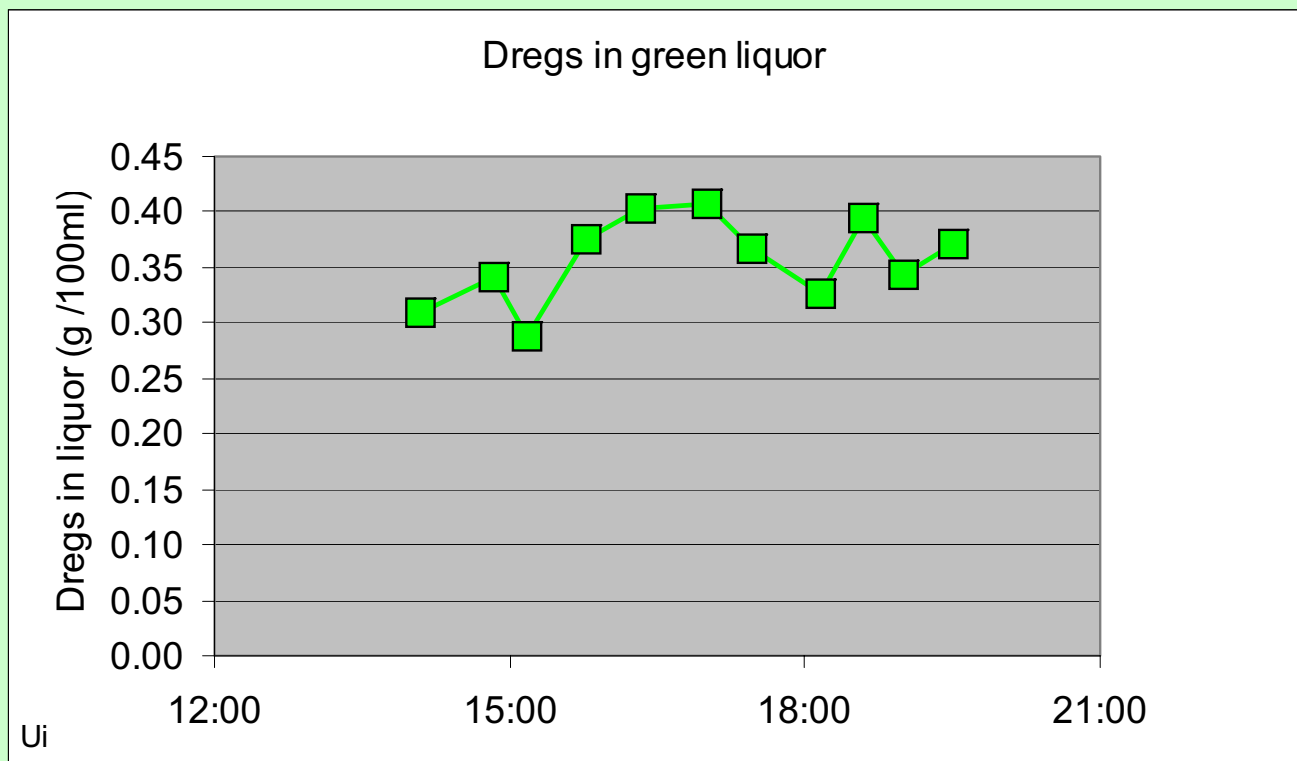
Sulareduktio

95.7%

?

24

Dregs in green liquor from dissolver



[Takaisin sisällysluetteloon](#)

25

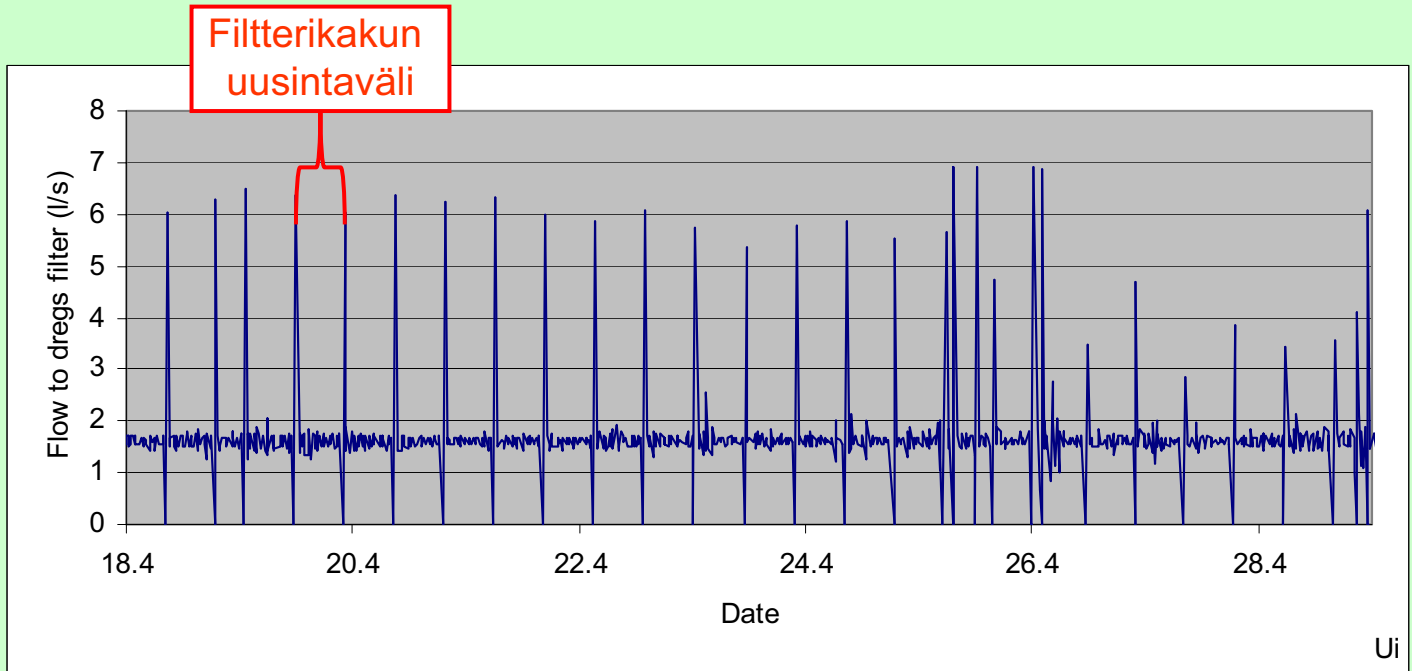
Renewal of filter cake on dregs filter

- Kun filtterikakku on uusi, niin kaavari on ääriulkoasennossa
 - kakun paksuus 35-40 mm
- Kerääntynyt sakka kaavitaan kaapimella
- Kaavari siirtyy sisäänpäin määrätyin aikavälein
 - Uimaharju:
 - sisäänpäin siirto kestää 1 sekunnin
 - siirto tapahtuu x sekunnin välein
- Kun kaavari on äärisisäasennossa niin viherlipeäsakkavirtaus lopetetaan ja uuden (meesa)kakun teko alkaa

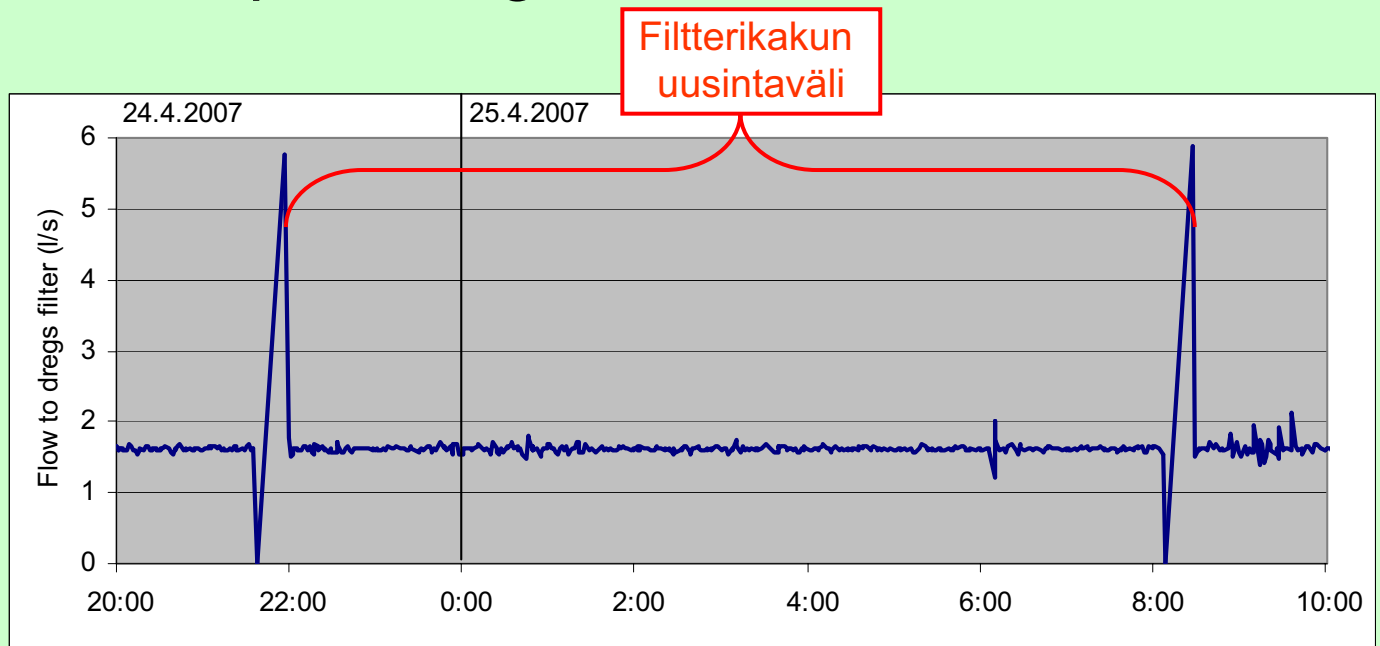
[Takaisin sisällysluetteloon](#)

26

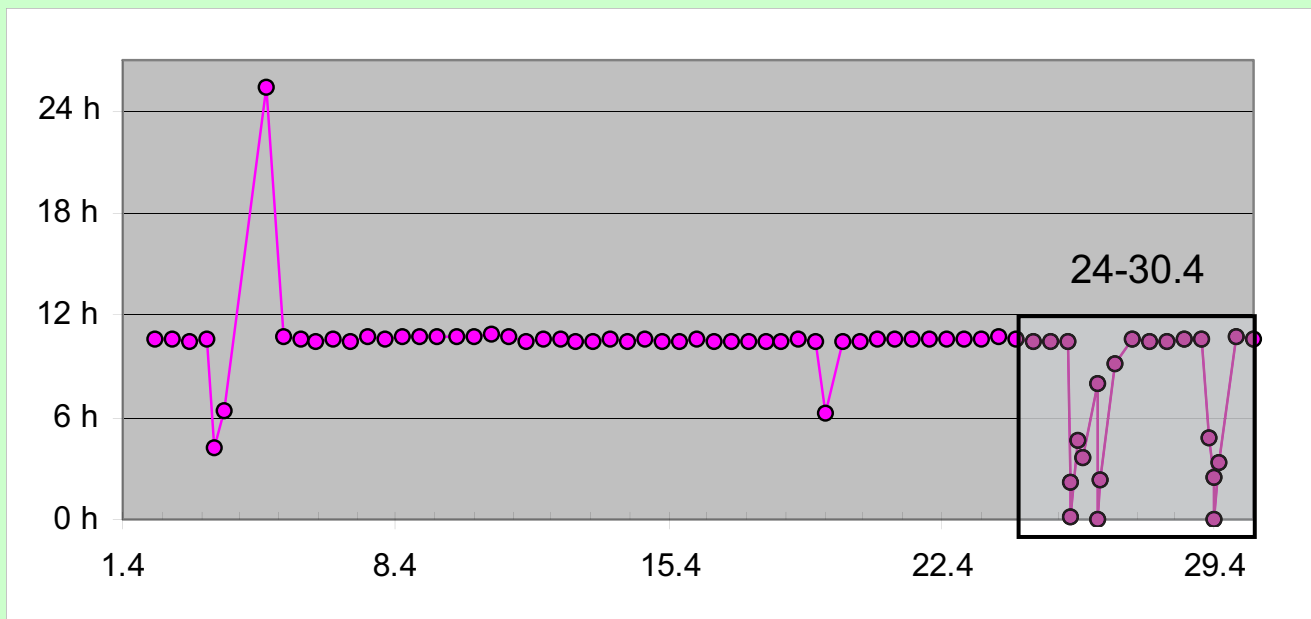
Sludge flow to dregsfilter 18-29.4



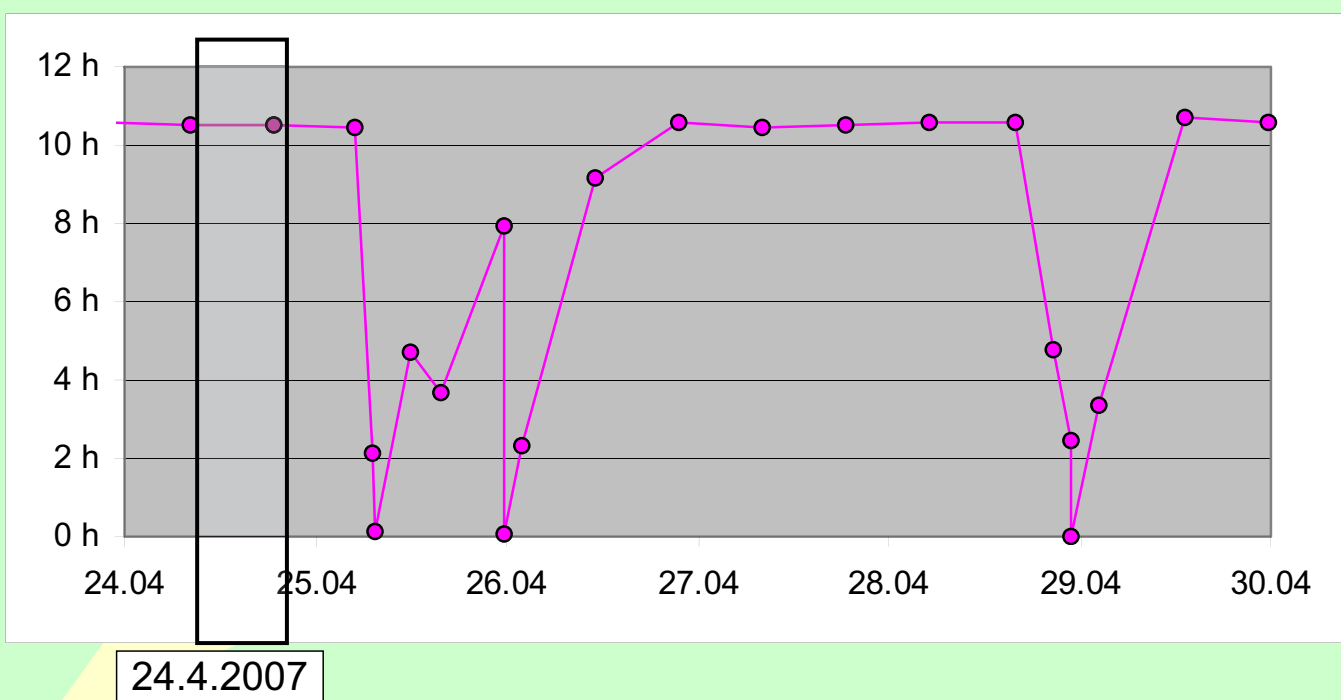
Example: Dregs filter cake renewal time



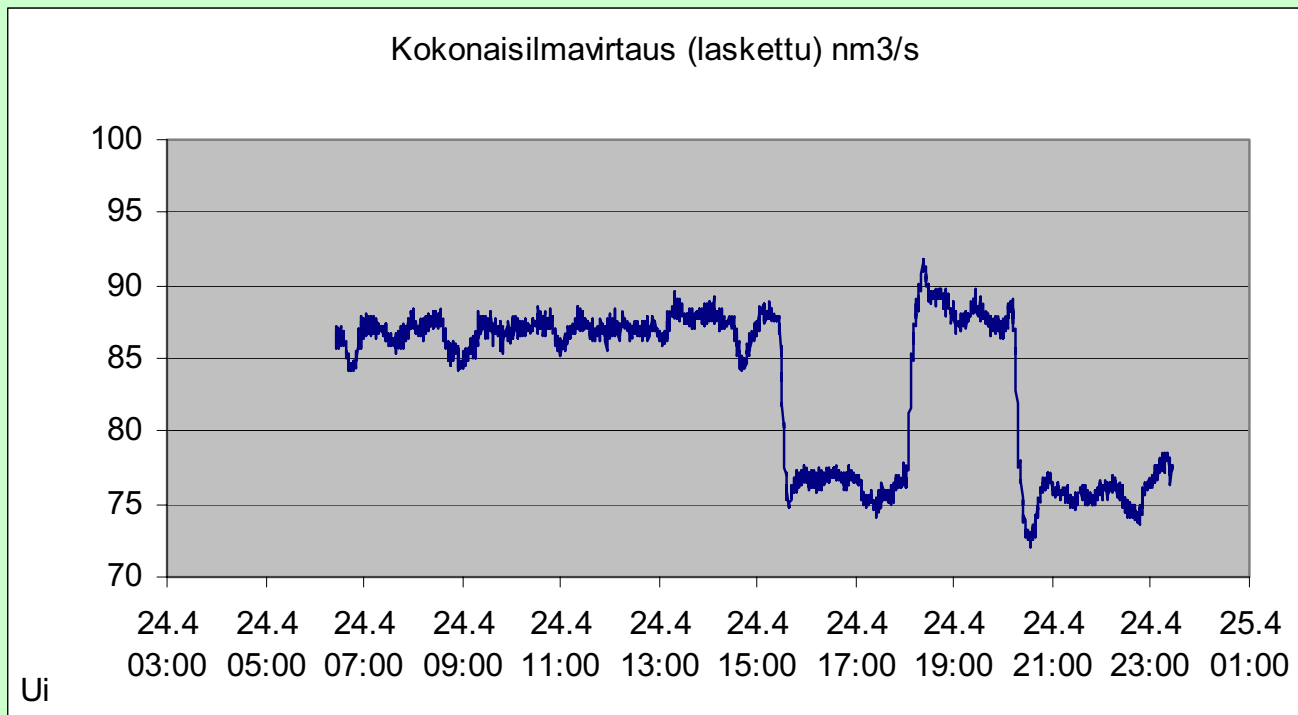
Dregs filter cake renewal time



Dregs filter cake renewal time, 24-30.4



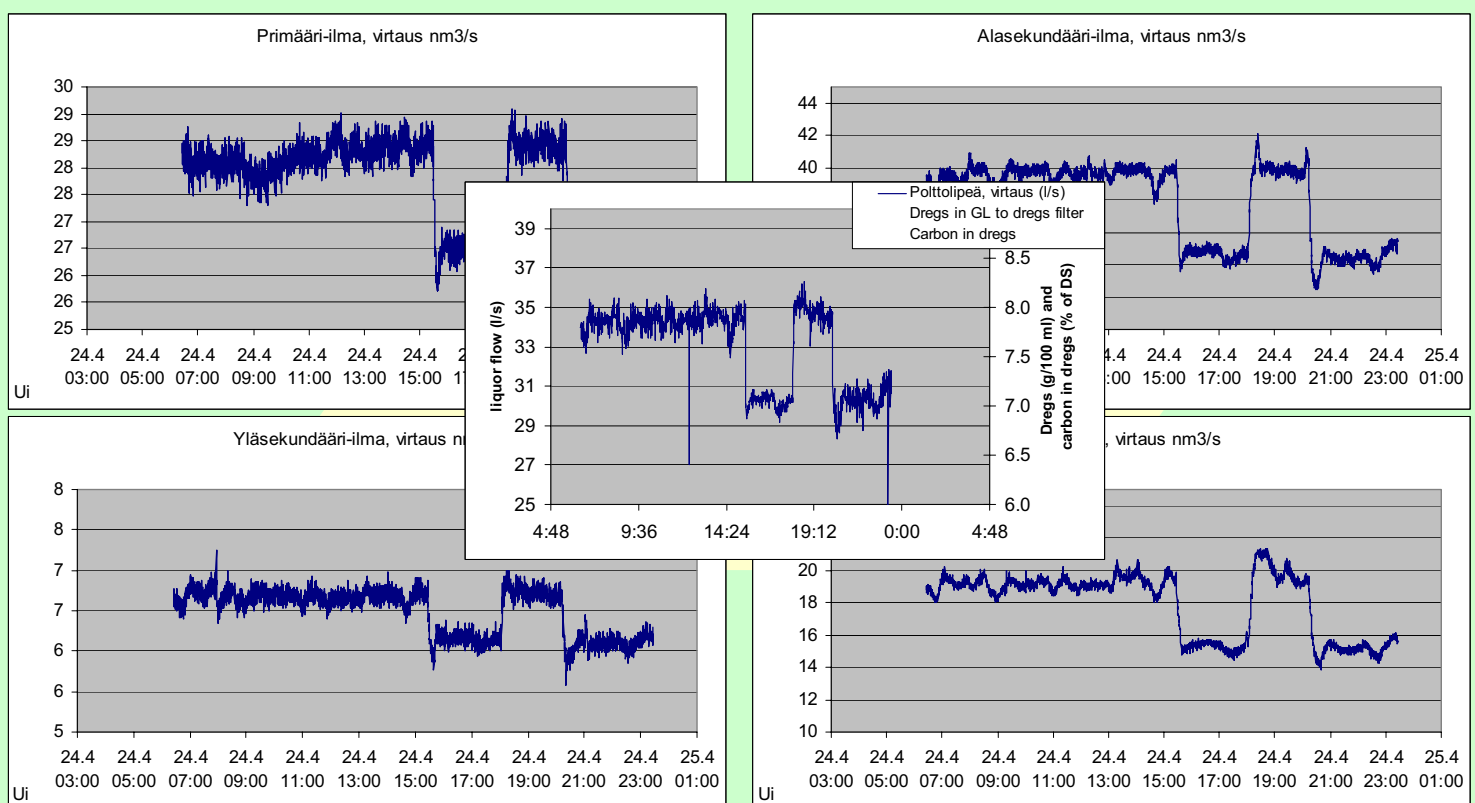
Total air flow to boiler, Uimaharju



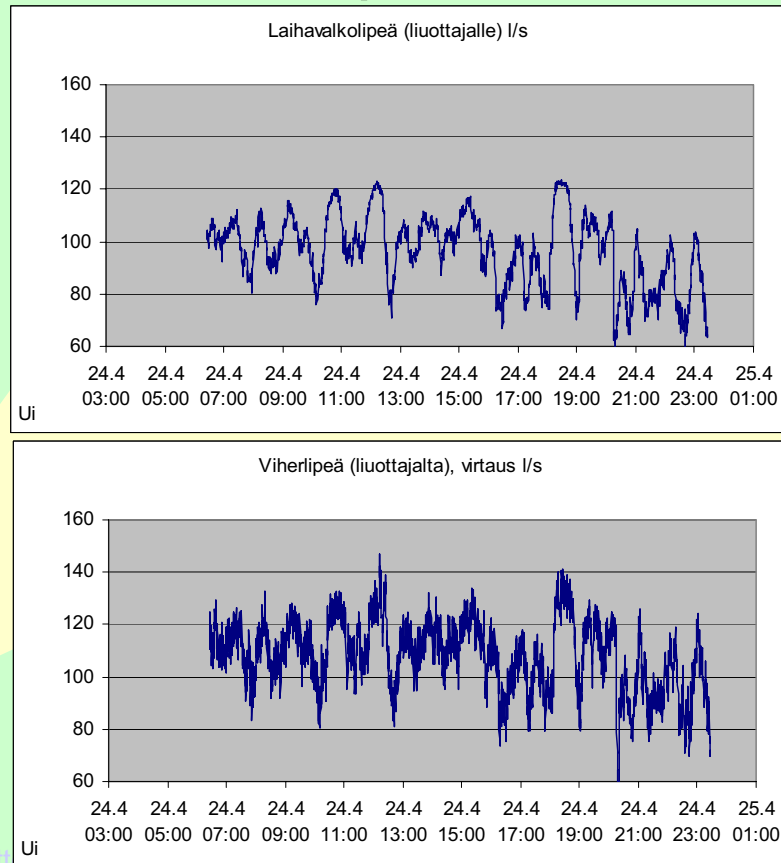
[Takaisin sisällysluettelo](#)

31

Combustion air to boiler, nm³/s



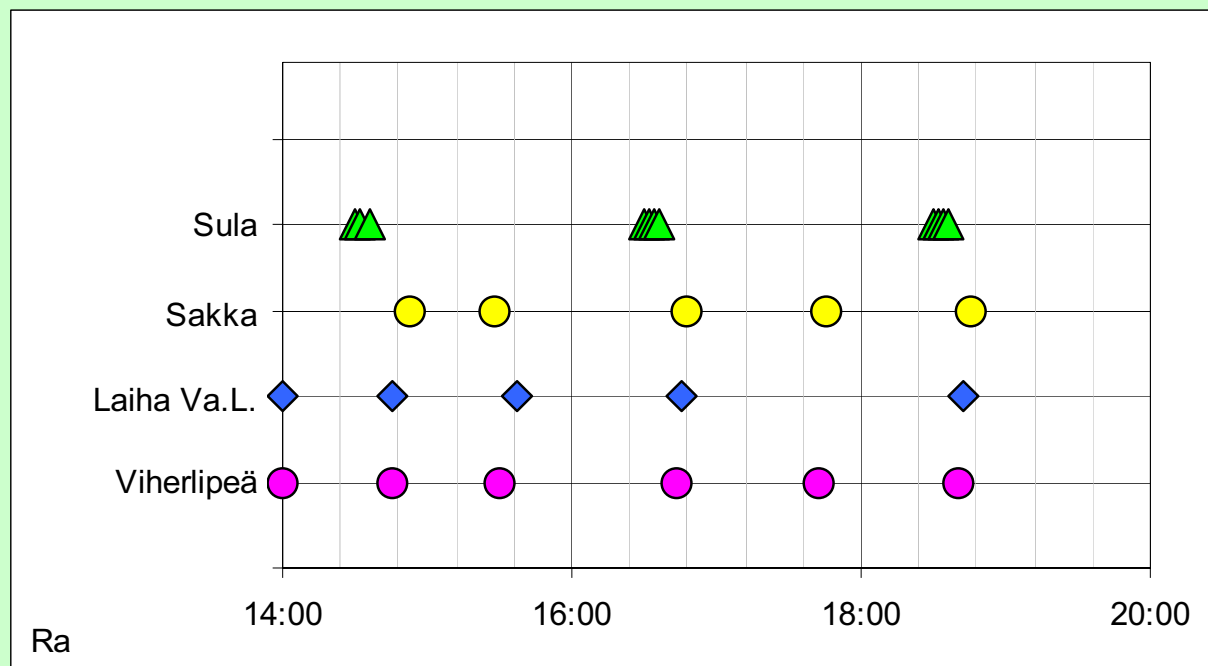
Dissolver liquor flows, l/s



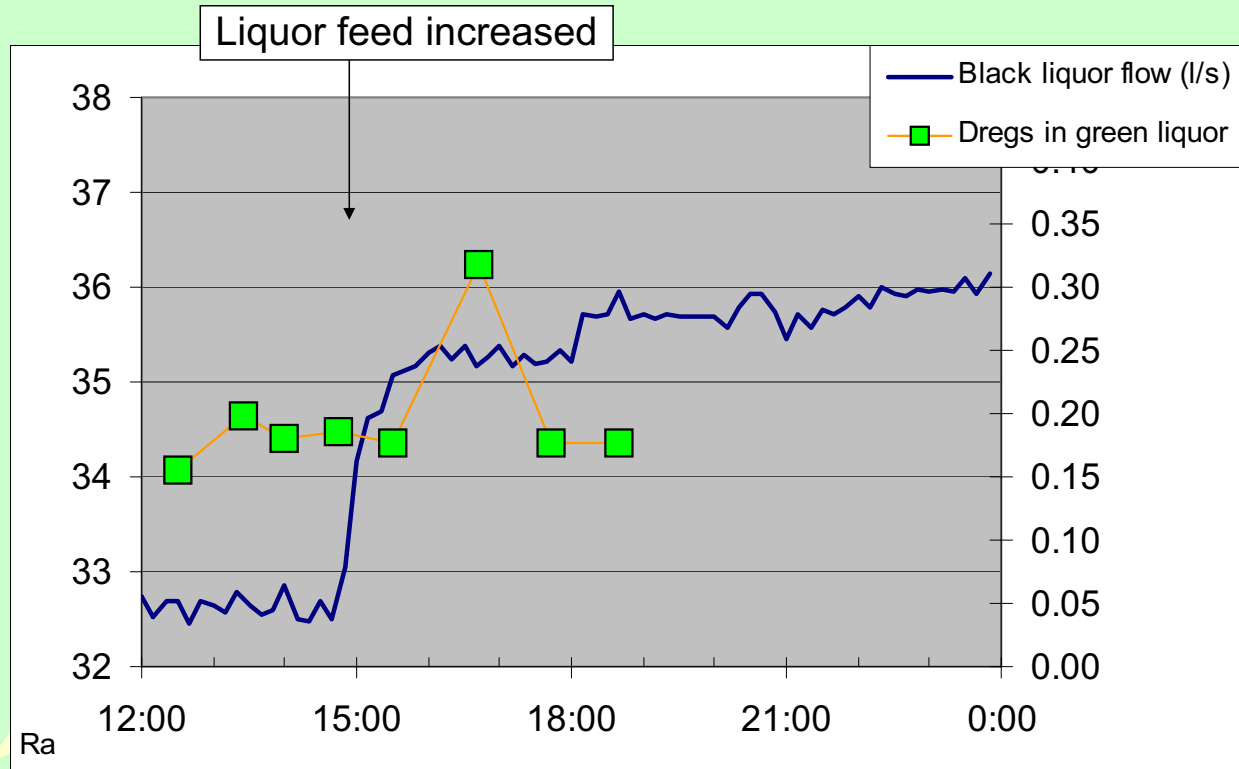
[Takaisin sisällysluetteloon](#)

33

Rauma – Sampling



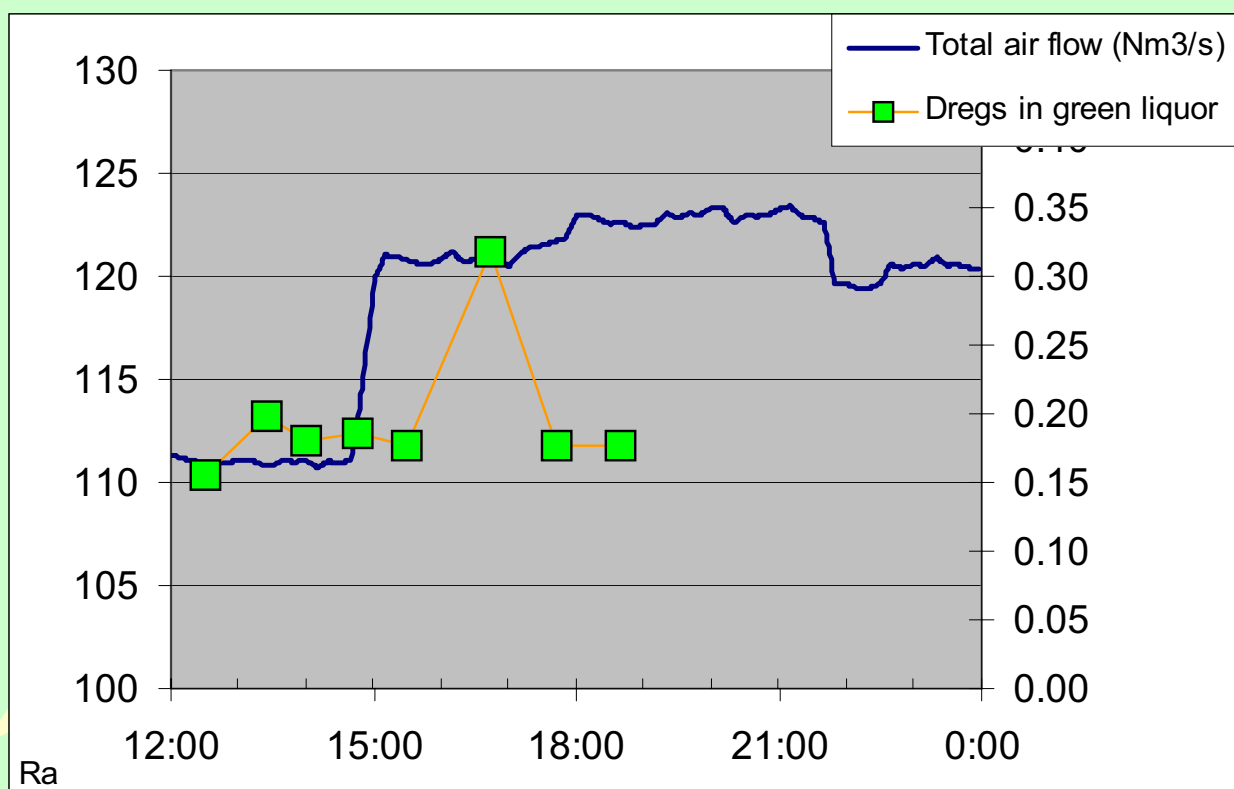
Black liquor feed and dregs in green liquor



[Takaisin sisällysluetteloon](#)

35

Total air flow and dregs in green liquor



[Takaisin sisällysluetteloon](#)

36

MB - Rauma green liquor reduction

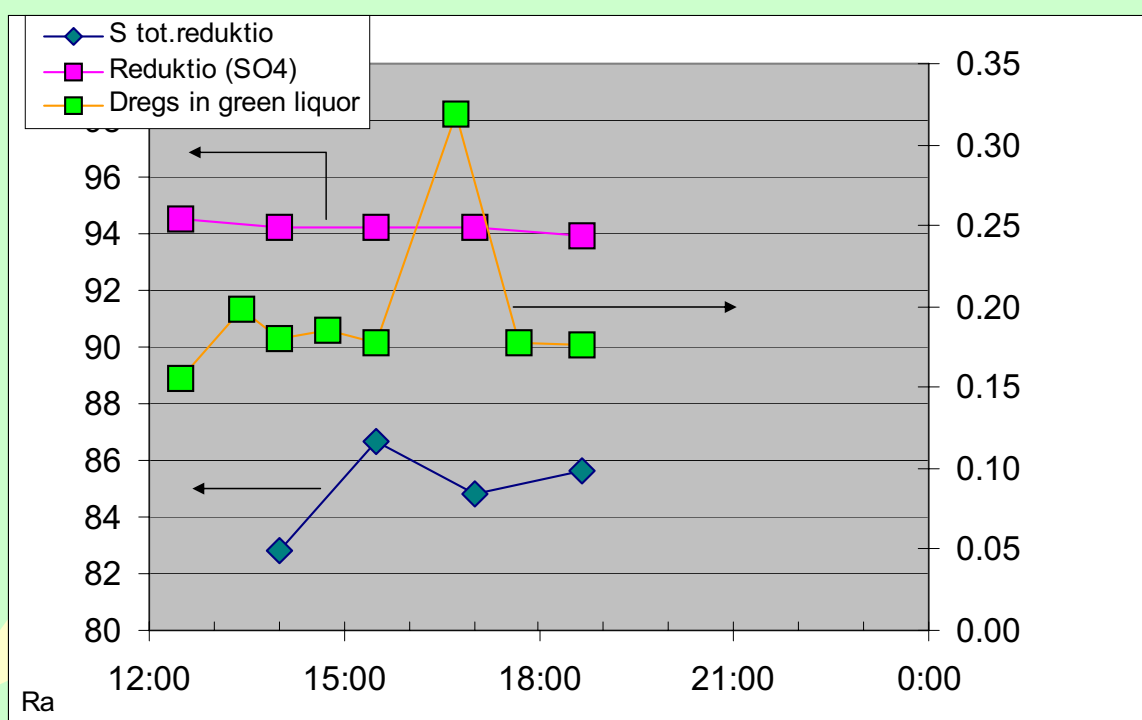
VIHERLIPEÄ REDUKTIO KOEAJOA 7.5.07			
Näyte klo	Reduktio %	S tot.reduktio %	Vetysulfidi g NaS ₂ /l
12:30	94.5	-	25.9
14:00	94.2	82.8	26.6
15:30	94.2	86.7	27.1
17:00	94.2	84.8	26.9
18:40	93.9	85.6	25.3

S tot. reduktio : S²⁻ / Tot S - Tot S = SO₄²⁻ peroksidihapetuksen jälkeen
 Reduktio : S²⁻ / SO₄²⁻ - SO₄²⁻ jonikromatografilla

[Takaisin sisällysluetteloon](#)

37

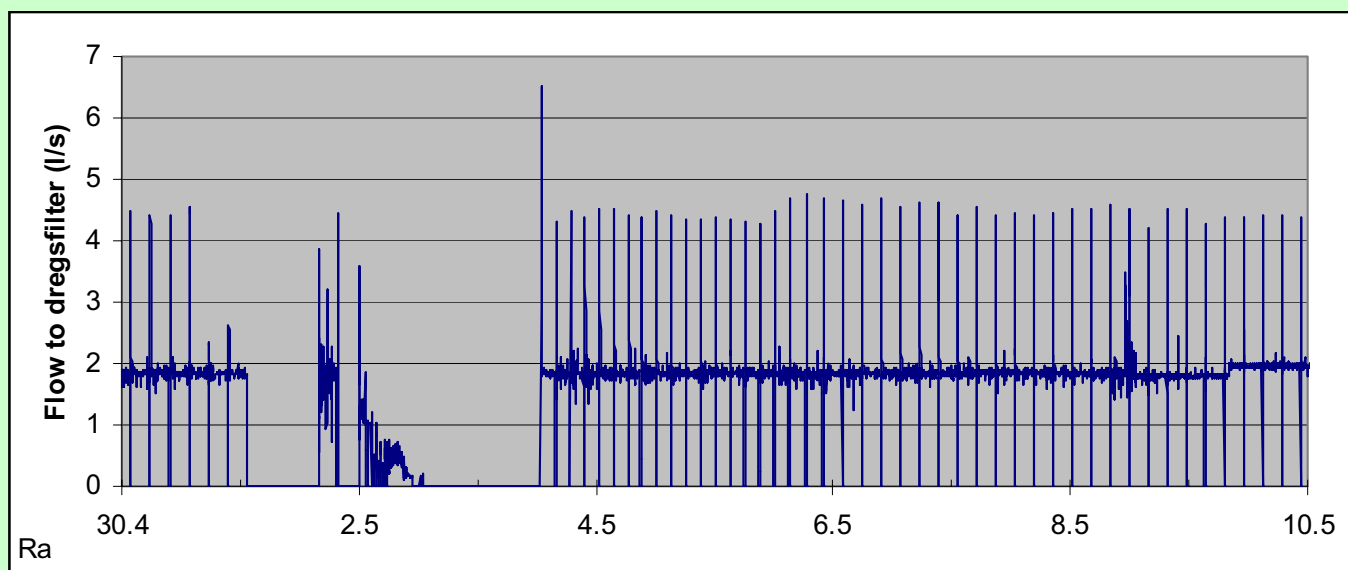
Dregs (g /100ml) and reduction of green liquor (%)



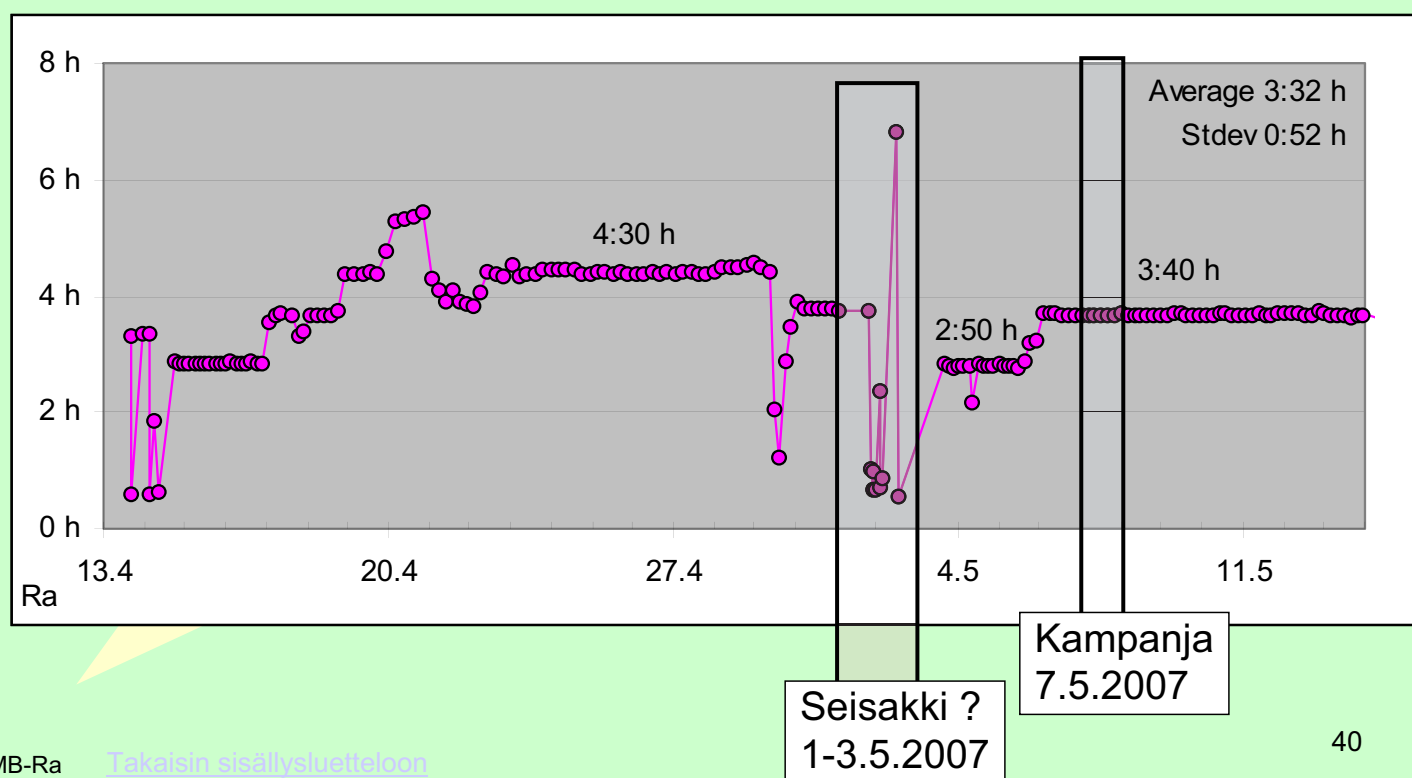
[Takaisin sisällysluetteloon](#)

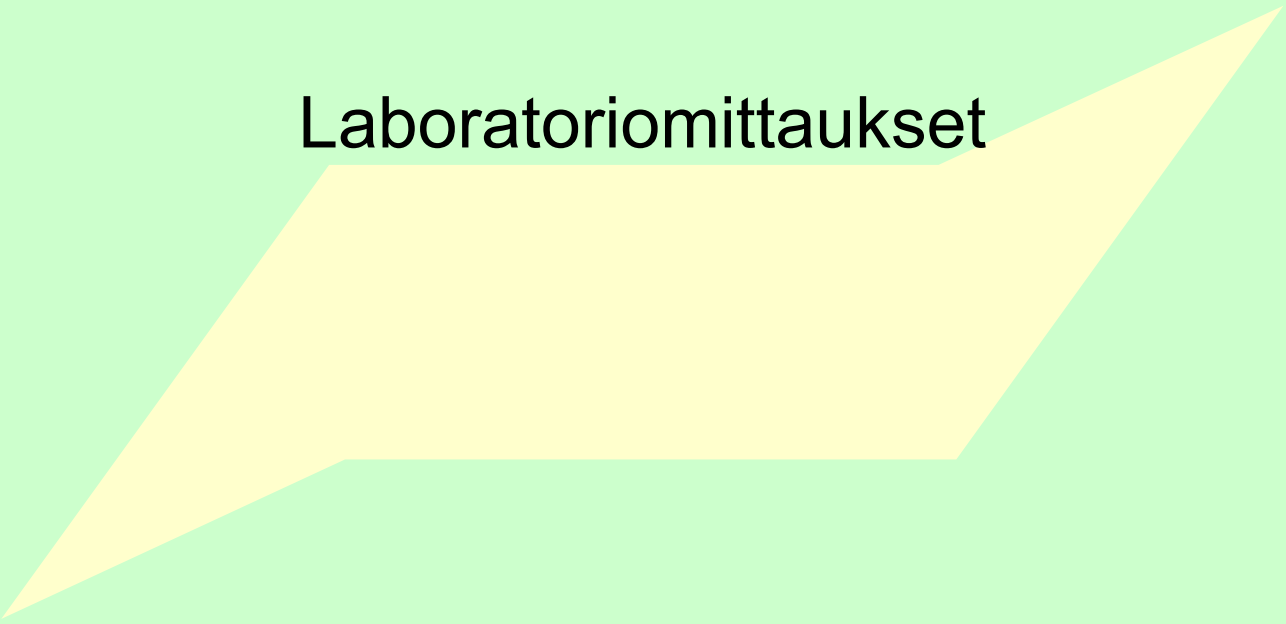
38

Sludge flow to dregsfilter 30.4-10.5, l/s

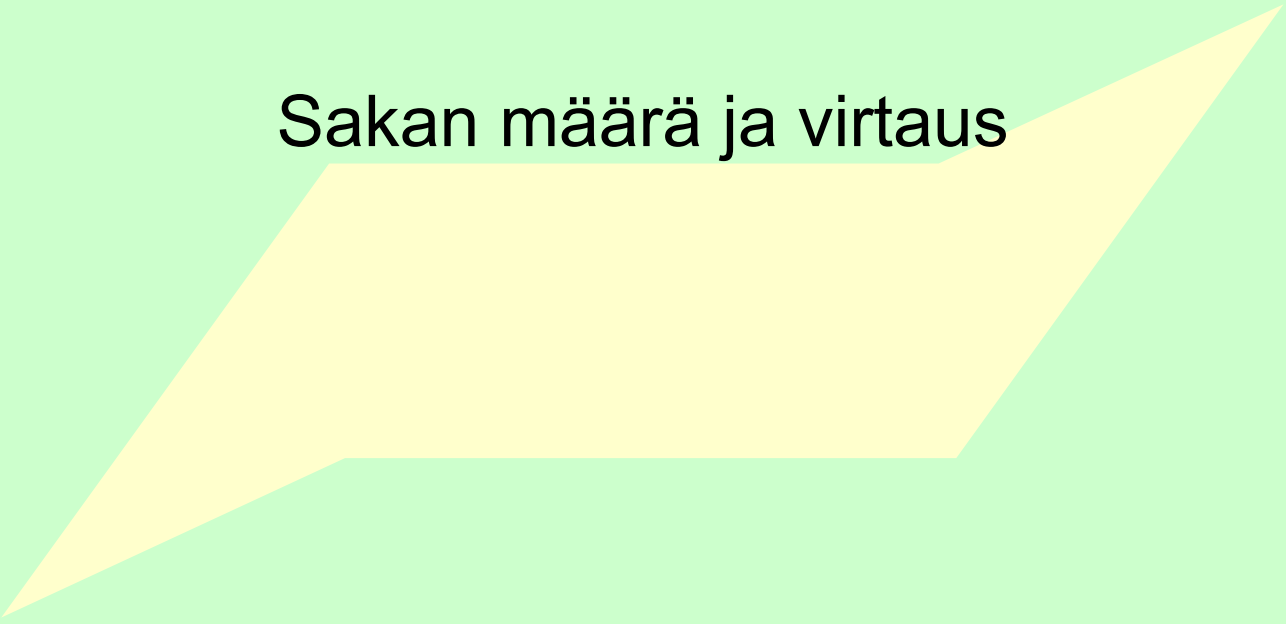


Filter cake renewal time 13.4-14.5.2007



A yellow decorative shape with a pointed left side and a pointed right side, resembling a stylized arrow or a speech bubble, positioned behind the text.

Laboratoriomittaukset

A yellow decorative shape with a pointed left side and a pointed right side, resembling a stylized arrow or a speech bubble, positioned behind the text.

Sakan määrä ja virtaus

Sakan määrä

Sakka viherlipeässä

	g/l	kg/h	C in dregs
• Uimaharju	3.6	1320	-
• Rauma	2.0	620	7.95 %
• Skoghall	5.3	850	23.1 %
• Wisaforest	2.6	1050	7.5%

Sakka suotimelle

	g/l	kg/h	C in dregs
• Uimaharju	66	387	7.94 %
• Rauma	114	804	8.51 %
• Skoghall	-	-	-
• Wisaforest	22	622	7.6%

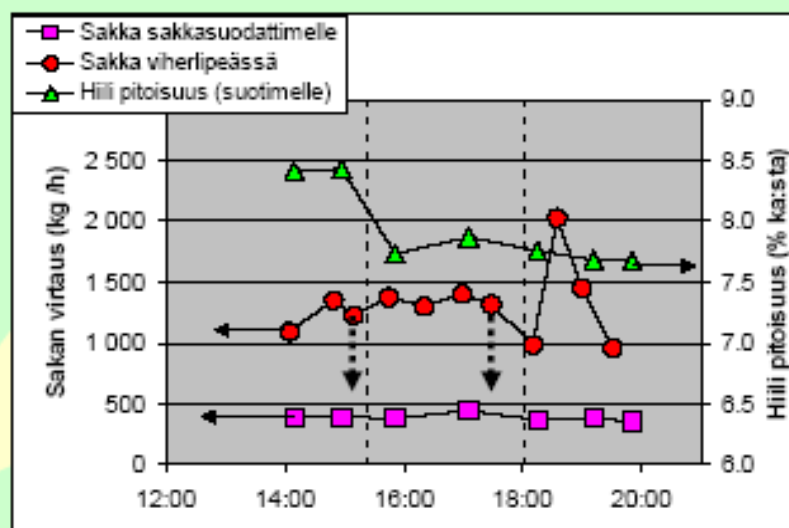
LTR, 20.9.2007

[Takaisin sisällysluetteloon](#)

43

Uimaharju

- Sakkavirtaus suotimelle ja viherlipeässä sekä hiilipitoisuus sakassa suotimelle.



[Takaisin sisällysluetteloon](#)

44

Uusinta-analyysit sakan määrälle

- Viherlipeäsakalle tehtiin uusinta-analyysit
- Viherlipeä pidetty 2 tuntia 95 °C:ssa
 - Suodatus kolmella eri mentelmällä
 - A. Kolme pesua * 15 ml tislattu vesi: $T_{H_2O} = 95\text{ °C}$
 - B. Kolme pesua * 15 ml tislattu vesi: $T_{H_2O} = 25\text{ °C}$
 - C. Yksi pesu minimi määrällä vettä: $T_{H_2O} = 25\text{ °C}$

[Takaisin sisällysluettelo](#)

45

Tuloksia – sakan määrän uusinta-analyysi

A= Hot water
B= Cold water
C= Minimum water

18.12.2007 / MF

Sample	Filtration method	Filtrated volume (ml)	Dry dregs		Compared to original
			(g)	(g/l)	
Sa-04	Original			65.7	
Sa-04	A	200	12.3467	61.7	94 %
Sa-04	B	200	11.6309	58.2	89 %
Sa-04	C	200	12.1701	60.9	93 %
R-Sa-02	Original			125.6	
R-Sa-02	A	200	19.6092	98.0	78 %
R-Sa-02	B	200	19.4811	97.4	78 %
R-Sa-02	C	200	21.2223	106.1	84 %
W-Sa-01	Original			17.2	
W-Sa-01	A	200	2.7173	13.6	79 %
W-Sa-01	B	200	2.8513	14.3	83 %
W-Sa-01	C	200	3.1297	15.6	91 %
R-Vil-02	Original			2.0	
R-Vil-02	A	150	0.1467	1.0	49 %
R-Vil-02	B	150	0.0956	0.6	32 %

[Takaisin sisällysluettelo](#)

46

Uusinta-analyysin johtopäätökset

- Sakka suotimelle
 - arvot kuten aikaisemmin raportoitu
- Sakka viherlipeässä
 - arvot matalammat kuin aikaisemmin raportoidut
 - uutta tasoa ei pysty määrittämään viherlipeänäytteiden vähyyden takia

Sakan määrä - johtopäätöksiä

- Sakkamäärän analysoiminen?
 - Määrä riippuu kuinka paljon karbonaattia liukenee otetusta sakkanäytteestä
 - Riippuu pesutavasta
 - Standardimentelmässä myöskin valinnan varaa
 - "....three or more rinses...."
 - "....phenolphthalein can be used..."
- Pesun jälkeen sakka filterille noin 90% viime kokouksen numeroista
 - Sakan pitoisuus filterille suuri:
 - vaihtelee prosessista johtuen
 - Selkeyttimen jälkeen 60-100 g/l
 - X-filtteriltä vain ~10g /l
- Pesun jälkeen sakka viherlipeässä noin 30-50% viime kokouksen numeroista
 - Sakan määrä viherlipeässä pieni, noin 1-2 g/l
 - Määrää vaikea analysoida
 - pesuvaiheen tarkka suorittaminen tärkeä
 - Orgaaninen- ja karbonaattihiili pieni

... Johtopäätöksiä

- Sakka viherlipeässä:
 - Määrä: noin 1-2 g/l
 - Hiilimäärä: ~8 % (Skoghall 23%)
- Sakka suotimelle:
 - Määrä: 22-114 g/l
 - Hiilimäärä: ~ 8%
- Uimaharjulla
 - VL-sakan hiili pieneni kun lipeävirtaus pieneni
 - VL-sakkamäärä nousi hetkellisesti kun lipeävirtausta nostettiin
 - Sakkavirtaus suotimelle tasaisempi (aika viiveet!)
- Muut tehtaat
 - ei selviä eroja mittauspäivinä
- Sakan ja sulan hiili vaikea korreloida prosessiparametreihin
 - Näytteenottojakso lyhyt
 - Sakan hiili $\leftarrow ? \rightarrow$ sulan reduktio $\leftarrow ? \rightarrow$ sulan hiili

SEM tulokset

Sakan uusinta-analyysi

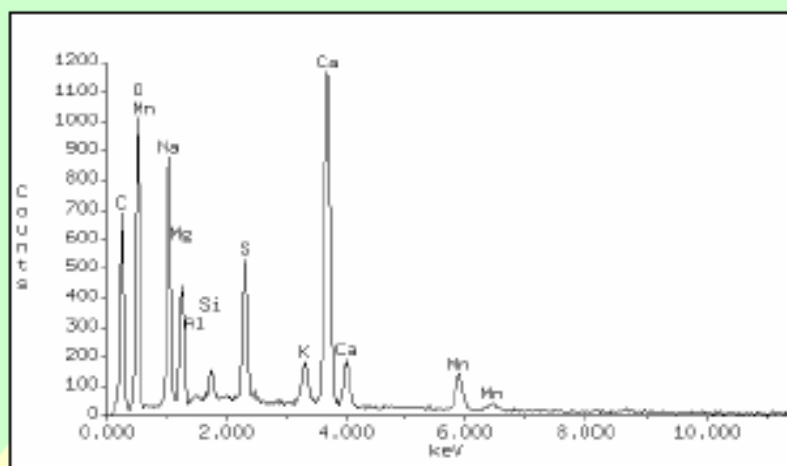
- Sakka eri pesumenetelmistä (A, B, C)
 - SEM
 - kemialliset analyysit
 - XRD analyysit
 - kristallianalyysi

SEM - elementary analysis of dregs to filter – Method A

	Ui-Sa-04	R-Sa-02	W-Sa-01
	Wt %	Wt %	Wt %
O	42.3	40.5	47.2
C	26.0	24.4	17.6
Na	9.2	17.8	3.9
Ca	10.8	4.7	9.5
Mg	3.3	3.2	10.2
S	3.1	4.2	3.3
Mn	2.7	1.3	1.9
Si	0.6	1.4	2.7
K	1.1	1.4	0.4
Fe	0.3	0.5	1.3
Al	0.1	0.3	1.6
Zn	0.6	0.4	0.5

O by balance

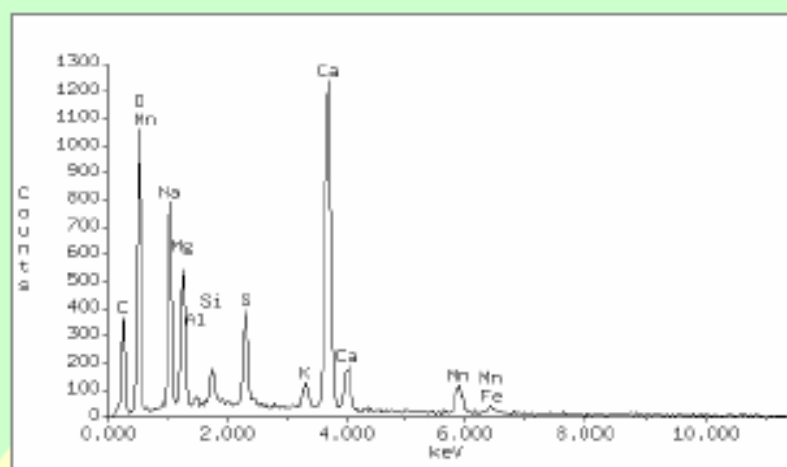
Ui-Sa-04 (M1 100x area31) - Method A



[Takaisin sisällysluetteloon](#)

53

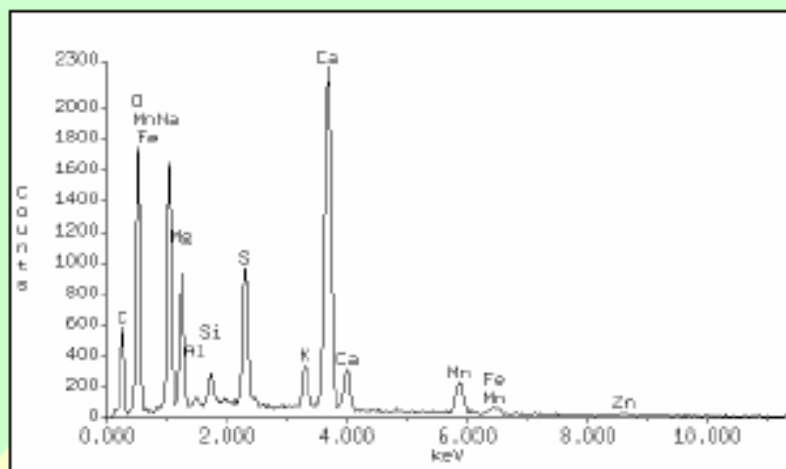
Ui-Sa-04 (M2 100x area40) - Method B



[Takaisin sisällysluetteloon](#)

54

Ui-Sa-04 (M3 100x area48) - Method C



[Takaisin sisällysluetteloon](#)

55

SEM analyysi – Ui-Sa-04 suodatettu eri menetelmin

	Method A	Method B	Method C
	Wt %	Wt %	Wt %
O	44.9	46.1	42.3
C	16.4	17.7	26.0
Ca	13.3	13.8	10.8
Na	10.7	10.0	9.2
Mg	4.3	4.7	3.3
S	3.9	2.7	3.1
Mn	2.9	2.5	2.7
K	1.4	0.7	1.1
Si	0.8	0.8	0.6
Zn	0.7	0.3	0.6
Fe	0.6	0.5	0.3
Al	0.2	0.2	0.1

O by balance

← ← ← "pesua lisätään" ← ← ←

[Takaisin sisällysluetteloon](#)

56

SEM analyysit

- Sakan hiili vähenee kun pesua lisätään
 - karbonaattihiili
- Sakan Na ja K ei vähene, vaan nousee hiukan!
- Myöskin sakan Ca, O ja S nousee
- Myöskin Mg, Mn, Si, Zn, Fe ja Al nousee
 - CO_3 vähenee jolloin muut nousee
 - Pirssoniitti ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ei liukoista
 - Eiliukoiset sulfidit

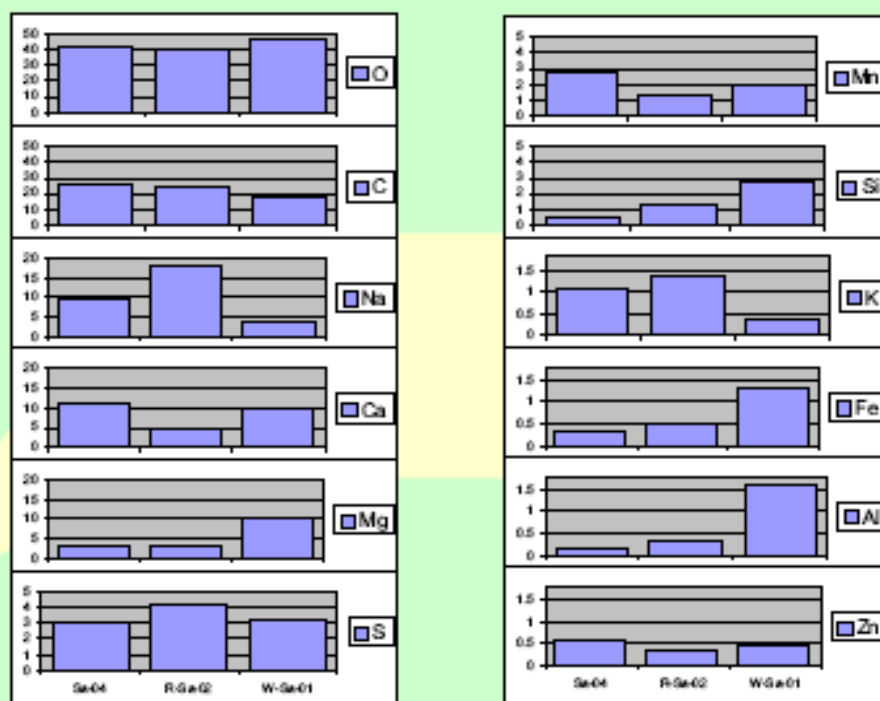
Uimaharju, Rauma ja Wisaforest - Viherlipeäsakan SEM analyysit

– Ca	4-11%
– Mg	3-10%
– S	3-4%
– Mn	~2%
– Si	0.5-3%
– Fe	0.3-2%
– Al	0.1-2%
– Zn	~0.5%

- Sakassa löytyy (M. Lind, 2005)
 - Mn, Cd, Co, Pb,
 - Vähän Cr, Cu,
 - Erittäin vähän - Hg
- Sakassa löytyy (Böök, 2007)
 - Cr 30-200 mikrog
 - Cu 50-200
 - **Mn 2 000-25 000**
 - Ni 30-500
 - Pb 7-50
- Erityisesti Cd, Pb ja Mn

SEM – kemialliset analyysit

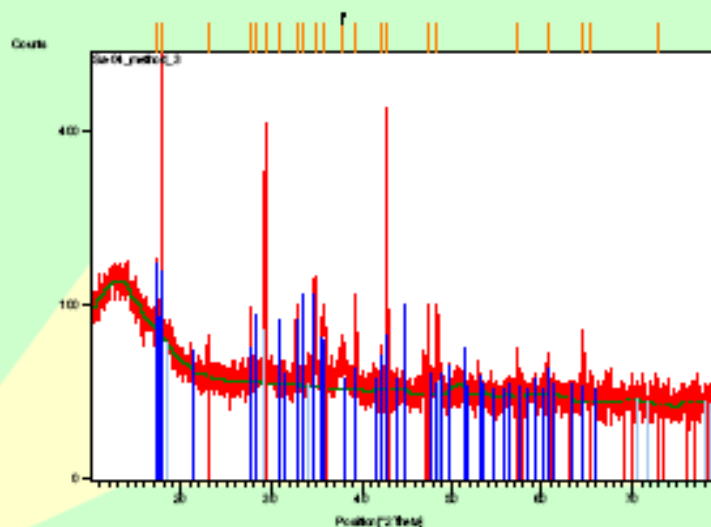
Pesutapa A = kuuma vesi



[Takaisin sisällysluetteloon](#)

XRD tulokset

XRD on sample Ui-Sa-04 Method C – minimum water

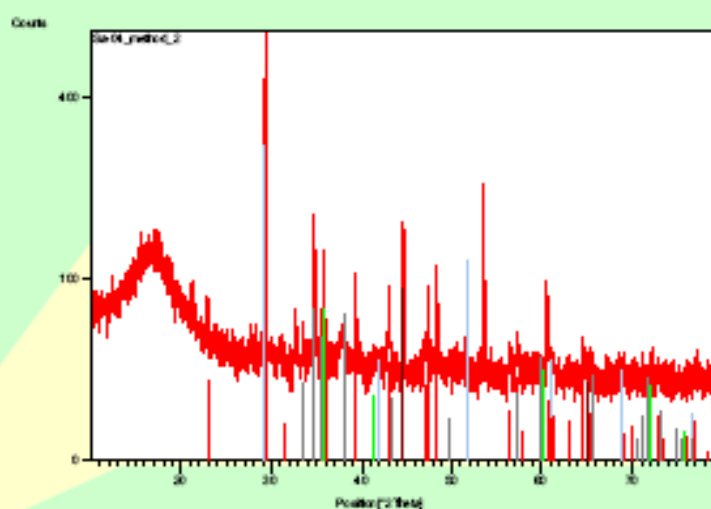


- Calcite CaCO_3
- Pirssonite: $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

61

[Takaisin sisällysluetteloon](#)

XRD on sample Ui-Sa-04 Method B – 3 * cold water

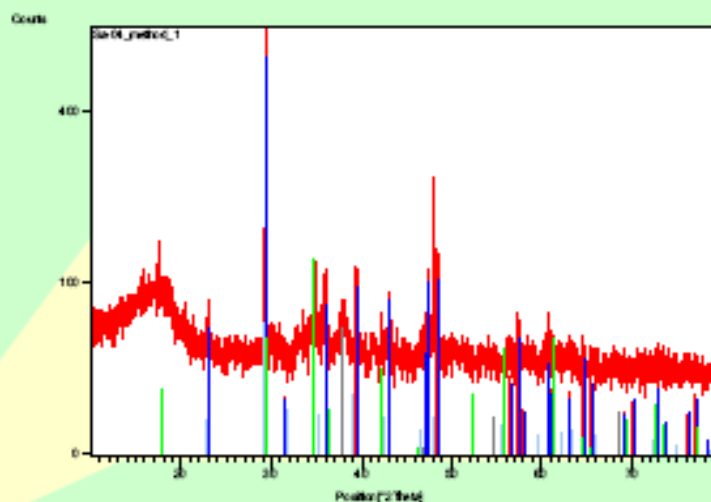


- Calcite CaCO_3
- Moissanite: SiC
- Ferrite: Fe

62

[Takaisin sisällysluetteloon](#)

XRD on sample Ui-Sa-04 Method A – 3 * hot water

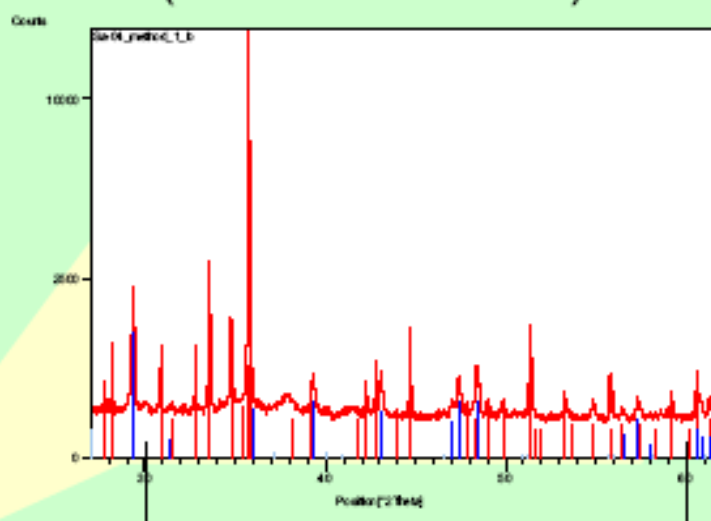


- Calcite: CaCO_3
- Moissanite: SiC
- Ferrite: Fe

[Takaisin sisällysluetteloon](#)

63

XRD on sample Ui-Sa-04 Method A – 3 * hot water (2θ 27 $\rightarrow$ 62)



[Takaisin sisällysluetteloon](#)

64

XRD - tulokset eri pesumenetelmille

- Ui-Sa-04 – Kalsiumkarbonaattia, myöskin pirssoniittia löytyy
 - A: CaCO_3 , crystal- H_2O , Coulsonite (FeV_2O_4) ("Perus" XRD-analyysi)
 - A: Pirssonite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), CaCO_3 ("Tarkka" XRD-analyysi)
 - B: CaCO_3 , SiC, Fe
 - C: CaCO_3 , Pirssonite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- R-Sa-02 - Pirssoniittia
 - A: Pirssonite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Na_2CO_3
 - B: Pirssonite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
 - C: Pirssonite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Pyrrhotite ($\text{Fe}^*0.95\text{S}^*1.05$)
- W-Sa-01 - Kalsiumkarbonaattia
 - A: CaCO_3 - 0.421
 - B: CaCO_3 - 0.809
 - C: CaCO_3 - 0.134

Hiilen määrä sulassa

Uimaharju, Sulan kokonais- ja karbonaattihiili sekä niiden erotus. Ränni 2 (vasen) ja ränni 5 (oikea).

Spout 2			
Time	Carbon, total (w-%)	Carbon, CO ₃ ²⁻ (w-%)	Carbon not CO ₃ (w-%)
14:20	7.26 %	7.21 %	0.05 %
14:24	7.37 %	7.33 %	<0.05%
14:27	7.42 %	7.38 %	<0.05%
15:55	7.42 %	7.39 %	<0.05%
15:58	7.48 %	7.45 %	<0.05%
17:30	7.31 %	7.27 %	<0.05%
17:31	7.36 %	7.32 %	<0.05%
19:38	6.64 %	6.61 %	<0.05%
19:40	7.18 %	7.15 %	<0.05%

Spout 5			
Time	Carbon, total (w-%)	Carbon, CO ₃ ²⁻ (w-%)	Carbon not CO ₃ (w-%)
14:30	6.87 %	6.81 %	0.06 %
16:02	7.51 %	7.45 %	0.06 %
16:05	7.54 %	7.51 %	<0.05%
17:33	7.32 %	7.27 %	0.05%
17:35	7.26 %	7.23 %	<0.05%
19:42	7.42 %	7.39 %	<0.05%

[Takaisin sisällysluetteloon](#)

67

Rauma, Total carbon and carbon in CO₃²⁻ for smelt from smelt spout 2 and 5; 7.5.2007

Spout 2			
Time	Carbon, total (w-%)	Carbon, CO ₃ ²⁻ (w-%)	Difference (w-%)
12:26	7.04 %	6.97 %	0.07 %
12:26	7.14 %	7.05 %	0.09 %
14:34	7.19 %	7.14 %	0.05 %
14:36	7.10 %	7.04 %	0.06 %
16:34	7.15 %	7.12 %	<0.05%
16:36	7.11 %	7.08 %	<0.05%
18:34	7.15 %	7.11 %	<0.05%
18:36	7.17 %	7.14 %	<0.05%

Spout 5			
Time	Carbon, total (w-%)	Carbon, CO ₃ ²⁻ (w-%)	Difference (w-%)
12:26	7.25 %	7.21 %	<0.05
12:26	7.01 %	6.96 %	0.05 %
14:30	7.15 %	7.10 %	0.05 %
14:32	7.10 %	7.06 %	<0.05%
16:30	6.97 %	6.94 %	<0.05%
16:32	7.18 %	7.14 %	<0.05%
18:30	7.04 %	7.01 %	<0.05%
18:32	7.09 %	7.06 %	<0.05%

Näyte	Reduktio %	S tot.reduktio %
R-Su-03-2-A	97.0	89.7
R-Su-04-2-A	96.8	89.7
R-Su-08-2-A	91.3	45.8
R-Su-09-2-A	96.0	94.3
R-Su-12-2-A	96.6	92.1
R-Su-13-2-A	95.7	86.4
R-Su-16-2-A	96.0	90.3
R-Su-17-2-A	95.1	86.9

Näyte	Reduktio %	S tot.reduktio %
R-Su-01-5-A	93.5	88.1
R-Su-02-5-A	93.2	81.6
R-Su-06-5-A	96.0	93.6
R-Su-07-5-A	95.6	85.6
R-Su-10-5-A	95.8	90.0
R-Su-11-5-A	96.3	95.4
R-Su-14-5-A	96.3	103.4
R-Su-15-5-A	96.2	97.4

[Takaisin sisällysluetteloon](#)

68

MB- Rauma viherlipeän reduktiot

VIHERLIPEÄ REDUKTIO KOEAJOA 7.5.07

Näyte klo	Reduktio %	S tot.reduktio %	Vetysulfidi g NaS ₂ /l
12:30	94.5	-	25.9
14:00	94.2	82.8	26.6
15:30	94.2	86.7	27.1
17:00	94.2	84.8	26.9
18:40	93.9	85.6	25.3

S tot. reduktio : S²⁻ / Tot S

Reduktio : S²⁻ / SO₄²⁻

Tot S= SO₄²⁻ peroksidihapetuksen jälkeen

SO₄²⁻ jonikromatografilla

[Takaisin sisällysluetteloon](#)

69

Skoghall,

Total carbon and carbon in CO₃²⁻ for smelt from
smelt spout 2 (left) and 5 (right); 22-25.5.2007

Spout 2				
Sample	Time	Carbon, total (w-%)	Carbon, CO ₃ ²⁻ (w-%)	Difference (w-%)
S-Su-03	14:13	6.93 %	6.74 %	0.19 %
S-Su-04	14:14	6.30 %	5.92 %	0.38 %
S-Su-09	18:03	7.28 %	7.13 %	0.15 %
S-Su-10	18:04	6.97 %	6.81 %	0.16 %
S-Su-13	11:12	7.16 %	6.90 %	0.26 %
S-Su-14	11:13	7.01 %	6.50 %	0.51 %
S-Su-17	13:21	6.93 %	6.76 %	0.17 %
S-Su-18	13:22	7.36 %	7.01 %	0.35 %
S-Su-1-24/5	8:00	7.47 %	6.85 %	0.62 %
S-Su-3-24/5	10:00	7.35 %	6.80 %	0.55 %
S-Su-5-24/5	12:00	7.45 %	7.33 %	0.12 %

Spout 5				
Sample	Time	Carbon, total (w-%)	Carbon, CO ₃ ²⁻ (w-%)	Difference (w-%)
S-Su-01	14:10	6.61 %	6.44 %	0.17 %
S-Su-02	14:11	7.59 %	7.31 %	0.28 %
S-Su-05	16:02	7.22 %	7.03 %	0.19 %
S-Su-06	16:03	6.14 %	6.02 %	0.12 %
S-Su-07	18:01	6.86 %	6.64 %	0.22 %
S-Su-08	18:02	7.17 %	6.90 %	0.27 %
S-Su-11	11:08	7.02 %	6.88 %	0.14 %
S-Su-12	11:09	7.12 %	6.59 %	0.53 %
S-Su-15	13:18	7.01 %	6.51 %	0.50 %
S-Su-16	13:19	7.06 %	6.79 %	0.27 %
S-Su-2-24/5	8:00	7.32 %	7.07 %	0.25 %
S-Su-4-24/5	10:00	7.43 %	7.05 %	0.38 %
S-Su-6-24/5	12:00	7.32 %	7.15 %	0.17 %

[Takaisin sisällysluetteloon](#)

70

Skoghall – sulanäytteiden reduktiot

	Datum analys	Red.grad	Sulfat rs. Na2S g/l	Na2S g/l
Su-03-A	24.7.2007	98.1	0.38	19.6
Su-04-A	25.7.2007	99.0	0.19	18.5
Su-09-A	25.7.2007	99.2	0.17	20.8
Su-10-A	25.7.2007	99.0	0.22	21.4
Su-13-A	25.7.2007	99.2	0.16	18.9
Su-14-A	25.7.2007	99.2	0.16	19.8
Su-17-A	25.7.2007	100.0		20.3
Su-18-A	25.7.2007	100.0		20.6
Su-24/5-1-A	26.7.2007	98.6	0.25	17.1
Su-24/5-3-A	26.7.2007	97.1	0.58	19.4
Su-24/5-5-A	25.7.2007	97.5	0.48	18.7

	Datum analys	Red.grad	Sulfat rs. Na2S g/l	Na2S g/l
Su-01-A	19.7.2007	98.2	0.07	3.7
Su-02-A	25.7.2007	97.0	0.61	19.4
Su-05-A	25.5.2007	99.3	0.15	20.9
Su-06-A	25.7.2007	98.8	0.23	19.0
Su-07-A	25.7.2007	98.9	0.15	13.3
Su-08-A	25.7.2007	99.0	0.21	21.2
Su-11-A	25.7.2007	98.6	0.25	17.1
Su-12-A	19.7.2007	100.0		1.8
Su-15-A	25.7.2007	98.7	0.25	18.4
Su-16-A	25.7.2007	98.5	0.29	18.6
Su-24/5-2-A	26.7.2007	97.9	0.39	17.9
Su-24/5-4-A	26.7.2007	97.4	0.52	19.2
Su-24/5-6-A	26.7.2007	100.0		20.2

[Takaisin sisällysluetteloon](#)

71

Viherlipeän reduktio - Skoghall

Datum	Tid	Red.grad %	*Jmf. Red grad
22.maj	14:26	98.4	*98,4
	16:20	97.2	*97,2
	18:10	98.7	*98,8
23.maj	11:24	97.9	
	13:26	98.2	
24.maj	8:00	97.5	
	10:00	97.6	
	12:00	96.5	

[Takaisin sisällysluetteloon](#)

72

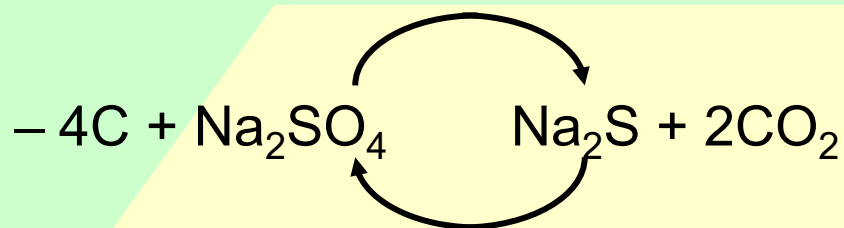
Sulanäytteet - johtopäätöksiä

- Orgaanista hiiltä löytyy pieni määrä sulassa
 - Uimaharju ja Rauma ~0.05%
 - Skoghall ~0.30%
 - vaihtelee 0.12% - 0.62%
- Suurin osa hiilestä karbonaattina (CO_3^{2-})
 - ~6-7% $\text{CO}_3\text{-C}$ kaikissa näytteissä
- Sulan reduktio
 - Rauma ~95% (vaihtelee 93 % - 97 %)
 - Skoghall~99% (vaihtelee 97 % - 100 %)
- Ei selviä korreelaatioita esim. reduktio vs sulan hiili.

Johtopäätökset ja yhteenveto

Sakan hiili

- Hiili löytyy sakassa koska
 - sitä tarvitaan sulassa sulfidin redusoimiseen



Viherlipesakan määrä, virtaus ja orgaaninen hiili - neljä kattilaa

	sakka		sakan hiili
	g ka/l	kg ka/h	C-org (% ka)
• Uimaharju	0.6	210	3 %
• Rauma	0.8	250	3 %
• Skoghall	2.1	340	40 %
• Wisaforest	1.0	420	2 %

Sakan hiili - johtopäätökset

- Sakan hiili vaihtelee poltosta riippuen
 - Hiili palaa kökkäreinä sulan pinnalla
 - Loppuhiili hienojakeista sulassa
 - Loppuunpoltto vaikeaa → löytyy sakassa
 - Orgaanista hiiltä löytyy
 - Sulassa 0.1 – 0.4%
 - Sakassa 2-50%
 - Hiiltä tarvitaan sulassa tietty määrä jotta reduktio pysyisi korkealla

[Takaisin sisällysluetteloon](#)

77

Johtopäätöksiä ...

- Sakan määrä viherlipeässä pieni
 - noin 1 g/l (pesutapa huomioitu)
 - pesuvaihe määrityksessä tehtävä tarkasti muuten voi aiheuttaa suuria heittoja tuloksiin
 - seurattava pH:ta tai Na:ta
 - Uimaharjulla
 - VL-sakkamäärä nousi hetkellisesti kun lipeävirtaus nostettiin
 - VL-sakan hiili pieneni kun lipeävirtaus pieneni
 - Sakka suotimelle tasaisempi laatu (aika viiveet!)
- Sakka suotimelle
 - Sakan pitoisuus filterille suuri
 - Vaihtelee prosessista johtuen
 - Selkeyttimen jälkeen 60-100 g/l
 - X-filteriltä vain ~10g/l
 - Pesutapa ei merkittävää vaikutusta määrän analyysissa

[Takaisin sisällysluetteloon](#)

78

... Johtopäätöksiä

- Sakan ja sulan hiili vaikea korreloida prosessiparametreihin
 - Sakan hiili $\leftarrow ? \rightarrow$ sulan reduktio $\leftarrow ? \rightarrow$ sulan hiili

Sulanäytteet - johtopäätöksiä

- Orgaanista hiiltä löytyy pieni määrä sulassa
 - Uimaharju ja Rauma ~0.05%
 - Skoghall ~0.30%
 - vaihtelee 0.12% - 0.62%
- Suurin osa hiilestä karbonaattina (CO_3^{2-})
 - ~6-7% $\text{CO}_3\text{-C}$ kaikissa näytteissä
- Sulan reduktio
 - Rauma ~95% (vaihtelee 93 % - 97 %)
 - Skoghall~99% (vaihtelee 97 % - 100 %)
- Ei selviä korreelaatioita esim. reduktio vs sulan hiili.

Projektin johtopäätökset

- Neljän kattilan vertailu antoi kolme samantapaista ja yhden erilaisen tuloksen
- Ainoastaan yksi ”selvä” korrelaatio ajoparametrien ja tuloksien välillä
- Sakan hiili erittäin pieni joten ei selvinnyt jos sakan hiilipitoisuus on kattilan ilmajaosta johtuva
- Pidempikestoinen selvitys tarpeellinen asian selvittämiseksi
 - Esimerkiksi
 - Kahdella kattilalla VL-sakan seuraaminen pidemmällä jaksolla jossa mukana muutoksia ajomallissa
 - Tehdas lähettää VL- tai VL-sakkanäytteitä jakson aikana Åboon
 - Ajoparametrien kerääminen ajanjaksolta
 - Åbo analysoi sakan karbonaatin ja hiilen

[Takaisin sisällysluetteloon](#)

81

Kuvat ja taulukot – kooste
(korjattu 21.9.2007)
1 / 9

**Viherlipeäsakan hiilipitoisuuden riippuvuus soodakattilan ajo-
olosuhteista.**

Mikael Forssén

Tekninen raportti

Kuvat ja taulukot - kooste

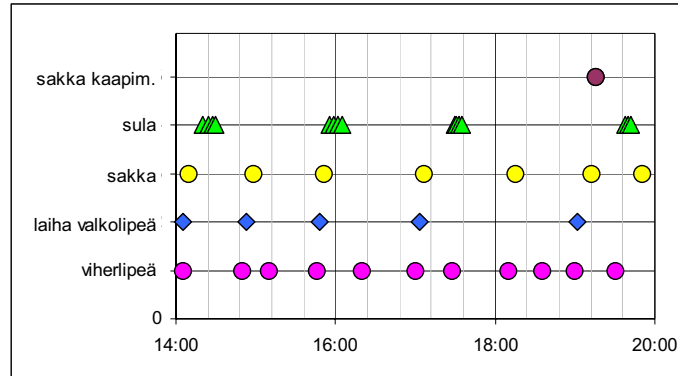
Rauma, 20.9.2007

Kuvat ja taulukot – kooste

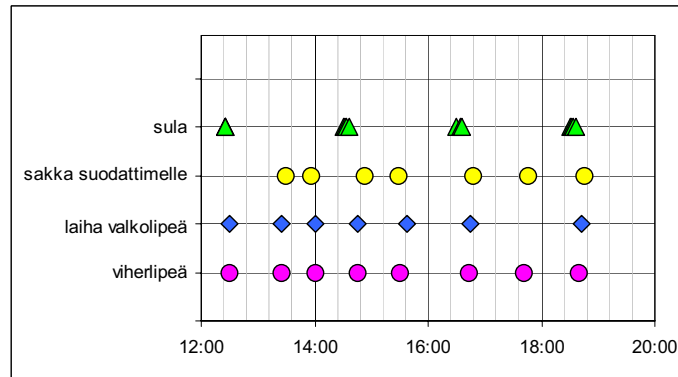
(korjattu 21.9.2007)

2 /9

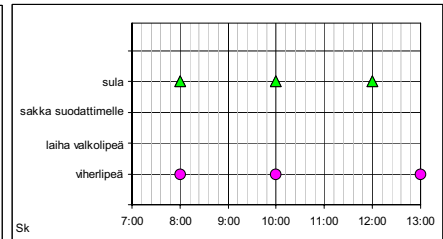
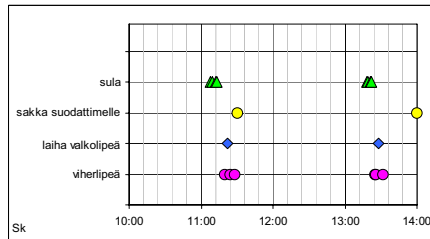
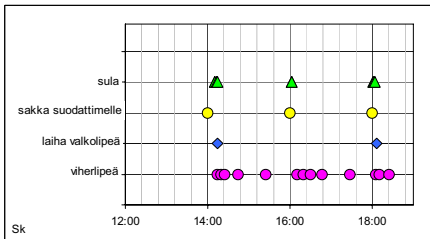
Uimaharju - 24.4.2007



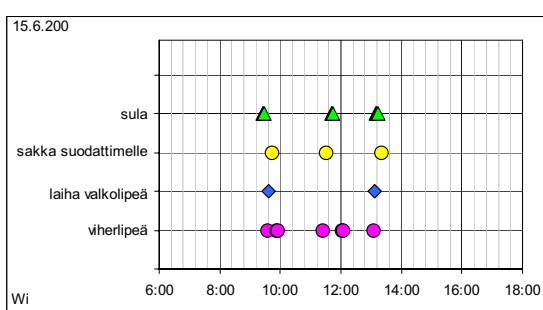
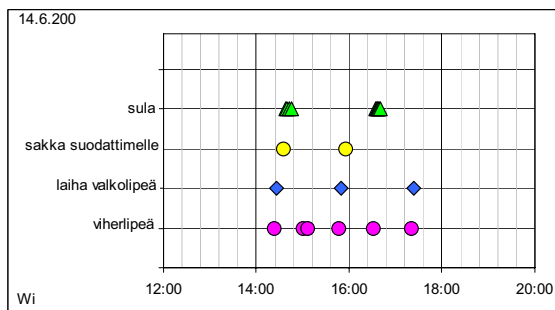
Rauma – 7.5.2007



Skoghall – 22-24.5.2007



Wisaforest – 14-15.6.2007

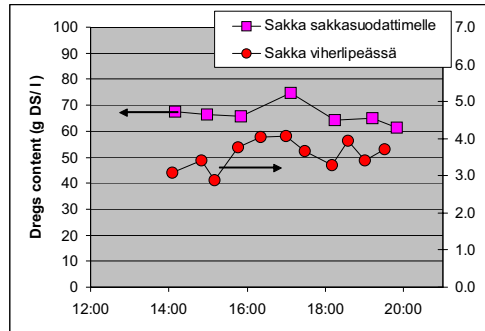


Kuvat ja taulukot – kooste

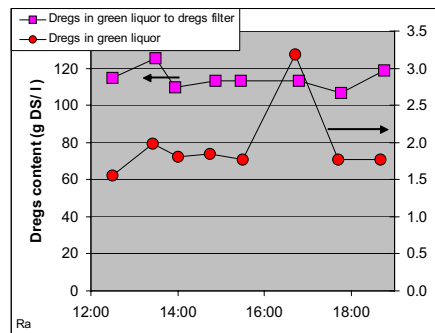
(korjattu 21.9.2007)

3 / 9

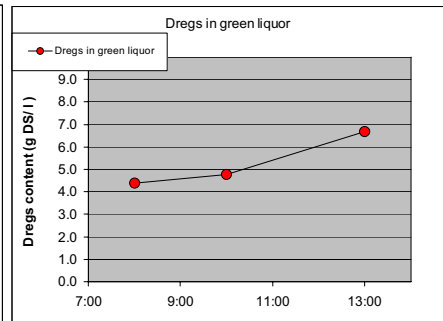
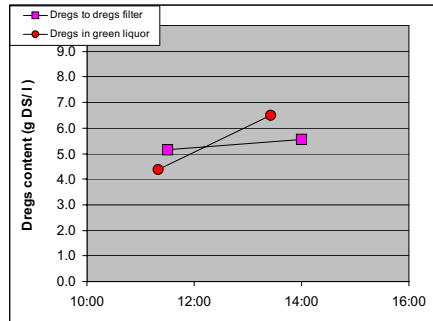
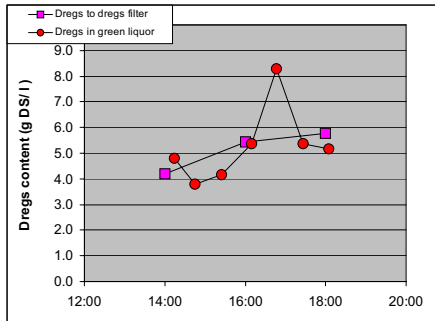
Uimaharju - 24.4.2007



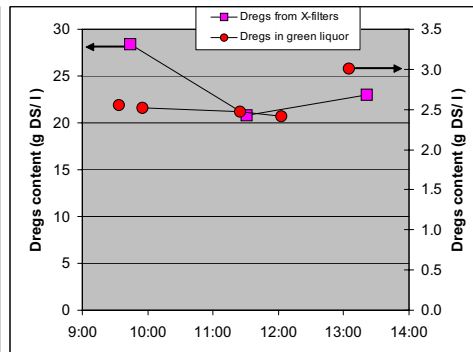
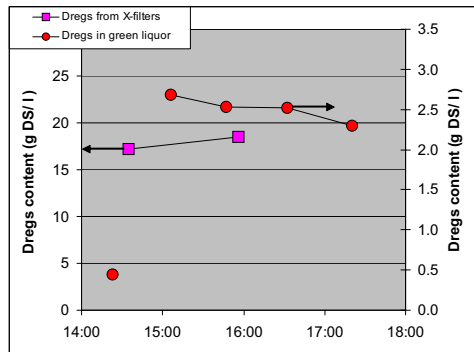
Rauma – 7.5.2007



Skoghall – 22-24.5.2007



Wisaforest – 14-15.6.2007



Kuvat ja taulukot – kooste

(korjattu 21.9.2007)

4 /9

ViL=Viherlipeä,

Uimaharju - 24.4.2007

Aika	Näyte	Sakka viherlipeässä			
		virtaus l/s	sakan määrä g ka / l	sakan virtaus g ka / s	kg ka / h
14:05	ViL-01	98.74	3.10	305.6	1 100
14:50	ViL-02	110.25	3.40	375.3	1 351
15:10	ViL-03	118.91	2.88	342.0	1 231
15:46	ViL-04	101.42	3.76	381.3	1 373
16:20	ViL-05	89.95	4.04	363.2	1 308
17:00	ViL-06	95.57	4.08	390.0	1 404
17:28	ViL-07	99.64	3.67	365.5	1 316
18:10	ViL-08	83.62	3.27	273.7	985
18:35	ViL-09	143.06	3.94	563.9	2 030
19:00	ViL-10	117.86	3.42	403.4	1 452
19:30	ViL-11	71.55	3.71	265.1	954

Rauma – 7.5.2007

Time	Sample	GL flow l/s	Dregs in green liquor amount			Dregs carbon content % of DS	Flow of carbon in green liquor	
			of dregs g DS / l	dregs flow g DS / s	kg DS / h		g/s	kg/h
12:30	R-ViL-01	88.20	1.6	137.1	493	8.37	11.5	41
13:25	R-ViL-02	80.66	2.0	159.5	574	8.16	13.0	47
14:00	R-ViL-03	83.81	1.8	151.1	544	7.76	11.7	42
14:45	R-ViL-04	83.28	1.9	154.1	555	7.53	11.6	42
15:30	R-ViL-05	95.94	1.8	170.3	613	8.84	15.1	54
16:43	R-ViL-06	87.40	3.2	278.2	1 002	8.19	22.8	82
17:42	R-ViL-07	93.05	1.8	164.7	593	7.57	12.5	45
18:40	R-ViL-08	92.80	1.8	163.9	590	7.20	11.8	42

Skoghall – 22-24.5.2007

Time	Sample	GL flow l/s	Dregs in green liquor amount			Dregs carbon content % of DS	Flow of carbon in green liquor	
			of dregs g DS / l	dregs flow g DS / s	kg DS / h		g/s	kg/h
14:15	S-ViL-01	43.6	4.8	208	751	22.6	47	169
14:45	S-ViL-02	44.6	3.8	170	612	21.9	37	134
15:25	S-ViL-03	44.5	4.2	186	670	22.0	41	147
16:10	S-ViL-04	47.9	5.4	258	929	21.7	56	201
16:47	S-ViL-05	46.0	8.3	380	1 369	21.4	81	293
17:27	S-ViL-06	46.8	5.4	251	903	22.5	56	203
18:05	S-ViL-07	45.9	5.2	238	855	22.9	54	196
11:20	S-ViL-08-23/5	41.3	4.4	181	653	22.8	41	149
13:25	S-ViL-09-23/5	45.1	6.5	292	1 052	23.6	69	248
8:00	S-ViL-24/5-01	40.5	4.4	177	639	25.2	45	161
10:00	S-ViL-24/5-02	44.2	4.8	211	758	23.0	48	174
13:00	S-ViL-24/5-03	41.8	6.7	279	1 005	28.0	78	282

Wisaforest – 14-15.6.2007

Time	Sample	GL flow l/s	Dregs in green liquor amount			Dregs carbon content % of DS	Flow of carbon in green liquor	
			of dregs g DS / l	dregs flow g DS / s	kg DS / h		g/s	kg/h
14:23	W-ViL-01	97.30	0.4					
15:00	W-ViL-02	104.30						
15:06	W-ViL-03	108.80	2.7	292	1 053	7.6	22	80
15:47	W-ViL-04	121.80	2.5	308	1 108	7.7	24	86
16:32	W-ViL-05	113.20	2.5	286	1 029	7.6	22	78
17:20	W-ViL-06	117.30	2.3	269	970	7.7	21	74
9:34	W-ViL-07	115.50	2.6	295	1 063	7.6	22	80
9:53	W-ViL-08	120.20						
9:55	W-ViL-09	119.30	2.5	300	1 080	7.3	22	79
11:25	W-ViL-10	105.30	2.5	260	936	7.5	19	70
12:03	W-ViL-11	115.40	2.4	279	1 005	7.6	21	76
12:04	W-ViL-12	116.00						
13:05	W-ViL-13	111.20	3.0	334	1 203	7.3	25	88

Kuvat ja taulukot – kooste

(korjattu 21.9.2007)

5 /9

Sa = Sakka, ViSa = Viherlipeäsakka

Uimaharju - 24.4.2007

Aika	Näyte	virtaus l/s	Sakka sakkasuodattimelle			Hiili* pitoisuus % ka:sta	Hiili määrä suodattimelle	
			sakan määrä g ka / l	sakan virtaus g ka / s	kg ka /h		g/s	kg/h
14:10	Sa-01	1.61	67.5	108.6	391	8.42	9.1	33
14:58	Sa-02	1.63	66.4	108.0	389	8.43	9.1	33
15:51	Sa-04	1.62	65.7	106.5	383	7.73	8.2	30
17:06	Sa-06	1.63	74.9	122.0	439	7.87	9.6	35
18:15	Sa-08	1.60	64.3	103.0	371	7.76	8.0	29
19:12	Sa-10	1.61	64.9	104.6	377	7.68	8.0	29
19:50	Sa-11	1.61	61.5	99.1	357	7.67	7.6	27

*GTK.Kuopio

Rauma – 7.5.2007

Time	Sample	Dregs in green liquor to dregs filter amount				Filter dregs carbon content % of DS	Flow of carbon to dregs filter	
		GL flow l/s	of dregs g DS / l	dregs flow g DS / s	kg DS /h		g/s	kg/h
12:30	R-Sa-01	1.84	114.9	211.3	761	8.64	18.3	66
13:30	R-Sa-02	1.85	125.6	232.7	838	8.34	19.4	70
13:57	R-Sa-03	1.84	109.4	201.0	724	8.65	17.4	63
14:53	R-Sa-04	1.82	113.2	206.3	743	8.50	17.5	63
15:28	R-Sa-05	1.87	113.4	211.6	762	8.25	17.5	63
16:48	R-Sa-06	2.74	113.4	310.9	1 119	8.47	26.3	95
17:46	R-Sa-07	1.83	106.9	195.9	705	8.53	16.7	60
18:46	R-Sa-08	1.83	119.0	217.7	784	8.68	18.9	68

Skoghall – 22-24.5.2007

Time	Sample	Dregs to dregs filter amount				Dregs carbon content % of DS	Flow of carbon in dregs to dr.filter	
		GL flow l/s	of dregs g DS / l	dregs flow g DS / s	kg DS /h		g/s	kg/h
14:00	S-ViSa-01	44.8	4.2	187	674	20.9	39	141
16:00	S-ViSa-02	46.7	5.4	254	915	21.6	55	198
18:00	S-ViSa-03	46.0	5.8	266	958	20.7	55	198
11:30	S-ViSa-04-23/5	41.7	5.2	215	774	22.2	48	172
14:00	S-ViSa-05-23/5	43.1	5.6	240	864	23.8	57	206

Wisaforest – 14-15.6.2007

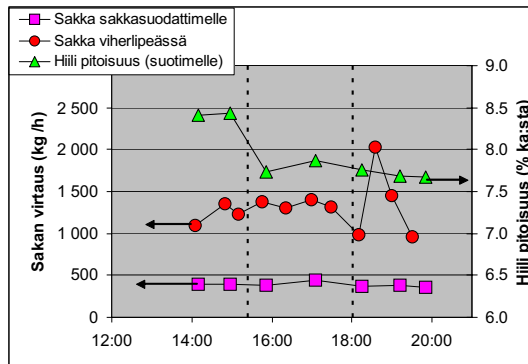
Time	Sample	Dregs from X-filters amount				Dregs carbon content % of DS	Flow of carbon in dregs from X-filter	
		Flow from X-filters l/s	of dregs g DS / l	dregs flow g DS / s	kg DS /h		g/s	kg/h
14:35	W-Sa-01	7.89	17.2	136	489	7.6	10	37
15:56	W-Sa-02	8.00	18.5	148	532	7.7	11	41
9:44	W-Sa-03	8.08	28.4	230	827	7.8	18	64
11:31	W-Sa-04	8.00	20.8	166	599	7.6	13	46
13:21	W-Sa-05	8.00	23.0	184	662	7.5	14	50

Kuvat ja taulukot – kooste

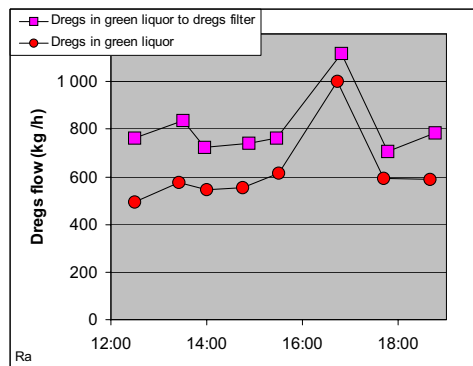
(korjattu 21.9.2007)

6 / 9

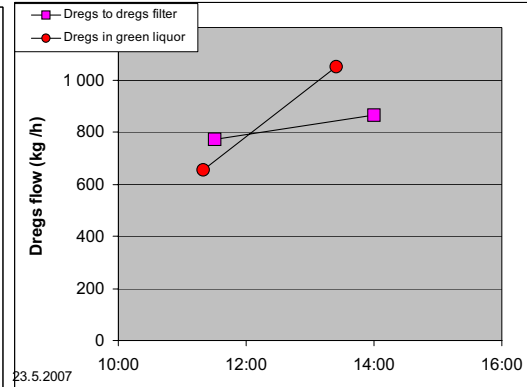
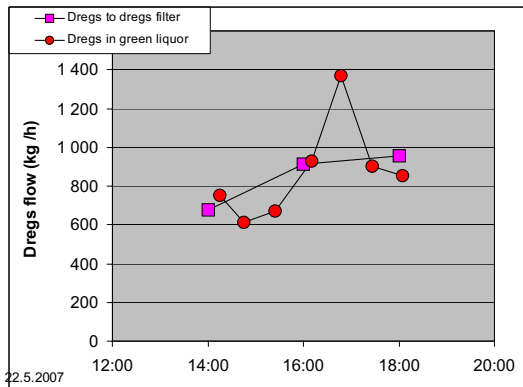
Uimaharju - 24.4.2007



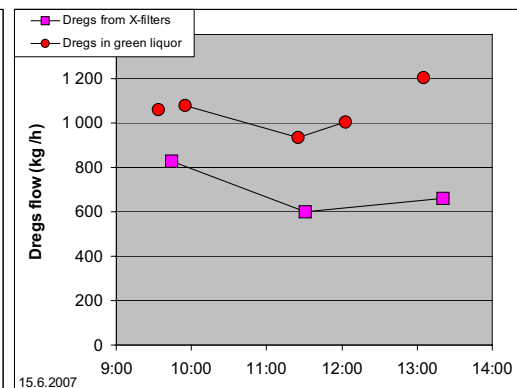
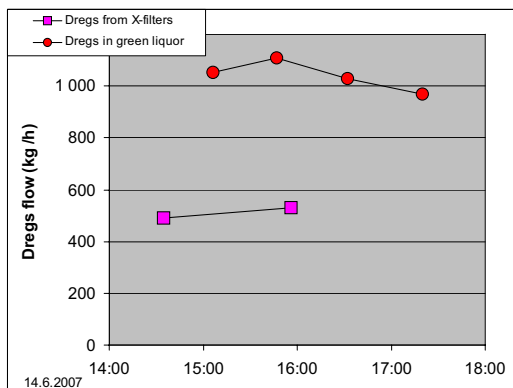
Rauma – 7.5.2007



Skoghall – 22-24.5.2007



Wisaforest – 14-15.6.2007

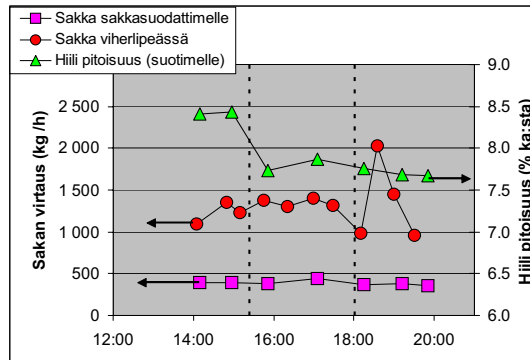


Kuvat ja taulukot – kooste

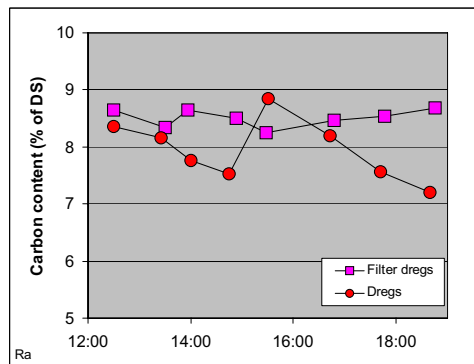
(korjattu 21.9.2007)

7 / 9

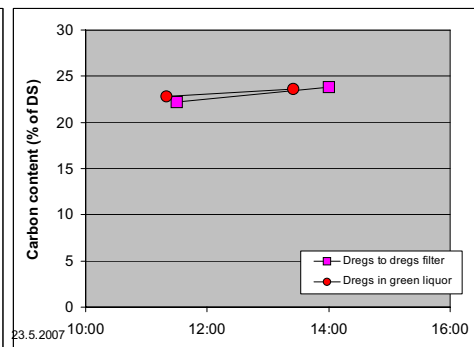
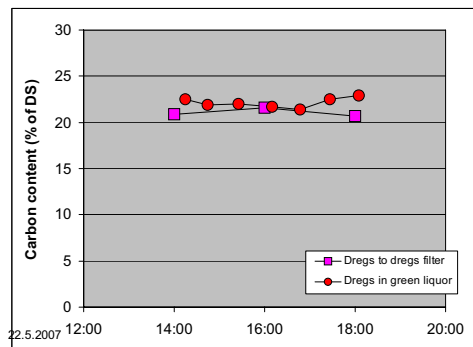
Uimaharju - 24.4.2007



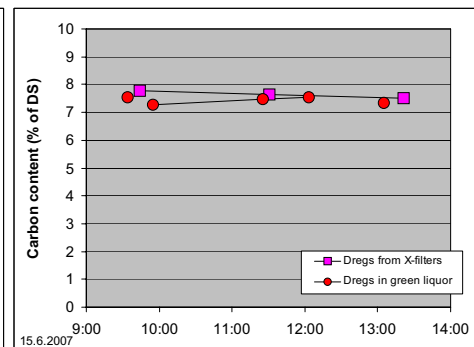
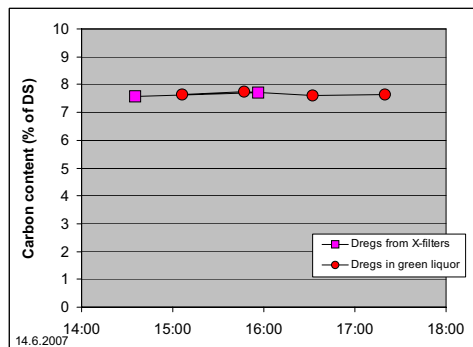
Rauma – 7.5.2007



Skoghall – 22-24.5.2007



Wisaforest – 14-15.6.2007

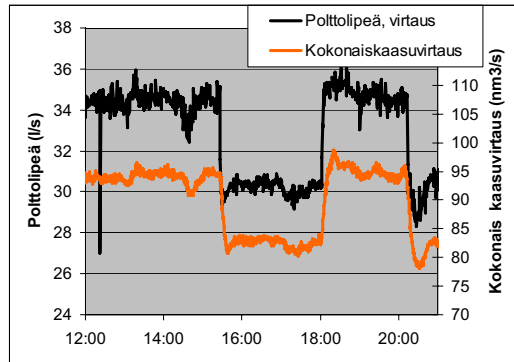


Kuvat ja taulukot – kooste

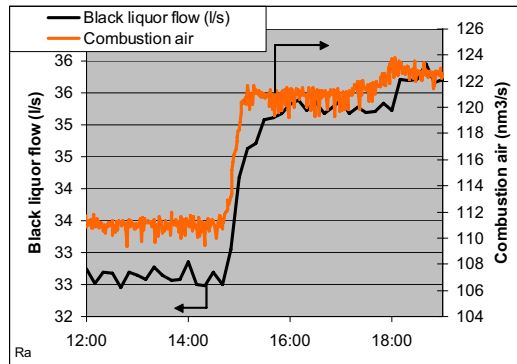
(korjattu 21.9.2007)

8 / 9

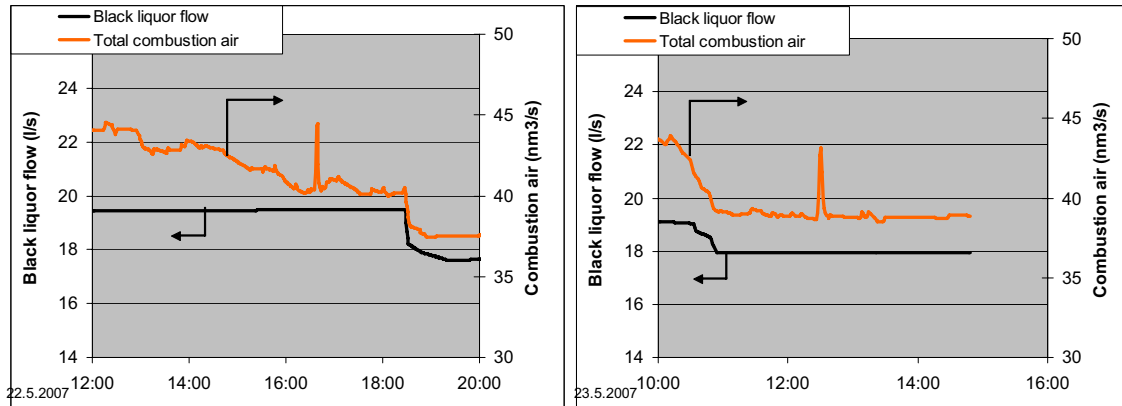
Uimaharju - 24.4.2007



Rauma – 7.5.2007



Skoghall – 22-24.5.2007



Wisaforest – 14-15.6.2007

Wisaforest Puuttuu

Kuvat ja taulukot – kooste

(korjattu 21.9.2007)

9 / 9

Uimaharju - 24.4.2007

Spout 2			
Time	Carbon, total (w-%)	Carbon, CO ₃ ²⁻ (w-%)	Carbon not CO ₃ (w-%)
14:20	7.26 %	7.21 %	0.05 %
14:24	7.37 %	7.33 %	<0.05%
14:27	7.42 %	7.38 %	<0.05%
15:55	7.42 %	7.39 %	<0.05%
15:59	7.48 %	7.45 %	<0.05%
17:30	7.31 %	7.27 %	<0.05%
17:31	7.36 %	7.32 %	<0.05%
19:38	6.64 %	6.61 %	<0.05%
19:40	7.18 %	7.15 %	<0.05%

Spout 5			
Time	Carbon, total (w-%)	Carbon, CO ₃ ²⁻ (w-%)	Carbon not CO ₃ (w-%)
14:30	6.87 %	6.81 %	0.06 %
16:02	7.51 %	7.45 %	0.06 %
16:05	7.54 %	7.51 %	<0.05%
17:33	7.32 %	7.27 %	0.05 %
17:35	7.26 %	7.23 %	<0.05%
19:42	7.42 %	7.39 %	<0.05%

Rauma – 7.5.2007

Spout 2			
Time	Carbon, total (w-%)	Carbon, CO ₃ ²⁻ (w-%)	Difference (w-%)
12:26	7.04 %	6.97 %	0.07 %
12:26	7.14 %	7.05 %	0.09 %
14:34	7.19 %	7.14 %	0.05 %
14:36	7.10 %	7.04 %	0.06 %
16:34	7.15 %	7.12 %	<0.05%
16:36	7.11 %	7.08 %	<0.05%
18:34	7.15 %	7.11 %	<0.05%
18:36	7.17 %	7.14 %	<0.05%

Spout 5			
Time	Carbon, total (w-%)	Carbon, CO ₃ ²⁻ (w-%)	Difference (w-%)
12:26	7.25 %	7.21 %	<0.05
12:26	7.01 %	6.96 %	0.05 %
14:30	7.15 %	7.10 %	0.05 %
14:32	7.10 %	7.06 %	<0.05%
16:30	6.97 %	6.94 %	<0.05%
16:32	7.18 %	7.14 %	<0.05%
18:30	7.04 %	7.01 %	<0.05%
18:32	7.09 %	7.06 %	<0.05%

Skoghall – 22-24.5.2007

Spout 2 (Sk.)			
Time	Carbon, total (w-%)	Carbon, CO ₃ ²⁻ (w-%)	Difference (w-%)
14:13	6.93 %	6.74 %	0.19 %
14:14	6.30 %	5.92 %	0.38 %
18:03	7.28 %	7.13 %	0.15 %
18:04	6.97 %	6.81 %	0.16 %
11:12	7.16 %	6.90 %	0.26 %
11:13	7.01 %	6.50 %	0.51 %
13:21	6.93 %	6.76 %	0.17 %
13:22	7.36 %	7.01 %	0.35 %
8:00	7.47 %	6.85 %	0.62 %
10:00	7.35 %	6.80 %	0.55 %
12:00	7.45 %	7.33 %	0.12 %

Spout 5 (Sk.)			
Time	Carbon, total (w-%)	Carbon, CO ₃ ²⁻ (w-%)	Difference (w-%)
14:10	6.61 %	6.44 %	0.17 %
14:11	7.59 %	7.31 %	0.28 %
16:02	7.22 %	7.03 %	0.19 %
16:03	6.14 %	6.02 %	0.12 %
18:01	6.86 %	6.64 %	0.22 %
18:02	7.17 %	6.90 %	0.27 %
11:08	7.02 %	6.88 %	0.14 %
11:09	7.12 %	6.59 %	0.53 %
13:18	7.01 %	6.51 %	0.50 %
13:19	7.06 %	6.79 %	0.27 %
8:00	7.32 %	7.07 %	0.25 %
10:00	7.43 %	7.05 %	0.38 %
12:00	7.32 %	7.15 %	0.17 %

Wisaforest – 14-15.6.2007

Smelt spouts				
Time	Spout	Carbon, total (w-%)	Carbon, CO ₃ ²⁻ (w-%)	Difference (w-%)
14:38	3	6.94	6.90	<0.05
14:40	3	6.85	6.81	<0.05
14:43	5	6.82	6.77	0.05
14:45	5	6.89	6.85	<0.05
16:35	1	6.75	6.70	0.05
16:36	3	6.86	6.82	<0.05
16:37	5	6.95	6.90	0.05
16:38	7	6.73	6.70	<0.05
16:39	3	6.86	6.82	<0.05
16:40	5	7.05	7.01	<0.05
9:25	1	6.77	6.73	<0.05
9:26	3	6.74	6.70	<0.05
9:27	5	6.88	6.84	<0.05
9:28	7	6.88	6.83	0.05
11:41	1	6.78	6.73	0.05
11:42	3	6.83	6.80	<0.05
11:43	5	6.91	6.88	<0.05
11:44	7	7.07	7.04	<0.05
13:10	1	6.72	6.69	<0.05
13:11	3	6.80	6.76	<0.05
13:12	5	6.80	6.77	<0.05
13:13	7	6.90	6.87	<0.05

**Viherlipeäsakan hiilipitoisuuden riippuvuus soodakattilan ajo-
olosuhteista.**

Mikael Forssén

Tekninen raportti

SEM kooste

Rauma, 20.9.2007

SEM-kooste

2 / 6

SEM näytteet
R-Sa-03
R-Sa-06
Sa-04-Fi
Sa-10-Fi
W-Sa-04-Fi
W-Sa-02-Fi

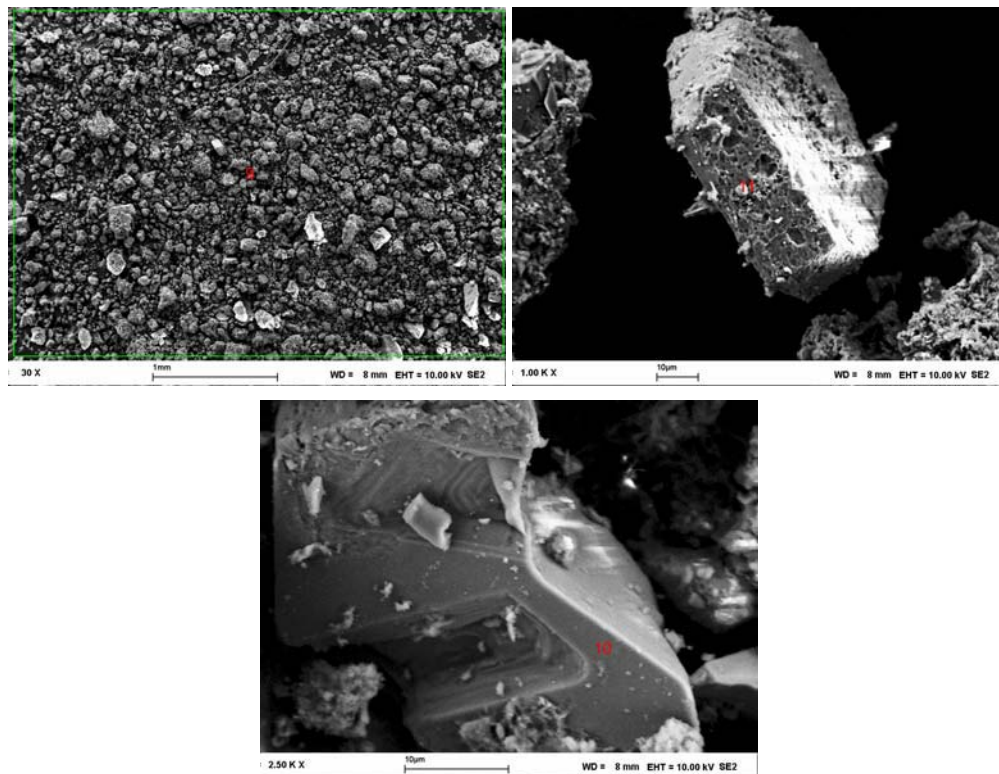
ELEMENT Wt%

	Ca	Na	S	Mg	K	Si	Al
R-Sa-03_30xarea09	9.1	23.1	9.4	3.3	3.3	1.6	0.5
R-Sa-03_01kx_spot11	26.2	22.6					
R-Sa-03_02,5kx_spot10	53.5	6.8	3.1	1.2	1.7	0.4	1.4
R-Sa-06_30x_spot12	7.8	27.3	10.0	3.4	3.6	1.6	0.5
R-Sa-06_01kx_spot13	25.8	20.2					
R-Sa-06_01kx_spot14		21.6	12.9	1.9	13.0	1.2	5.1
R-Sa-06_01kx_spot16	32.2	18.4	0.7	0.4	0.2	0.2	0.2
R-Sa-06_2.5kx_spot15	80.0	18.9	0.4		0.4	0.1	0.3
Sa-04-Fi_30x_area01	12.9	16.8	9.3	4.9	3.9	1.0	0.4
Sa-04-Fi_5kx_spot02	30.7	2.0	0.7	0.5	0.3		0.1
Sa-04-Fi_5kx_spot03	2.1	6.7	8.0	14.9	1.9	2.3	0.6
Sa-10-Fi_30x_area04	11.5	18.1	9.3	5.2	4.1	1.1	0.3
Sa-10-Fi_2.5kx_spot05	22.1	8.7	2.5	7.2		1.1	
Sa-10-Fi_2.5kx_spot06	35.6	2.9	1.7	0.7	2.5	0.2	0.9
Sa-10-Fi_5kx_spot07	43.7	0.9					
Sa-10-Fi_5kx_spot08	1.3	11.3	8.7	7.9	3.5	1.4	0.4
W-Sa-04-Fi_30xarea25	13.2	10.4	7.8	9.0	2.0	2.5	1.4
W-Sa-04-Fi_5kx_spot26	43.5	1.5	0.6	0.6		0.2	0.2
W-Sa-04-Fi_5kx_spot27	24.9	3.2	3.2	8.2	0.8	2.3	1.0
W-Sa-04-Fi_7.5kx_spot28	36.2			1.6			
W-Sa-04-Fi_7.5kx_spot29	3.1	4.8	10.2	17.4	1.9	5.9	3.5
W-Sa-02-Fi_30x_area17	13.8	7.9	6.7	10.4	1.8	2.9	1.7
W-Sa-02-Fi_5kx_spot18	45.4	3.3	1.3	3.8	0.7	0.9	0.6
W-Sa-02-Fi_5kx_spot22	64.4	0.7					
W-Sa-02-Fi_5kx_spot23	40.8	1.4		1.7			
W-Sa-02-Fi_5kx_spot24	36.2	0.7					

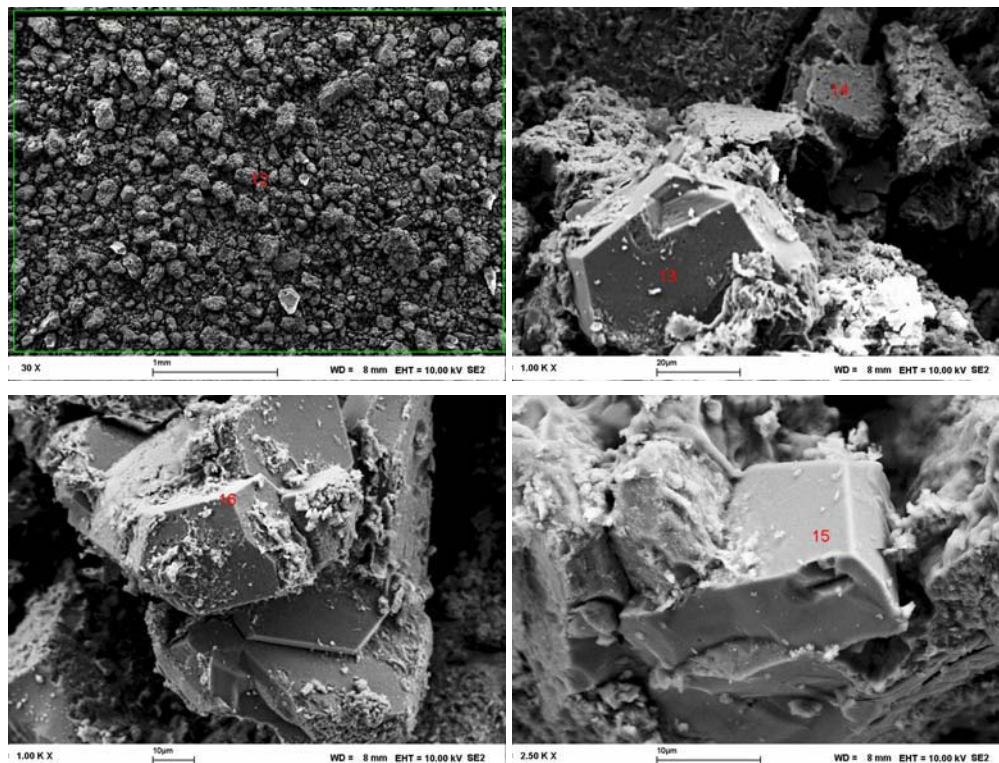
....ELEMENT Wt%

	Mn	Fe	Zn	Fe	Cl	O
R-Sa-03_30xarea09	3.1					46.7
R-Sa-03_01kx_spot11						51.1
R-Sa-03_02,5kx_spot10						31.9
R-Sa-06_30x_spot12						45.9
R-Sa-06_01kx_spot13						54.0
R-Sa-06_01kx_spot14						44.4
R-Sa-06_01kx_spot16						47.7
R-Sa-06_2.5kx_spot15						
Sa-04-Fi_30x_area01	6.5				0.4	43.9
Sa-04-Fi_5kx_spot02						65.7
Sa-04-Fi_5kx_spot03	12.3					51.2
Sa-10-Fi_30x_area04	5.8					44.7
Sa-10-Fi_2.5kx_spot05						58.4
Sa-10-Fi_2.5kx_spot06	44.8					10.8
Sa-10-Fi_5kx_spot07						55.4
Sa-10-Fi_5kx_spot08	25.9					39.8
W-Sa-04-Fi_30xarea25	3.8	3.6				46.3
W-Sa-04-Fi_5kx_spot26	1.5					52.0
W-Sa-04-Fi_5kx_spot27	2.9			3.2		50.4
W-Sa-04-Fi_7.5kx_spot28			4.2			58.0
W-Sa-04-Fi_7.5kx_spot29	9.5	10.3				33.5
W-Sa-02-Fi_30x_area17	4.2	3.2				47.2
W-Sa-02-Fi_5kx_spot18	1.3					42.8
W-Sa-02-Fi_5kx_spot22						34.9
W-Sa-02-Fi_5kx_spot23						56.1
W-Sa-02-Fi_5kx_spot24						63.1

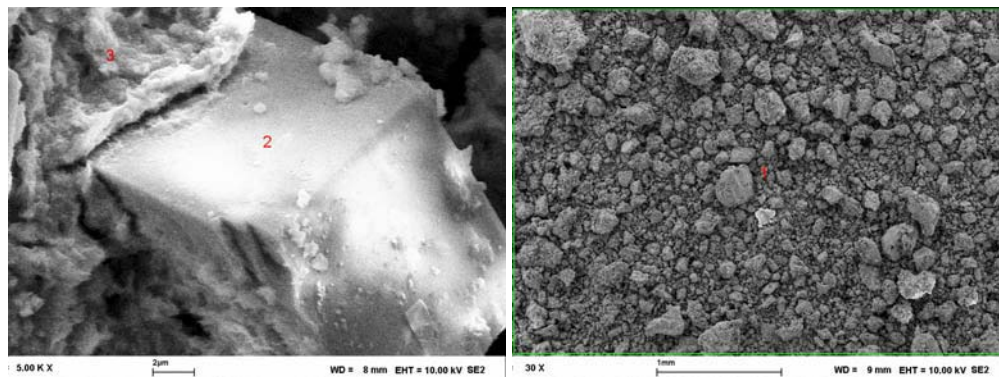
R-Sa-03



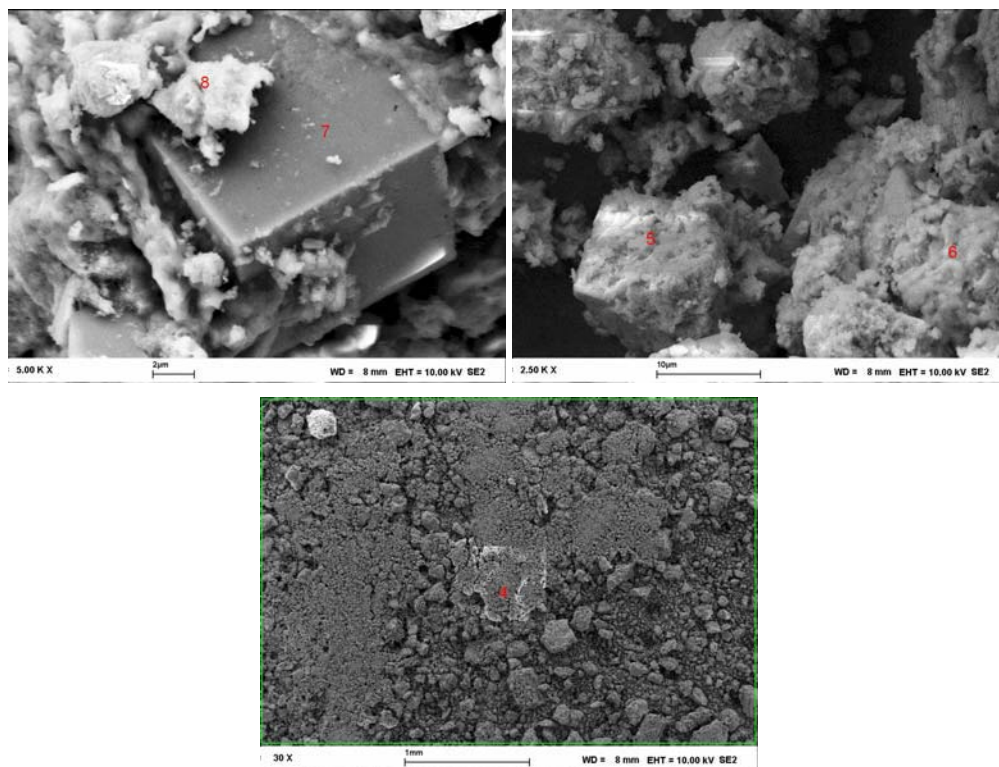
R-Sa-06



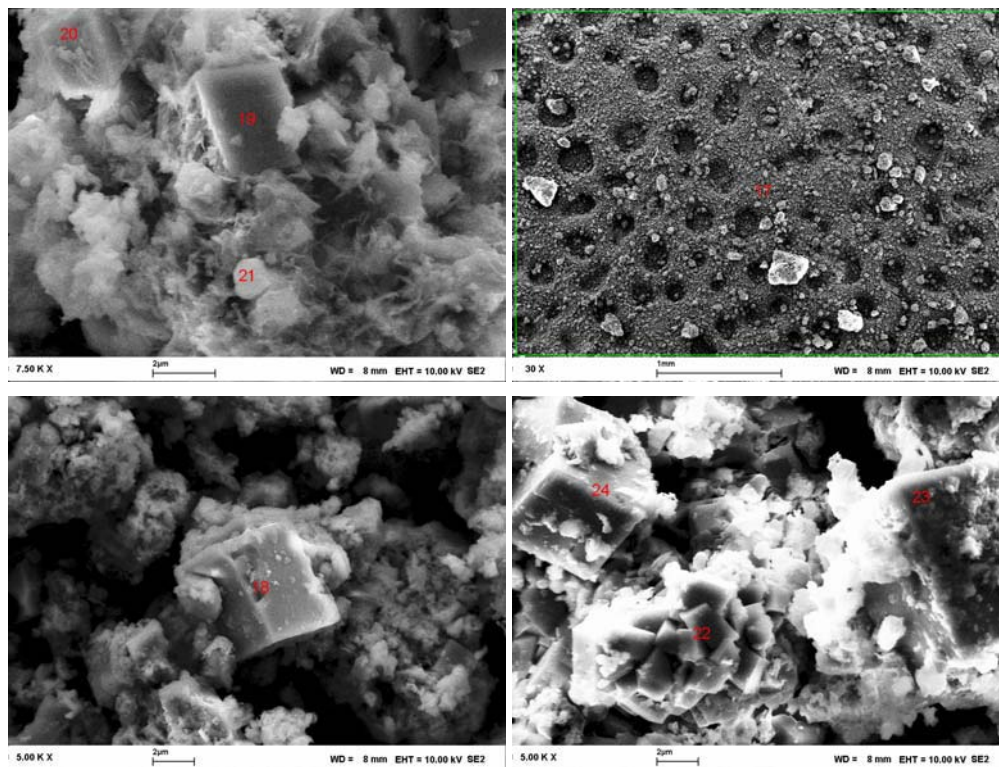
Sa-04



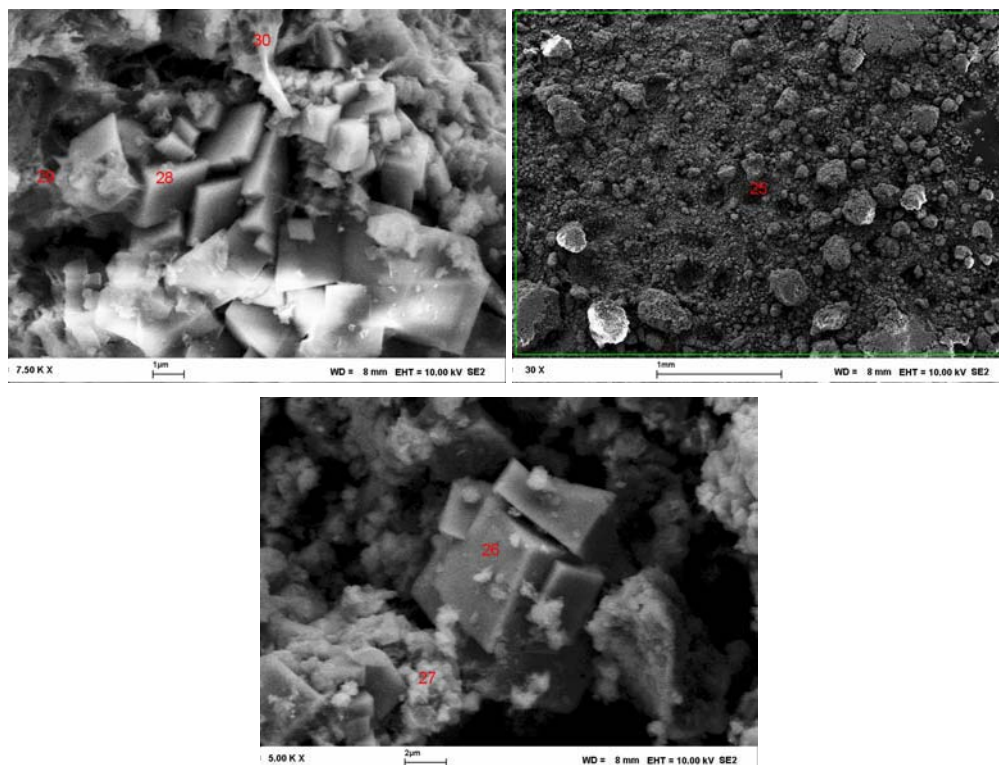
Sa-10



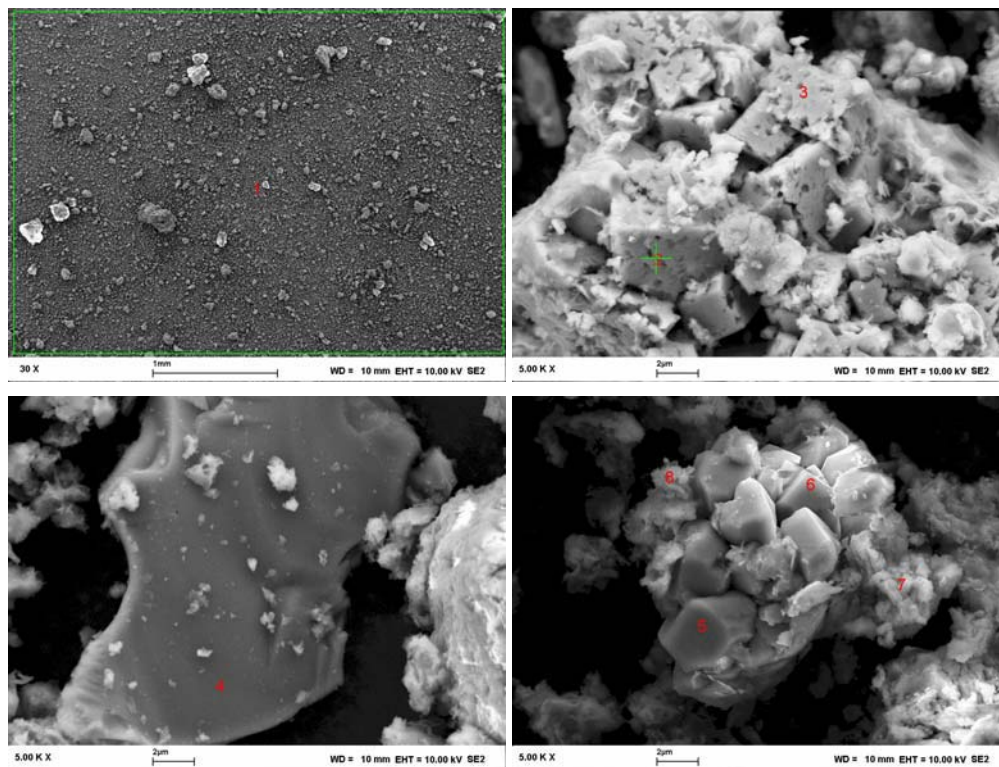
W-Sa-02



W-Sa-04



W-ViL-03-Fi



**Viherlipeäsakan hiilipitoisuuden riippuvuus soodakattilan
ajo-olosuhteista.**

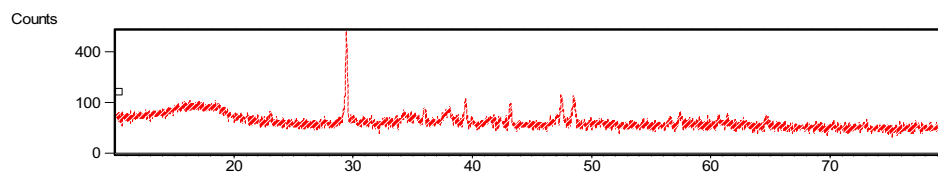
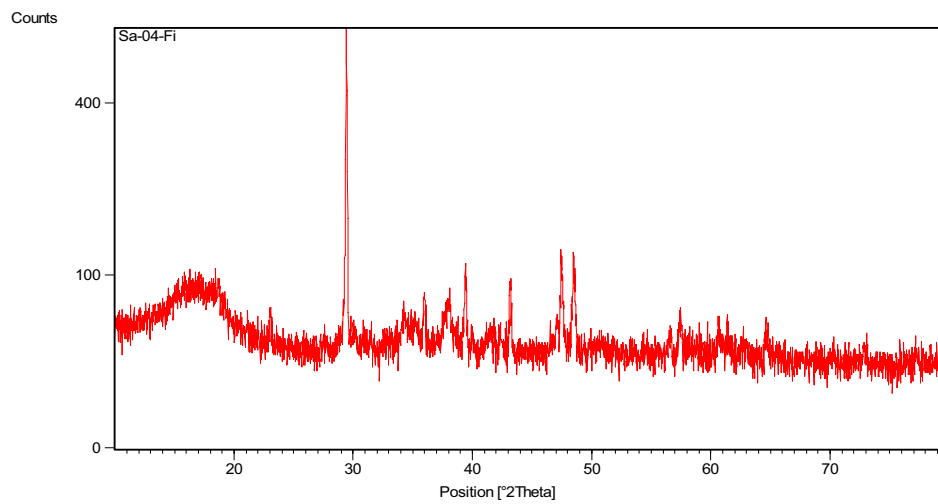
Mikael Forssén

Tekninen raportti

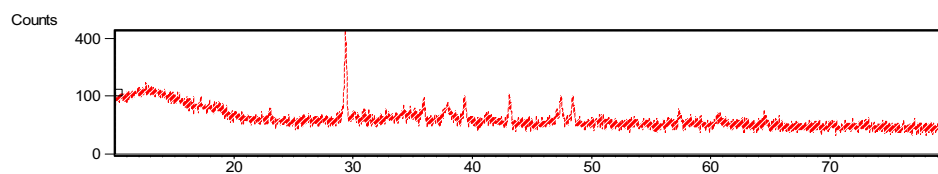
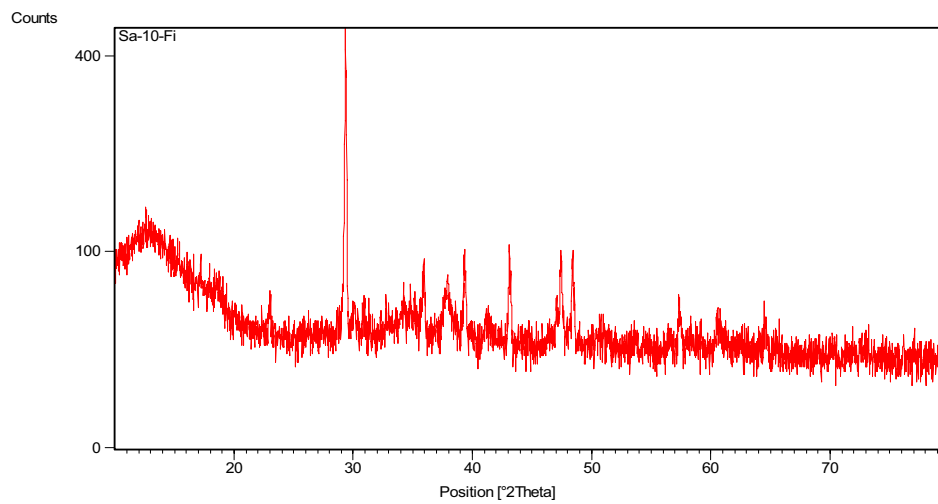
XRD-kuvat

Rauma, 20.9.2007

Uimaharju – Sa-04

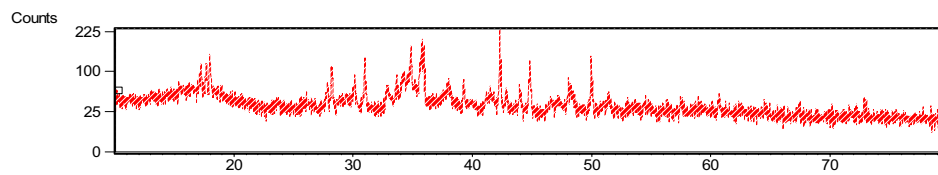
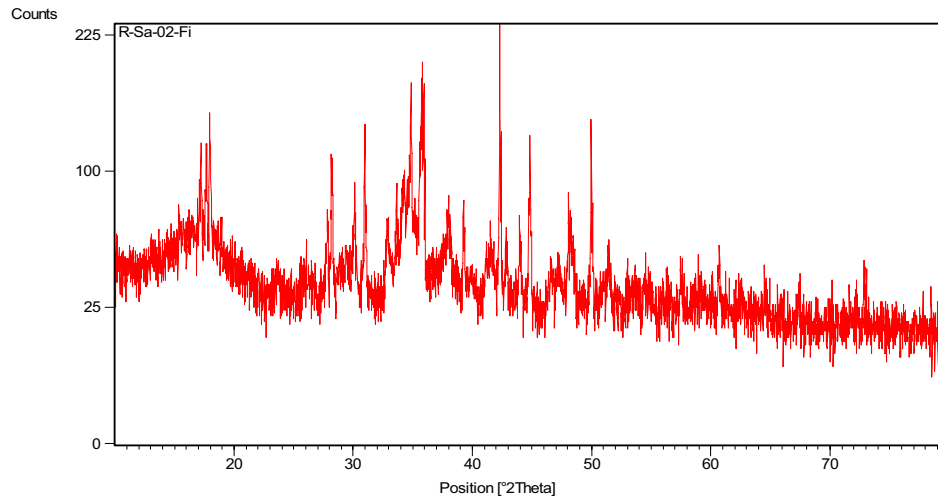


Uimaharju – Sa-10

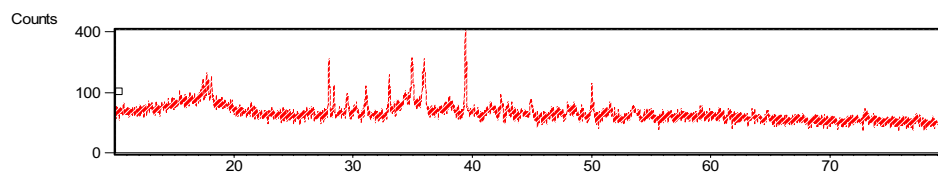
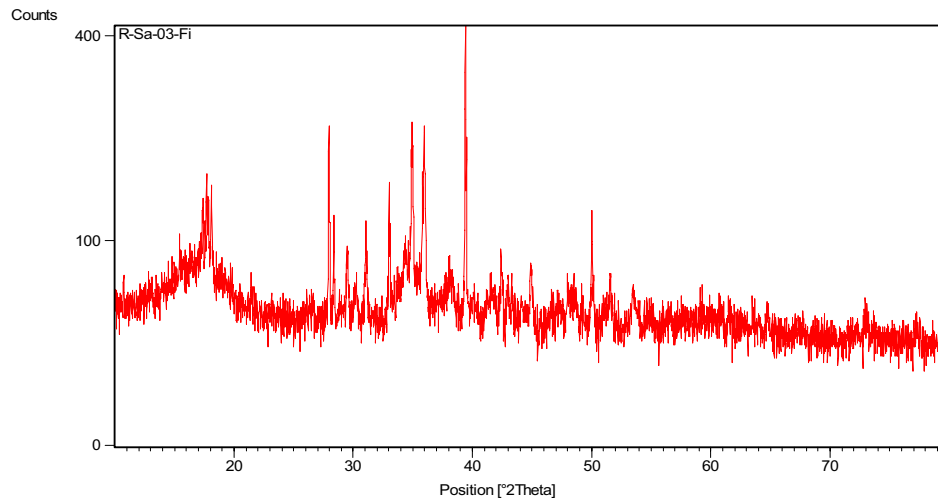


XRD kuvat
3 / 5

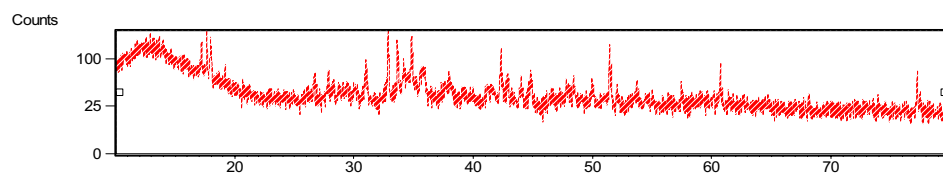
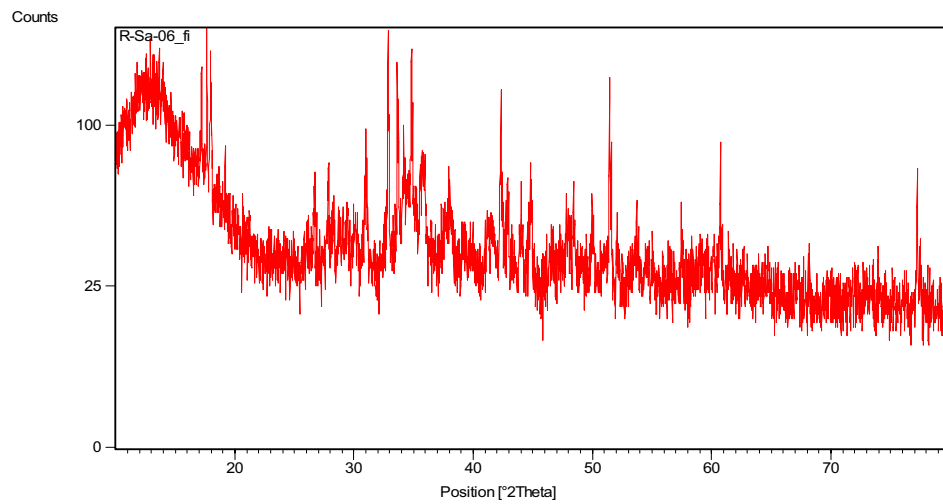
Rauma R-Sa-02



Rauma R-Sa-03

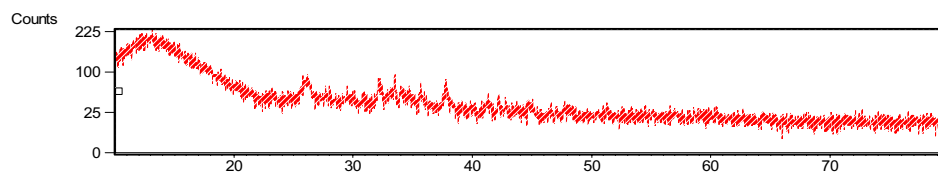
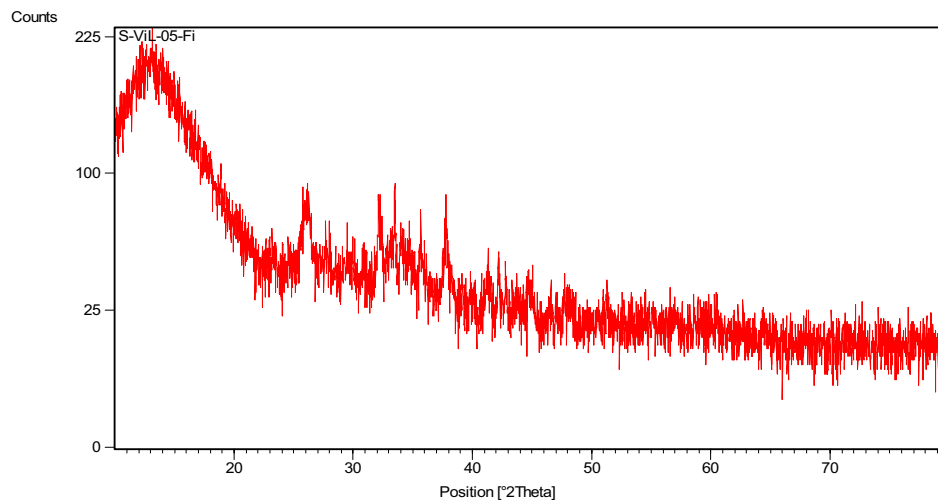


Rauma R-Sa-06

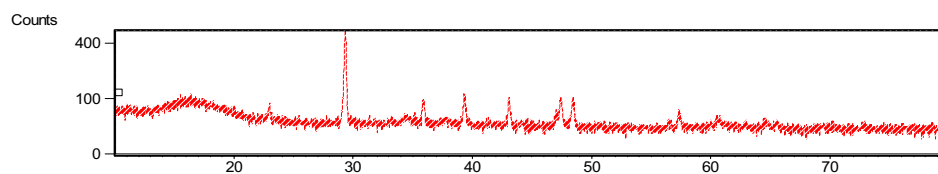
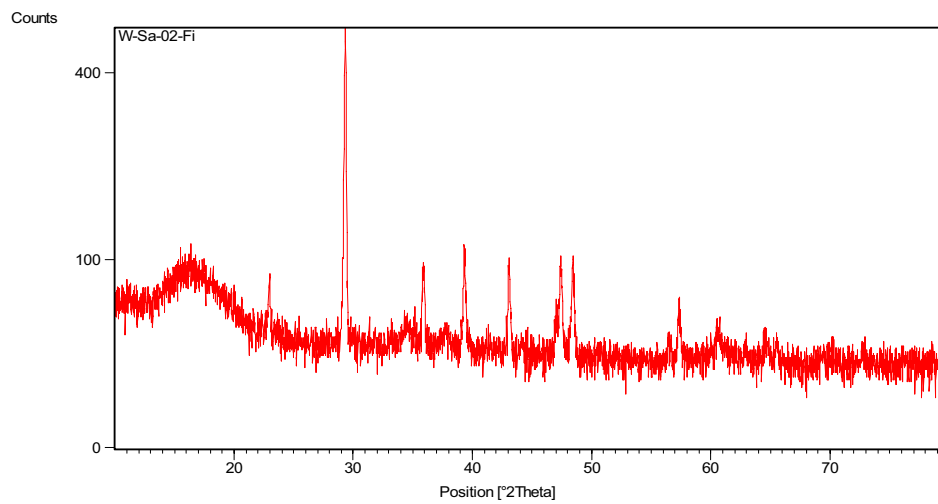


06

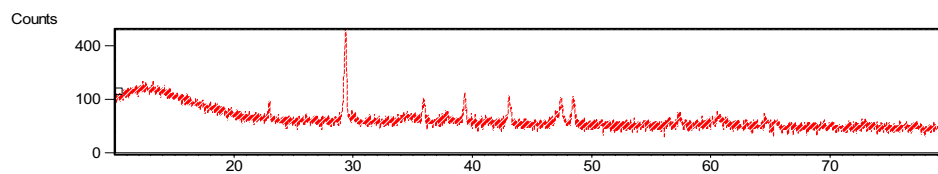
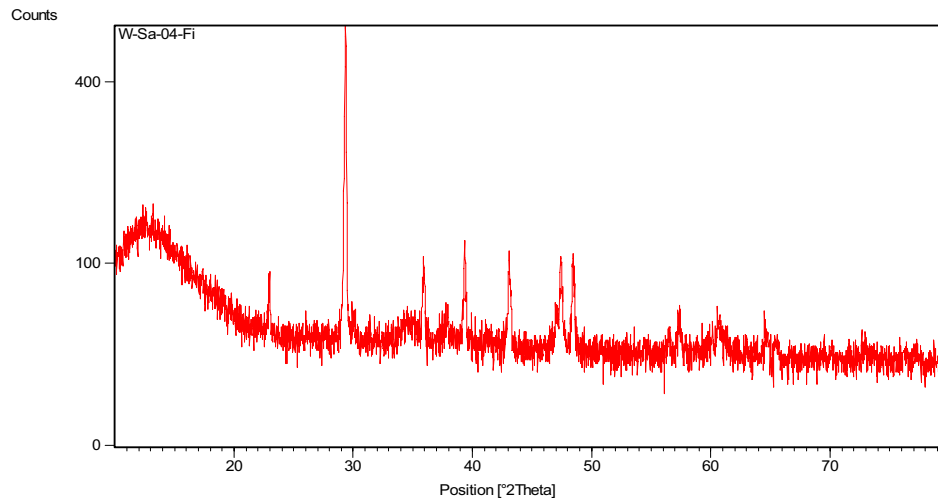
Skoghall-S-ViL-05



Wisaforest W-Sa-02



Wisaforest W-Sa-04



XRD kooste

1 /7

Viherlipeäsakan hiilipitoisuuden riippuvuus soodakattilan ajo- olosuhteista.

Mikael Forssén

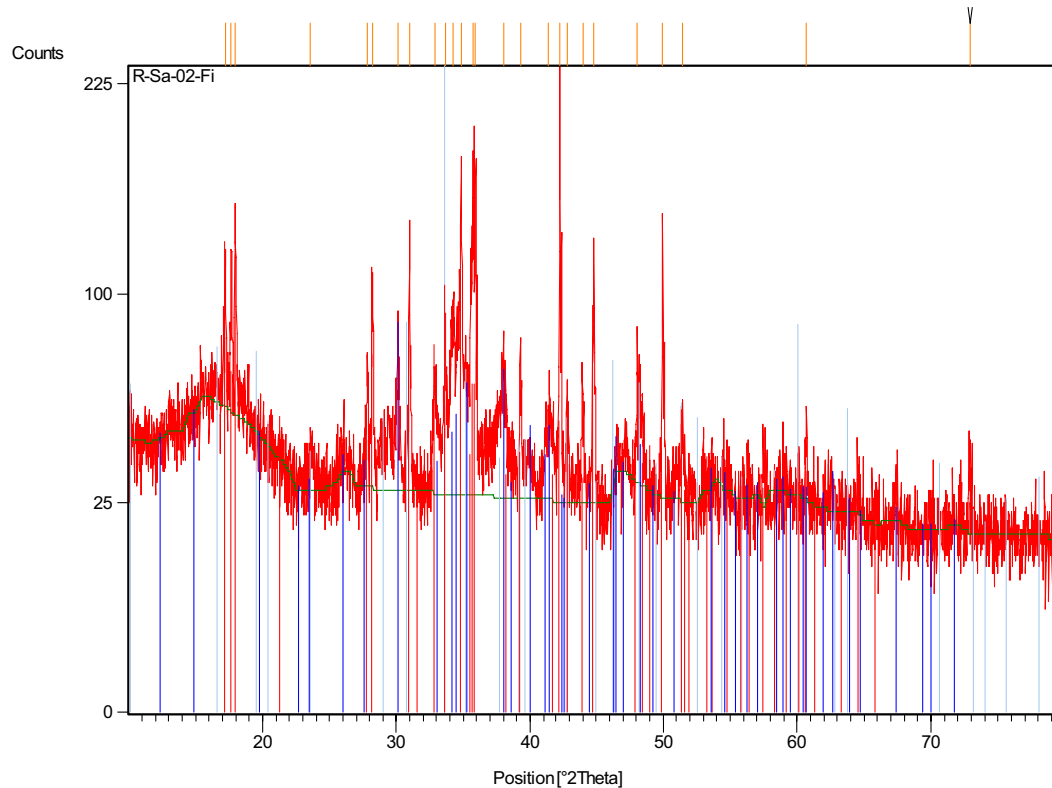
Tekninen raportti

XRD-kooste

Rauma, 20.9.2007

XRD kooste

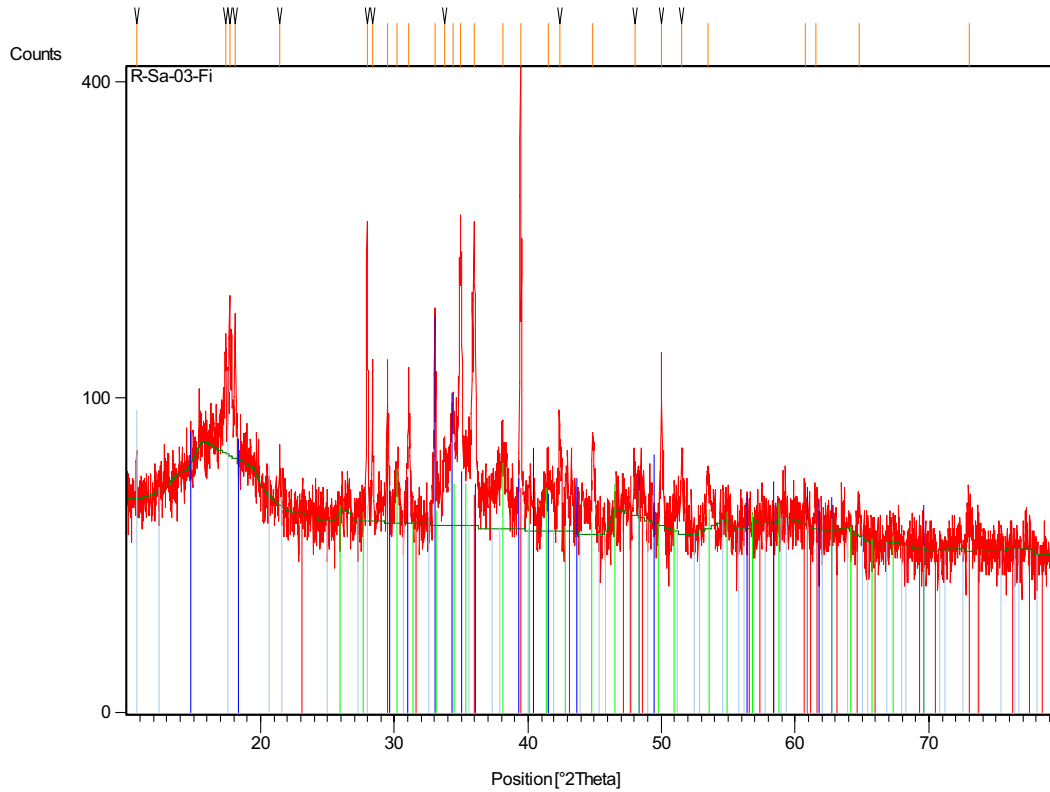
2 / 7

**Pattern List:** (Bookmark 4)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-024-1065	55	Pirssonite, syn	0,000	0,315	Na ₂ Ca (C O ₃) ₂ !2 H ₂ O
*	00-037-0451	30	Natrite	0,000	0,240	Na ₂ C O ₃

XRD kooste

3 / 7

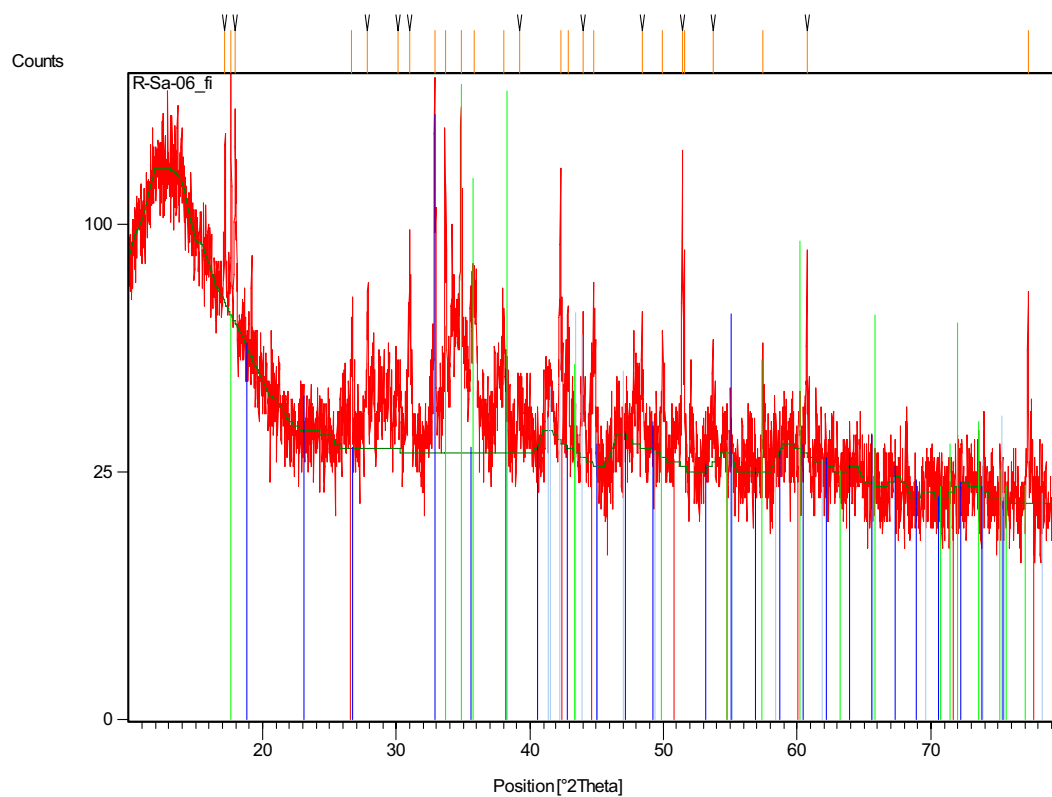


Pattern List: (Bookmark 4)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-072-1651	12	Calcite	0,000	0,213	Ca C O3
*	00-036-0531	16	Calcium Manganese Oxide	0,000	0,292	Ca2 Mn2 O5
*	00-001-1166	9	Sodium Carbonate Oxide	0,000	0,069	Na2 C O3

XRD kooste

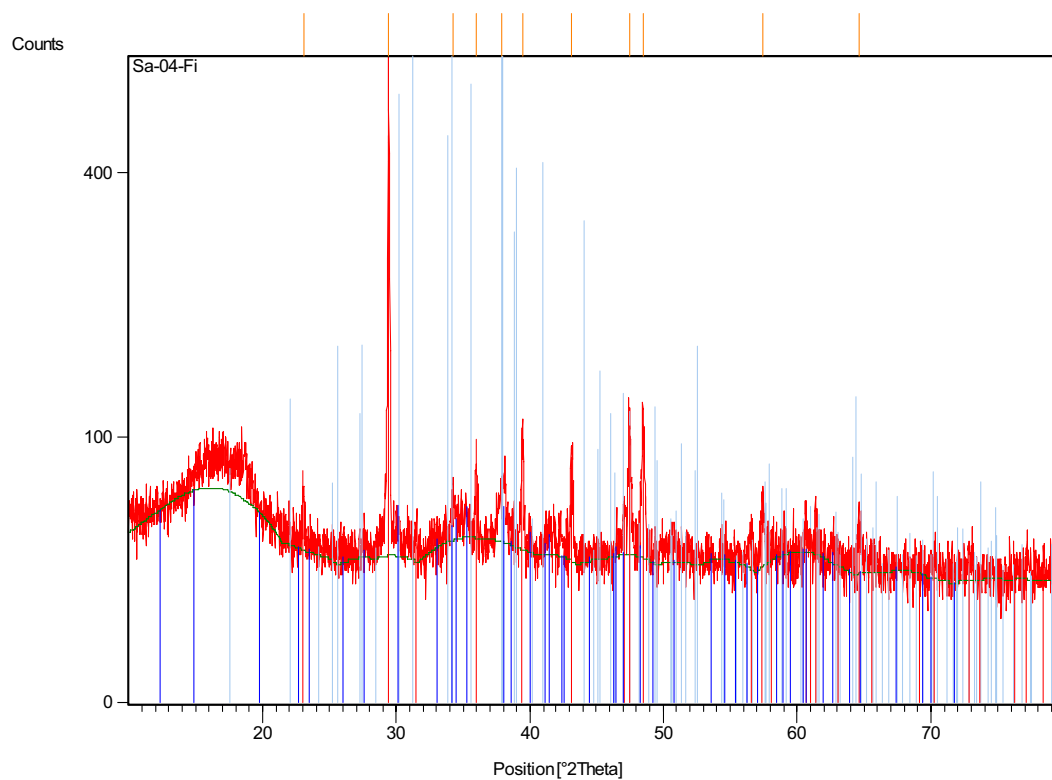
4 / 7

**Pattern List:** (Bookmark 4)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-025-0284	16	Graphite, syn	0,000	0,111	C
*	01-078-0390	7	Manganese Oxide	0,000	0,705	Mn ₂ O ₃
*	01-073-1664	11	Silicon Carbide	0,000	0,795	Si C

XRD kooste

5 / 7

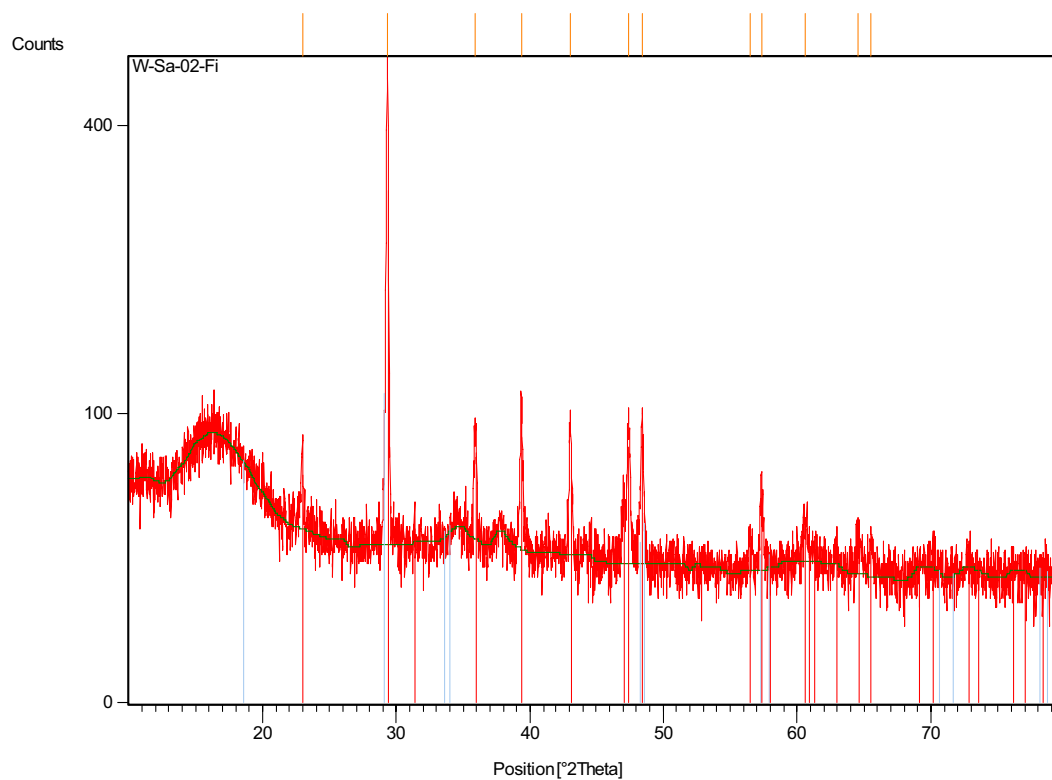


Pattern List: (Bookmark 4)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-081-2027	80	Calcite, syn	0,000	0,714	Ca (C O3)
*	00-037-0451	16	Natrite	0,000	0,043	Na2 C O3

XRD kooste

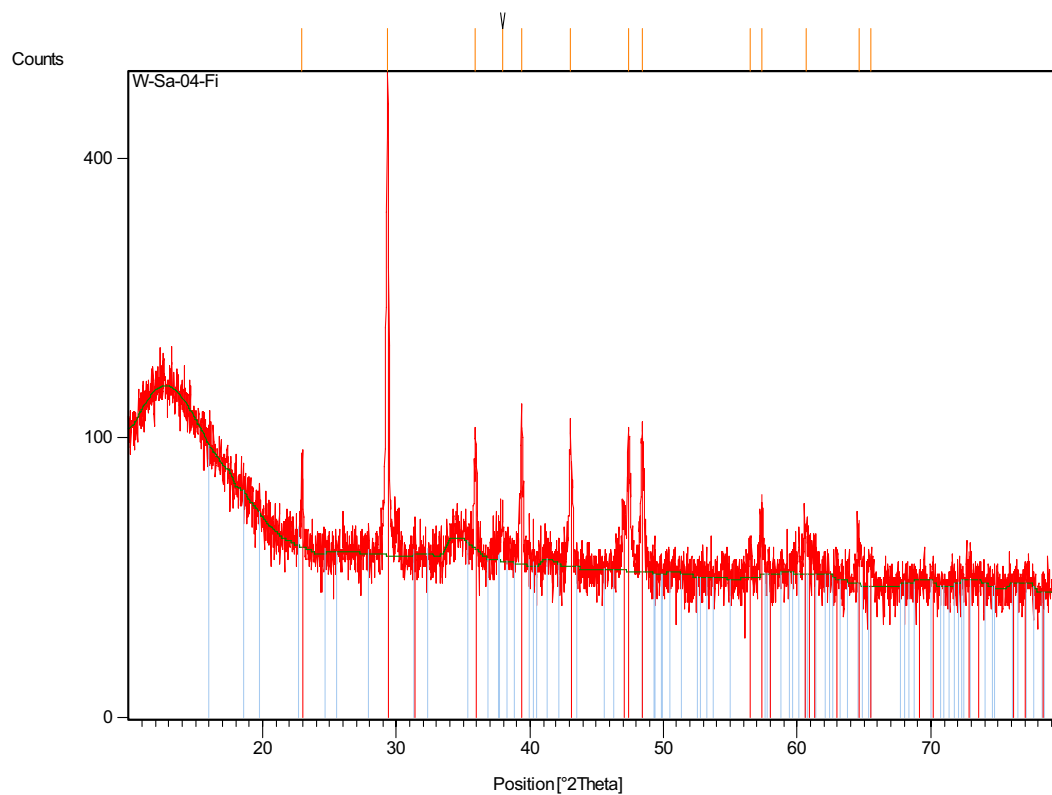
6 / 7

**Pattern List:** (Bookmark 4)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-072-1937	63	Calcite	0,000	0,565	Ca C O3

XRD kooste

7 / 7



Pattern List: (Bookmark 4)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-072-1937	60	Calcite	0,000	0,731	Ca C O3

**Viherlipeäsakan hiilipitoisuuden riippuvuus soodakattilan ajo-
olosuhteista.**

Mikael Forssén

Tekninen raportti

Reduktio analyysit - Rauma ja Skoghall

Rauma, 20.9.2007

Reduktio analyysit

2 / 3

VIHERLIPEÄ REDUKTIO KOEAJOA 7.5.07			
Näyte klo	Reduktio %	S tot.reduktio %	Vetysulfidi g NaS ₂ /l
12:30	94.5	-	25.9
14:00	94.2	82.8	26.6
15:30	94.2	86.7	27.1
17:00	94.2	84.8	26.9
18:40	93.9	85.6	25.3

Rauman viherlipeäreduktiot

Näyte	Sulan liuotus		Reduktio määrittys					
	Sulamäärä g	Vesimäärä ml	Reduktio %	S tot.reduktio %	Vetysulfidi g NaS ₂ /l	Vetysulfidi g S/l	SO ₄ g SO ₄ /l	S tot. g SO ₄ /l
R-Su-01-5-A	3.5063	500	93.5	88.1	1.87	0.771	0.161	2.624
R-Su-02-5-A	3.7585	500	93.2	81.6	1.96	0.805	0.175	2.958
R-Su-03-2-A	3.6351	500	97.0	89.7	2.12	0.874	0.081	2.922
R-Su-04-2-A	3.5107	500	96.8	89.7	2.04	0.839	0.084	2.806
R-Su-06-5-A	3.7615	500	96.0	93.6	2.10	0.866	0.107	2.775
R-Su-07-5-A	3.4543	500	95.6	85.6	1.90	0.872	0.108	2.730
R-Su-08-2-A	3.3333	500	91.3	45.8	0.49	0.202	0.058	1.322
R-Su-09-2-A	3.7969	500	96.0	94.3	2.20	0.905	0.114	2.878
R-Su-10-5-A	3.4148	500	95.8	90.0	1.96	0.808	0.106	2.694
R-Su-11-5-A	3.5533	500	96.3	95.4	2.06	0.847	0.097	2.663
R-Su-12-2-A	3.6559	500	96.6	92.1	2.07	0.853	0.090	2.779
R-Su-13-2-A	3.6823	500	95.7	86.4	2.14	0.880	0.120	3.055
R-Su-14-5-A	3.5544	500	96.3	103.4	2.04	0.839	0.098	2.435
R-Su-15-5-A	3.3218	500	96.2	97.4	1.94	0.798	0.095	2.457
R-Su-16-2-A	3.692	500	96.0	90.3	2.06	0.846	0.105	2.810
R-Su-17-2-A	3.7669	500	95.1	86.9	2.11	0.870	0.135	3.003

Huomautus, näytettä R-Su-05... ei ole olemassa.

Rauman sulanäytteiden reduktiot

Näyte	Na ₂ S	S	SO ₄	Stot
	mmol S/l			
R-Su-01-5-A	43.0	24.1	1.7	27.3
R-Su-02-5-A	45.1	25.2	1.8	30.8
R-Su-03-2-A	48.7	27.3	0.8	30.4
R-Su-04-2-A	46.9	26.2	0.9	29.2
R-Su-06-5-A	48.3	27.1	1.1	28.9
R-Su-07-5-A	43.7	27.3	1.1	28.4
R-Su-08-2-A	11.3	6.3	0.6	13.8
R-Su-09-2-A	50.6	28.3	1.2	30.0
R-Su-10-5-A	45.1	25.3	1.1	28.1
R-Su-11-5-A	47.4	26.5	1.0	27.7
R-Su-12-2-A	47.6	26.7	0.9	28.9
R-Su-13-2-A	49.2	27.5	1.3	31.8
R-Su-14-5-A	46.9	26.2	1.0	25.4
R-Su-15-5-A	44.6	24.9	1.0	25.6
R-Su-16-2-A	47.4	26.4	1.1	29.3
R-Su-17-2-A	48.5	27.2	1.4	31.3

Rauman sulanäytteiden analyysiarvot laskettuna (mmol/l)

Reduktio analyysit

3 /3

Analys av reduktionsgrad

Proverna var uttagna från lösare SP5

Proverna är dokumenterade i Winmops se sökväg bild nedan.

Datum	Tid	Red.grad %	*Jmf. Red grad
22.maj	14:26	98.4	*98,4
	16:20	97.2	*97,2
	18:10	98.7	*98,8
23.maj	11:24	97.9	
	13:26	98.2	
24.maj	8:00	97.5	
	10:00	97.6	
	12:00	96.5	

* Jämförande beräkning med svaglut från 21-maj 08:00

Övriga är beräknade med svaglut från 23-maj 08:00.

Svaglutens inverkan har enligt ovan i princip ingen inverkan på grönlutens red.grad.

Skoghall – Viherlipeän reduktiot

		Datum analys	Red.grad	Sulfat rs. Na2S g/l	Na2S g/l
22.5.2007	Su-01-A	19.7.2007	98.2	0.07	3.7
	Su-02-A	25.7.2007	97.0	0.61	19.4
	Su-03-A	24.7.2007	98.1	0.38	19.6
	Su-04-A	25.7.2007	99.0	0.19	18.5
	Su-05-A	25.5.2007	99.3	0.15	20.9
	Su-06-A	25.7.2007	98.8	0.23	19.0
	Su-07-A	25.7.2007	98.9	0.15	13.3
	Su-08-A	25.7.2007	99.0	0.21	21.2
	Su-09-A	25.7.2007	99.2	0.17	20.8
	Su-10-A	25.7.2007	99.0	0.22	21.4
23.5.2007	Su-11-A	25.7.2007	98.6	0.25	17.1
	Su-12-A	19.7.2007	<i>100.0</i>		1.8
	Su-13-A	25.7.2007	99.2	0.16	18.9
	Su-14-A	25.7.2007	99.2	0.16	19.8
	Su-15-A	25.7.2007	98.7	0.25	18.4
	Su-16-A	25.7.2007	98.5	0.29	18.6
	Su-17-A	25.7.2007	<i>100.0</i>		20.3
	Su-18-A	25.7.2007	<i>100.0</i>		20.6
24.5.2007	Su-24/5-1-A	26.7.2007	98.6	0.25	17.1
	Su-24/5-2-A	26.7.2007	97.9	0.39	17.9
	Su-24/5-3-A	26.7.2007	97.1	0.58	19.4
	Su-24/5-4-A	26.7.2007	97.4	0.52	19.2
	Su-24/5-5-A	25.7.2007	97.5	0.48	18.7
	Su-24/5-6-A	26.7.2007	<i>100.0</i>		20.2

Skoghall – Sulanäytteiden reduktiot

LIITE IV

Itä-Suomen yliopisto
Polttooperäisten päästöjen ja nanohiukkasten haitallisuuden
määrittäminen uudella tutkimusmenetelmällä - projektisuunnitelma
TEKES
10.9.2010



Projektisuunnitelma

Polttoeräisten päästöjen ja nanohiukkasten haitallisuuden määrittäminen uudella tutkimusmenetelmällä (POPE)

EAKR toimintalinja 2, energia- ja ympäristöteknologia



Rinnakkaishanke

Osallistuvat tutkimustahot ja projektin vastuuhenkilöt

Jorma Jokiniemi, professori

Itä-Suomen yliopisto (UEF), Ympäristötieteen laitos, Pienhiukkas- ja aerosoliteknologian laboratorio

Maija-Riitta Hirvonen, professori

Itä-Suomen yliopisto (UEF), Ympäristötieteen laitos, Inhalaatiotoksikologian laboratorio

Kari Lehtinen, professori

Ilmatieteen laitos (IL), Kuopion yksikkö

Osallistuvat yritystahot

Ecocat Oy, Vihtavuori

Energiateollisuus ry (pohjoissavolaisia jäseniä 3)

Suomen Soodakattilayhdistys ry (pohjoissavolaisia jäseniä 2)

Tulikivi Oyj, Juuka

MW Biopower Oy, Kiuruvesi

Symo Oy, Kuopio

Savon Voima Oyj, Kuopio

Arterm Oy, Saarijärvi (*neuvottelut käynnissä*)

1 Projektin tarve

Energiantuotanto ja liikenne tuottavat pienhiukkas- ja kaasupäästöjä, joiden koostumus ja pitoisuudet vaihtelevat erilaisten polttolaitosten, polttolaitteiden ja polttoaineiden välillä. Erityisesti biomassan poltossa vaihtelu on suurta: Suurimpien polttolaitosten ominaispäästöt ovat alhaisia johtuen tehokkaista puhdistustekniikoista, mutta pienet laitokset ovat erityisesti hiukkasten osalta merkittäviä päästölähteitä suhteessa tuotettuun energiaan (Sippula et al., 2007; Ohlström et al., 2000). Lisäksi pienpolton ja liikenteen matala päästökorkeus lisää altistumista palamisperäisille ilmansaasteille pientaloalueilla ja liikenneväylien läheisyydessä.

Uutta tutkimustietoa tarvitaan palamisperäisten päästöjen vähentämismahdollisuuksista perustuen kokeelliseen tutkimukseen pienhiukkasten fysikaalis-kemiallisista ominaisuuksista ja niihin liittyvistä terveysvaikutuksista. Tämä on erityisen tärkeää, koska ilmansaasteita pidetään ihmisen terveydelle haitallisimpana ympäristöaltisteena. Huoli ilmansaasteiden terveysriskeistä on entisestään korostumassa, sillä lähivuosina sekä kansallisesti että koko EU:n alueella merkittävästi lisääntyvä bioenergian tuotanto ja käyttö voi lisätä pienhiukkaspäästöjä. Myös uudet polttotekniikat ja päästöjen jälkikäsittelytekniikat muuttavat päästöjen ominaisuuksia tuntemattomaan suuntaan. Tämä koskee erityisesti pienpolttua ja pieniä bioenergialaitoksia. Pelkän päästömäärän perusteella terveysriskejä ei kuitenkaan voida ennustaa, sillä päästöistä muodostuneilla kemiallisilla yhdisteillä voi olla odottamattomia yhteisvaikutuksia. Lisäksi uusien materiaalien, kuten nanohiukkasten, voimakkaasti kasvava käyttö esim. erityispinnoitteissa, materiaaleissa ja autoteollisuudessa aiheuttaa kasvavaa huolta niiden mahdollisista terveyshaitoista.

Kansainvälisen suuntauksen mukaisesti on selvää että jatkossa toksikologinen terveystutkimus tulee olemaan kiinteä osa uusien, terveydelle turvallisten teknologioiden ja prosessien kehitystyötä. Tämä edellyttää monialaista tutkimusympäristöä, jossa voidaan luotettavasti kokeellisesti tutkia päästöjen haitallisuutta ja siihen vaikuttavia tekijöitä perustuen niiden fysikaalis-kemiallisiin ja toksikologisiin ominaisuuksiin.

Hankkeen tarvetta korostaa olemassa oleva EU:n REACH lainsäädäntö (esim. nanohiukkaset) sekä kehitteillä oleva muu kansallinen ja kansainvälinen lainsäädäntö, joiden tavoitteena on suojella väestöä hengitettävien altisteiden terveyshaitoilta. Saksassa on jo tullut voimaan vuoden 2010 alusta aikaisempaa tiukemmat päästörajat hiukkasille, häkäpitoisuuksille ja hyötysuhteelle. Hiukkasille raja on nyt 75 mg/m^3 , mutta v. 2015 alusta se tiukenee edelleen ja tulee olemaan 40 mg/m^3 ja pellettipoltolle $20\text{--}30 \text{ mg/m}^3$. Saksassa tulee voimaan myös vanhojen tulisijojen vaihto-ohjelma porrastetusti alkaen 2014 niille tulisijoille, jotka eivät täytä määräyksiä. Myös EU valmistelee direktiiviä (Directive 2009/125/EC) pienpolttolaitteiden päästöille ja siinä suunnitellut rajat vastaavat melko tarkasti Saksan jo asettamia rajoja. EU direktiiviin ei kuitenkaan sisälly vanhojen pienpolttolaitteiden vaihtovelvollisuutta. Koska EU-direktiivin määräykset tulevat koskemaan myös Suomea, on tärkeää, että suomalaiset alan yritykset pystyvät säilyttämään kilpailukykinsä. Jatkossa lainsäädännössä tullaan kiinnittämään huomiota päästömäärien lisäksi myös niiden terveyshaittoihin. Siten tämä tulee vaikuttamaan polttoaineiden, -laitteiden ja jälkikäsittelytekniikan tuotekehitykseen.

Hanke toteutetaan uudessa tutkimuslaboratoriossa, joka liittyy olemassa olevat polttotekniikan ja inhalaatiotoksikologian laboratoriot kiinteäksi, samassa tutkimushallissa toimivaksi, yhdeksi kokonaisuudeksi. Tämä mahdollistaa erilaisten ilmapäästöjen (biomassojen pienpoltto, liikennepolttoaineet, nanohiukkaset) kemiallisten ja toksikologisten ominaisuuksien sekä syy-seuraus-suhteen selvittämisen todellista altistumista vastaavissa oloissa, sekä auttaa testausmenetelmien kehitystä. Tämän haasteellisen tutkimuksen toteuttamisen mahdollistaa hakijoiden jo vuosia jatkunut monitieteinen yhteistyö aerosoli- ja polttotekniikan, toksikologian ja mallinnuksen alalla Itä-Suomen yliopistokampuksella Kuopiossa sekä laaja koti- ja ulkomaisten

yliopistojen ja tutkimuslaitosten sekä yritysten muodostama yhteistyöverkosto. Ryhmät ovat toteuttaneet useita Tekesin, Suomen Akatemian ja kansainvälisellä rahoituksella olleita hankkeita, joissa on selvitetty mm. biomassan pienpolton ja uusiutuvien moottoripolttoaineiden päästöjä sekä terveyshaittoihin liittyviä toksikologisia vasteita. Tähän mennessä saadut tulokset osoittavat, että päästöjen määrään ja niiden toksikologiaan ominaisuuksiin voidaan selkeästi vaikuttaa polttoainevalinnoilla ja uusimmalla polttotekniikalla.

Pohjois-Savon liitto on teemaohjelmassaan linjannut energia- ja ympäristötekniikan yhdeksi kehittämistarpeeksi t&k-toiminnan toimintaedellytysten kehittämisen ja verkostoitumisen. Alueella toimii merkittäviä sekä alojen t&k:n asiantuntijoita että energiatekniikan tai siihen läheisesti liittyviä alan yrityksiä. Hanke luo alueen yrityksille paremmat kilpailuedellytykset alati kiristyvillä markkinoilla.

2 Projektin tavoitteet

Tässä projektissa tutkitaan soodakattilan, hakevoimalaitoksen, pienpolton (tulisija ja arinakattila) päästöjä ja jälkikäsittelytekniikoiden vaikutusta dieselajoneuvon päästöihin sekä päästöjen fysikaalis-kemiallisia ja toksikologisia ominaisuuksia. Lisäksi tutkitaan teollisten nanohiukkasten vastaavia ominaisuuksia.

Projektin tuloksena syntyy uusi kokeellinen tutkimusmenetelmä, jonka avulla voidaan luotettavasti arvioida **päästöjen haitallisuutta ja haitallisuuteen vaikuttavia tekijöitä** perustuen niiden fysikaalisiin ja kemiallisiin sekä toksikologisiin ominaisuuksiin. Näitä tekijöitä ovat mm. polttoaineen laatu, polttolaitteen toiminta ja käyttötapa. Tutkimusmenetelmän avulla voidaan myös verrata poltosta vapautuvien pienhiukkasten ja teollisten nanohiukkasten haitallisuutta keskenään. Uudessa menetelmässä käytettävä laitteisto perustuu alan viimeisimpään osaamiseen ja vastaavanlaisia laitteistoja on maailmassa vain muutamia.

Tutkimus toteutetaan laboratorio-olosuhteissa, missä pystytään simuloimaan todellisia altistusolosuhteita. Aiemmin näytteet päästöjen toksikologisen haitallisuuden tutkimuksia varten on tehty keräämällä hiukkasia suodattimille, joilta ne on uutettu ja tämän jälkeen käytetty solualtistuksiin. Tällöin näytteenkeräyksen ja -käsittelyn aikana osa todennäköisesti vaikuttavista haitallisista tekijöistä häviää (kuten kaasut) tai niiden ominaisuudet muuttuvat (kuten hiukkasten koko, muoto ja kemiallinen koostumus).

Yksityiskohtaiset tavoitteet:

1. Kehittää malli, jolla voidaan ennustaa polttolaitteen, polttotavan ja polttoaineen vaikutus polton päästöihin, päästöjen kemiaan ja terveysriskejä kuvaaviin indikaattoreihin. Tutkimuskohteena ovat polttoperäiset aerosolit ja nanohiukkaset.
2. Määrittää tutkittavista päästölähteistä kerättävien päästöjen toksiset ominaisuudet ja verrata näitä samojen näytteiden kemialliseen koostumukseen ja päästötietoihin. Tietojen avulla voidaan arvioida eri lähteistä peräisin olevien päästöjen haitallisuutta.
3. Määrittää ilmakehässä tapahuvan laimenemisen ja muutunnan vaikutusta päästön haitallisuudelle kokeellisesti.
4. Verrata nykyisin käytössä olevaa hiukkasmassan suodatinkeräysmenetelmää ja hankkeessa käytettävää uutta suoraa altistusmenetelmää toisiinsa.

Strategiset tavoitteet:

- Vastata tulevaisuuden lainsäädännön vaatimiin tutkimus- ja tuotekehitystarpeisiin (sisältäen päästöhiukkaset, synteettiset nanohiukkaset, yhdyskuntailman pienhiukkaset).
- Edistää yritystoiminnan kansainvälistä kilpailukykyä ja kansainvälistymistä tarjoamalla erinomaiset puitteet haasteellisten tutkimus- ja kehityshankkeiden toteuttamiseksi.
- Edistää Itä-Suomen alueen omien uusiutuvien energialähteiden käyttöä ja energiaomavaraisuuden nostamista kestäväällä tavalla.

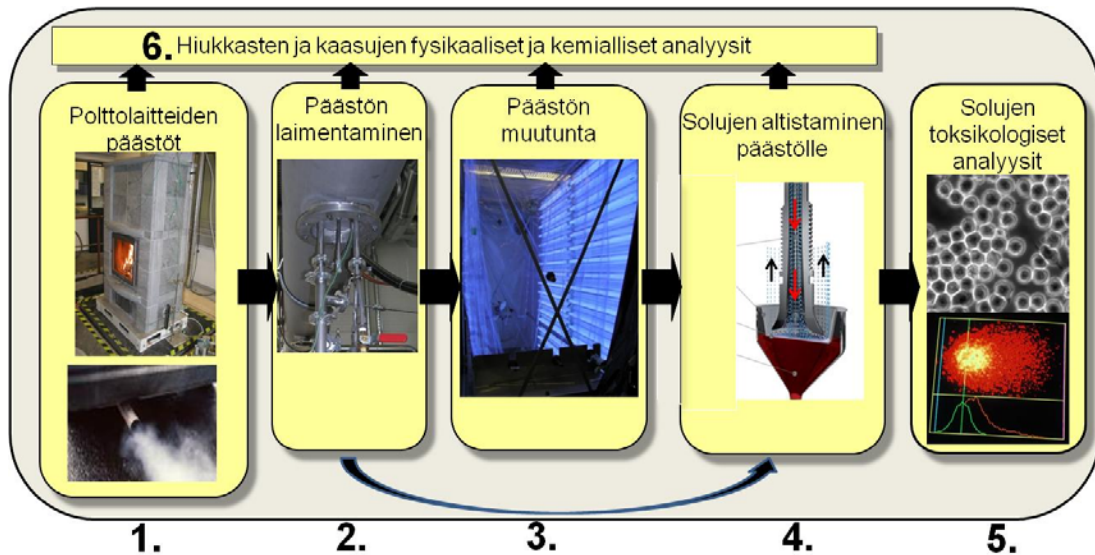
3 Projektin toteutus

Projektissa tutkitaan seuraavia polttolaitteistoja ja polttoaineita sekä erilaisia polttotapoja:

<i>Tutkittava laite</i>	<i>Polttotapa</i>	<i>Polttoaine</i>	<i>Ei-ikäännytetty</i>	<i>Ikäännytetty</i>	<i>Suodatinkeräys (perinteinen menetelmä)</i>
Selluteollisuus	Soodakattila	Mustalipeä	X	-	-
Energiantuotanto-laite 1	Hakekattila	Puu/kuori	X	-	-
Energiantuotanto-laite 2	Arinapoltto	Puu/kuori	X	X	-
Pienpolttolaite: Takka	Panospoltto	Puu	X	X	X
Ajoneuvo	Dieselmoottori ilman jälkikäsittelyä	Diesel, fossiilinen	X	X	X
Ajoneuvo	Dieselmoottori jälkikäsittelyllä	Diesel, fossiilinen	X	X	-

Lisäksi hankkeessa tutkitaan, miten kokonaispäästö, eri hiukkaskokoluokat ja kaasumaiset yhdisteet vaikuttavat yhdessä ja erikseen tutkittaviin vasteisiin.

Projekti toteutetaan käyttäen uutta laitteistoa, jossa hengitystien soluja altistetaan polttolaitteiden ilmapäästöille (Kuva 1). Laitteistossa polttolaitteiden päästöt laimennetaan ja johdetaan muutuntakammioon, joka simuloi ulkoilmassa tapahtuvaa fysikaalista ja kemiallista muutuntaa. Sieltä päästö johdetaan solualtistuslaitteistoon, jossa viljeltyt hengitysteiden solut altistuvat halutuille hiukkasfraktioille tai kaasuille. Solutason vaikutukset määritetään kattavilla toksikologisilla menetelmillä. Vastaavanlaisia testauksia voidaan tehdä teollisuudessa tuotetuille nanohiukkasille. Soluista määritetyt toksikologiset vasteet voidaan yhdistää päästöstä määritettäviin fysikaalisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin.



Kuva 1. Itä-Suomen yliopiston polttotutkimuslaboratoriossa sijaitseva tutkimuslaitteisto ilmapäästöjen haitallisuuden arviointia varten. Laitteistokokonaisuuden vaiheet: 1. Palamisperäisten päästöjen tuottaminen, 2. Päästöjen laimentaminen, 3. Päästöjen ikäännyttäminen muutuntakammiossa, 4. Solujen altistaminen päästössä oleville aerosoleille, 5. Solujen toksikologinen karakterisointi ja 6. Päästöjen fysikaaliset ja kemialliset analyysit.

Hankkeen toteutuksessa käytettävän menetelmän eri vaiheet on kuvattu seuraavassa:

Vaiheet 1 ja 2: Palamisperäisten päästöjen ja nanohiukkasten tuottaminen ja laimentaminen

Vastuuhenkilö: Professori Jorma Jokiniemi (UEF), Pienhiukkas- ja aerosoliteknologian laboratorio

Puunpoltton päästöt tuotetaan kontrolloidusti uudella polttoreaktorilla, joka koostuu arinapolttimesta, tulipesästä ja lämmönvaihtimesta. Reaktorilla simuloidaan polttotapahtumia pienpoltosta suuren luokan voimalaitoksiin ja erilaisia palamisoloja täydellisestä palamisesta hyvinkin epätäydelliseen palamiseen. Näitä normaalisti hyvinkin lyhytkestoisia tapahtumia (mm. panospoltossa) voidaan ylläpitää uudella reaktorilla jatkuvatoimisesti ja pitkäkestoisesti, mikä mahdollistaa kunkin polttotapahtuman ja palamisen vaiheen entistä tarkemman tutkimuksen. Lisäksi tutkitaan ilmajaon vaiheistuksella varustetun takan päästöjä.

Ajoneuvojen päästöjä tuotetaan sekä RotoTest alustadynamometrillä, jolla voidaan tutkia ajoneuvojen päästöjä tasaisen kuorman ja kiihdytyksen tilanteissa, sekä ISO 8178 standardin mukaan rakennetussa testipenkissä. Ajoneuvojen päästöjä sekä erilaisten jälkikäsittelytekniikoiden (esim. hiukkassuodatin DPF) vaikutusta päästöihin tutkitaan kytkemällä ajoneuvo alustadynamometriin (max. 350 kW, 2000 Nm, 350 km/h) ja ottamalla näyte ennen jälkikäsittelyä (esim. katalysaattori tai hiukkassuodatin) ja sen jälkeen. Näytteistä määritetään jälkikäsittelemättömän ja jälkikäsittelyn päästön hiukkasmuodostuspotentiaali sekä terveysvaikutukset.

Päästöjen laimentamiseen käytetään erilaisten laimennusmenetelmien yhdistelmiä (kokonais-/osalaimennus; lämmin/kylmä; laimennustunneli, ejektorilaimennin, huokoisputkilaimennin) simuloimaan ilmakehässä tapahtuvia laimenemisprosesseja.

Nanohiukkasia tuotetaan laminaarivirtausreaktorilla (Sippula et al., 2009). Tuotettavat hiukkaset ovat mm. KCl, K₂SO₄, ZnO, ZnCl₂.

Prosessiperäisiä hiukkasia tutkitaan uudelleenpölyttämällä soodakattilalaitoksen ja energiantuotantolaitosten sähkösuodattimelta kerättyä pölyä.

Vaihe 3: Palamisperäisten päästöjen ikäännyttäminen

Vastuuhenkilö: Professori Kari Lehtinen (IL), Kuopion yksikkö

Valittujen päästölähteiden laimennettu päästö johdetaan muutuntakammioon (Teflon, tilavuus 25 m³), jossa se altistetaan ultraviolettivalolle ja otsonille. Päästöhiukkasten ja kaasufaasin fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet muuttuvat jäljitellen ulkoilman tapahtuvaa muutuntaa. Kammion olosuhteita muuttamalla voidaan jäljitellä ulkoilman normaalia säteilyvaihtelua. Kammio puhdistetaan kokeiden välillä huolellisesti. Päästön ikääntymisen (0–6 h) aikana kammioista mitataan jatkuvatoimisesti hiukkasia (aerosolihiukkasten kokojakauma, massa- ja lukumääräpitoisuus ja kemiallinen koostumus), kaasujen pitoisuuksia (NO_x, O₃, SO₂, SO₂) ja olosuhteita (lämpötila, suhteellinen kosteus, säteily). Ikääntyneelle aerosolille määritetään alkuperäisen (primäärin) aerosolin, alkuperäisiin hiukkasiin muodostuneen (sekundäärin) orgaanisen aerosolin sekä kammiossa muodostuneiden aerosolihiukkasten osuudet kokonaisuudesta lähdetiedoksi solualtistukselle. Ikääntymiskokeiden perusteella määritetään kunkin valitun päästön hiukkasmuodostumispotentiaali.

Vaihe 4. Solujen altistaminen

Vastuuhenkilö: Professori Maija-Riitta Hirvonen (UEF), Inhalaatiotoksikologian laboratorio

Solualtistukset tehdään johtamalla tutkittavat päästöt muutuntakammioista linjastoja pitkin Vitrocell-laitteistoon. Altistuksissa käytetään hiiren ja ihmisen hengitysteiden puolustusjärjestelmän soluja, jotka ovat olennaisia hengitettävälle päästöille altistuttaessa. Laitteistossa soluja altistetaan suoraan hiukkas- ja kaasumaisille päästöille matalassa näytevirtauksessa tarkoitusta varten valmistetuissa moduleissa. Ennen kokeita solut kasvatetaan ensin 6-kuoppalevyille asetettavissa siirteissä. Siirteet asetetaan altistuksia varten keräysjärjestelmän moduleihin, jossa on soluille suotuisat olosuhteet. Altistuksen (1/2-3 h) jälkeen siirteissä kasvavat solut laitetaan kuoppalevyille hiilidioksidi-inkubaattoriin halutuksi ajaksi. Laitteistossa voidaan tutkia ja testata kokonaispäästöjen, sekä eri hiukkaskokoluokkien ja kaasumaisten yhdisteiden roolia käynnistyvissä terveyshaittoihin liittyvissä toksikologisissa vasteissa. Tätä uutta suora-altistusmenetelmää verrataan perinteiseen keräysmenetelmään, jossa hiukkaset on kerätty ensin suodattimille, uutettu niiltä ja vasta tämän jälkeen käytetty solujen altistamiseen. Kaikista näytteistä tehdään kattavat toksikologiset analyysit, joiden tuloksia verrataan samojen näytteiden kemiallisiin koostumuksiin.

Vaihe 5. Päästöjen toksikologiset analyysit

Vastuuhenkilö: Professori Maija-Riitta Hirvonen (UEF), Inhalaatiotoksikologian laboratorio

Solukokeista tehtävät toksikologiset analyysit kattavat keskeisiä terveyshaittojen mekanismeja, mukaan lukien tulehdukselliset, solukuolemaa aiheuttavat, perimämyrkylliset ja hapettavan stressin mekanismit. Sydän- ja hengityselinsairauksiin liittyviä tulehdusvälittäjäaineita tutkitaan spektrofotometrisellä ELISA-menetelmällä sekä uudella käyttöönotettavalla elektrokemiluminesenssiin perustuvalla ”multiplexing” menetelmällä, joilla voidaan mitata samanaikaisesti pienestä näytemäärästä useita erilaisia välittäjäaineita. Käytettävät ”multiplexing” tekniikat edustavat alan uusinta kehitystä ja avaavat uusia tutkimusmahdollisuuksia erilaisten päästöjen toksikologiassa. Altistuksen aiheuttamaa hapettavaa stressiä, johon liittyy solunsisäisen happiradikaalituotannon nousu ja joka johtaa solukuolemaan, DNA vaurioihin sekä tulehdusreaktioon, tutkitaan virtausytometrillä sekä spektro- fluoro- ja luminometrisillä menetelmillä. Solukuolema määritetään useilla eri menetelmillä mukaan lukien apoptoosi/nekroosi (PI-värjäys, virtausytometri, MTT) ja solusyklin muutokset (PI-värjäys, virtausytometri) sekä ”multiplexing” tekniikalle kehitettävät menetelmät. Syöpäriskiinkin liittyvää perimämyrkyllisyyttä tutkitaan ”Comet assay” menetelmällä, joka mittaa DNA:n juostekatkoksia ja niihin johtavia DNA-vaurioita solutasolla.

Vaihe 6. Hiukkasten ja kaasujen fysikaaliset ja kemialliset analyysit

Vastuuhenkilö: Professori Jorma Jokiniemi (UEF), Pienhiukkas- ja aerosoliteknologian laboratorio

Aikaisemmat tutkimukset ovat osoittaneet, että mm. PAH yhdisteillä, metalleilla, noella ja hiukkaskoolla on yhteys niiden toksikologisiin vasteisiin ja sitä kautta ihmisten terveyteen (Jalava ym. 2010). Näytteistä mitataan seuraavat ominaisuudet: Massakokojakauma (DLPI, DGI), lukumääräkokojakauma (SMPS, FMPS, ELPI), massa (TEOM, suodattimet), lukumäärä (CPC, elektrometri), orgaaninen ja epäorgaaninen hiili (Thermal-optical method), PAH (GC-MS), kaasut (FID, FTIR, kaasuanalysaattorit) ja epäorgaaniset aineet (ICP-MS, XRF, PIXE, SEM/EDX, XRD).

Vaihe 7. Mallintaminen

Vastuuhenkilö: Professori Kari Lehtinen (IL), Kuopion yksikkö

Sekä koelaitteiston eri vaiheissa että ulkoilmassa todellisissa olosuhteissa tapahtuu prosesseja, jotka muuttavat päästön olomuotoa ja ominaisuuksia. Laimentuessaan ja jäähtyessään päästön kaasukomponentit voivat reagoida keskenään muodostaen toisia tiivistymiskykyisiä kaasuja tai tiivistyä itse hiukkasten pinnoille. Ne voivat myös muodostaa uusia hiukkasia. Hiukkaset voivat törmäillä keskenään, jolloin niiden pitoisuus pienenee ja keskikoko kasvaa. Ne voivat lisäksi kiinnittyä koelaitteiston kammioiden tai linjojen seinille tai luonnossa maanpinnalle, kasvillisuuteen tai rakennusten seiniin. Nämä prosessit voivat muuttaa merkittävästi päästön kaasujen ja/tai hiukkasten kemiallista koostumusta sekä hiukkasten pitoisuutta ja kokojakaumaa.

Mallinnuksella on kolme päätavoitetta: 1. ymmärtää ja kvantitoida koelaitteistossa tapahtuvat päästöjen olomuotoon ja ominaisuuksiin vaikuttavat prosessit, 2. kehittää työkalu, jolla solualtistuskammiossa soluihin päätyvä annos saadaan ennustettua, kun päästön ominaisuudet ja laitteiston yksityiskohdat/säädöt tunnetaan, ja 3. optimoida koelaitteisto vastaamaan mahdollisimman hyvin todellisia olosuhteita.

Projektikonsortion toimesta on aiemmin kehitetty menetelmiä hiukkasten koko- ja koostumusjakaumien dynamiikan kuvaamiseen eri sovelluskohteisiin (Korhonen ym. 2004; Kokkola ym. 2008). Tässä hankkeessa yhdistetään hiukkasmalli, kemiallisia reaktioita kuvaava malli ja virtausmalli yhdeksi kokonaisuudeksi, jolloin hiukkasten dynamiikka ja muutonta laboratoriolaitteiston kaikissa osissa saadaan mahdollisimman hyvin kuvattua.

4 Projektin aikataulu

Hankeaika: 1.1.2011 - 31.12.2013. Hankkeen toteuttaminen ajoittuu seuraavasti:

Hankkeen aikataulu	2011				2012				2013			
	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	33	36
Laitteiston testaaminen ja validointi												
Dieselajoneuvo												
Arinapoltto												
Panospoltto												
Soodakattila												
Hakekattila												
Mallintaminen												
Tulosten käsittely ja raportointi												

Projektin tarkastuspisteinä toimivat ohjausryhmän kokoukset, jotka järjestetään vuosittain touko- ja marraskuussa (kk 5, 11, 17, 23, 29 ja 35).

5 Projektin voimavarat

5.1 Projektiryhmä

Hankkeeseen osallistuvat tutkimusryhmät edustavat alansa huipputasoa Euroopassa. Ne ovat koordinoineet ja osallistuneet useisiin Euroopan Unionin puiteohjelmien kansainvälisiin tutkimushankkeisiin sekä Suomen Akatemian ja Tekesin rahoittamiin ohjelmiin, hankkeisiin ja tutkimuksen huippuyksiköihin.

1) Itä-Suomen yliopisto (UEF): ympäristötieteen laitos, Pienhiukkas- ja aerosoliteknologian laboratorio, Kuopion kampus

Jorma Jokiniemi, FT, professori (pitkä kokemus hiukkasten ja kaasujen mittaamisesta, palamisesta, ja mallinnuksesta)

Olli Sippula, FT, erikoistutkija (hiukkaspäästömittausten suunnittelu)

Jarkko Tissari, FT, erikoistutkija (hiukkaspäästömittausten suunnittelu ja skenaariot)

Kari Kuuspallo, FM, tutkija (dieselajoneuvomittaukset)

Kati Nuutinen, FM, tutkija (PAH-yhdisteiden päästöjen mittaust)

Heikki Lamberg, FM, tutkija (päästömittaukset)

2) Itä-Suomen yliopisto (UEF): ympäristötieteen laitos, Inhalaatiotoksikologian laboratorio, Kuopion kampus

Maija-Riitta Hirvonen, FT, professori (pitkä kokemus toksikologisista solu- ja eläinkokeilla)

Pasi Jalava, FT, erikoistutkija (Uuden solualtistusmenetelmän käyttöönotto ja kokeiden suunnittelu)

Maija Tapanainen, FM, tutkija (toksikologiset kokeet, tulehdus, solutoksisuus- ja happiradikaalitutkimus)

Oskari Uski, FM tutkija (toksikologiset kokeet, hapettavan stressin ja solukuoleman tutkimus)

Jorma Mäki-Paakkanen, FT, erikoistutkija (genotoksikologian asiantuntija)

3) Ilmatieteen laitos (IL): Kuopion yksikkö

Kari Lehtinen, TkT, professori (pitkä kokemus aerosolimallintamisesta)

Jim Smith, PhD, professori (ilmakemiallinen asiantuntemus kammiomittauksista)

Ari Leskinen, FT, erikoistutkija (aerosolihiukkasten muutuntakokeet, aerosolimittaukset)

Mika Komppula, FT, ryhmäpäällikkö (aerosolimittaukset)

Harri Kokkola, FT, dosentti (ilmakehäprosessien mallintaminen)

Emmi Laukkanen, DI, tutkija (kammiokokeiden mallintaminen)

5.2 Projektin yhteistyöverkostot

Ryhmillä on laajat, oman alan kansalliset ja kansainväliset yhteistyöverkostot. Projekti toteutetaan yhteistyössä Hannoverin Fraunhofer Instituutin (Saksa), Karlsruhen teknillisen Instituutin (Saksa) ja Paul Scherrer Instituutin (Sveitsi) kanssa. Lisäksi yhteistyötä menetelmänkehityksessä tehdään Lundin ja Uumajan yliopistojen (Ruotsi) kanssa.

Hanke kohdistuu Pohjois-Savon Energia- ja ympäristöteknologian-teemaohjelman *Energiateknologian ja Biopolttoaineiden tuotanto, käyttö ja jalostus* painopistealoille. Hanke kuuluu myös Itä-Suomen yliopiston koordinoimaan KANTIVA *Bioenergian tuotannon ja käytön vaikutukset* -tutkimuskeskukseen ja kohdistuu sen keskeisiin strategisiin tavoitteisiin. Tutkimusryhmät kuuluvat Ilmasto, ilmanlaatu ja terveys (IIT) –teknologiaverkostoon, joka on valtakunnallisen osaamiskeskusohjelman (OSKE) ympäristöteknologiaklusterin yksi kärkihanke.

6 Hankkeen kustannusarvio ja rahoitussuunnitelma

Hankkeen kokonaiskustannukset ovat **840 000 €**. Alla on yksityiskohtainen erittely hankkeeseen osallistuvien organisaatioiden kustannuksista ja rahoitussuunnitelmista.

Kustannusarvio

Koko hankkeen kustannusarvio (€)

Kustannuslaji	2011	2012	2013	Yhteensä
Palkat	78 000	79 500	71 100	228 600
Henkilösivukustannukset	39 155	39 924	35 941	115 020
Yleiskustannukset	114 372	116 539	103 762	334 672
Matkat	9 000	11 500	10 322	30 822
Aineet ja tarvikkeet	51 000	32 000	27 276	110 276
Ostettavat palvelut	4 000	4 000	4 000	12 000
Laiteostot	5 000	1 000	1 000	7 000
Muut kustannukset	1 150	230	230	1 610
YHTEENSÄ	301 677	284 693	253 631	840 000

Itä-Suomen yliopiston Pienhiukkas- ja aerosolitekniiikan laboratorio työosuuden kustannusarvio (€).
Projektissa työskentelevät tutkijatohtori ja projektitutkija.

Kustannuslaji	2011	2012	2013	Yhteensä
Palkat	25500	25500	23000	74000
Henkilösivukustannukset (48 %)	12240	12240	11040	35520
Yleiskustannukset (102 %)	38495	38495	34721	111710
Matkat	5000	5000	4000	14000
Aineet ja tarvikkeet	13000	11000	8770	32770
Ostettavat palvelut (kemialliset analyysit)	4000	4000	4000	12000
YHTEENSÄ	98235	96235	85531	280000

Itä-Suomen yliopiston Inhalaatiotoksikologian laboratorion työosuuden kustannusarvio (€).
Projektissa työskentelee erikoistutkija.

Kustannuslaji	2011	2012	2013	Yhteensä
Palkat	28 000	28 800	22 200	79 000
Henkilösivukustannukset (48 %)	13 440	13 824	10 656	37 920
Yleiskustannukset (102 %)	42 269	43 476	33 513	119 258
Matkat	4 000	4 000	3 822	11 822
Aineet ja tarvikkeet	12 000	10 000	10 000	32 000
YHTEENSÄ	99 709	100 100	80 191	280000

Ilmatieteen laitoksen työosuuden kustannusarvio (€). Projektissa työskentelee erikoistutkija. Aineet ja tarvikkeet ja laiteostot sisältävät kammiota varten hankittavan puhdasilmajärjestelmän sekä pienmittareita ja tarvikkeita.

Kustannuslaji	2011	2012	2013	Yhteensä
Palkat	24500	25200	25900	75600
Henkilösivukustannukset (55 %)	13475	13860	14245	41580
Yleiskustannukset (88,5 %)	33608	34568	35528	103704
Matkat	0	2500	2500	5000
Aineet ja tarvikkeet	26000	11000	8506	45506
Laiteostot	5000	1000	1000	7000
Muut kustannukset (ALV:it)	1150	230	230	1610
YHTEENSÄ	103733	88358	87909	280000

Rahoitussuunnitelma

Koko hankkeen rahoitussuunnitelman osuudet eri rahoittajien kesken vuosille 2011-2013 ovat: Tekes 95 %, yritykset 5 %.

Koko hankkeen rahoitussuunnitelma (€)

Rahoittaja	€
Tekes (95 %)	798000
Yritykset (5 %)	42000
Yhteensä	840000

Yritysrahoituksen muodostuminen:

Yritys	€
Energiateollisuus ry	15000
Soodakattilayhdistys	15000
Tulikivi Oyj	9000
Symo Oy	3000
Yhteensä	42000

Muu yritystuki

- Ecocat Oy, jälkikäsittelylaitteet ja -järjestelmät (ml. suunnittelu, raaka-aineet ja valmistus) sekä työpanos, arvo 10000 €
- Savon Voima Oyj, työpanos (noin 3 henkilötyöpäivää näytteenottoon valittujen tuotantolaitosten tuhkapäästöistä), arvo 1000 €
- Symo Oy, työpanos, arvo 3000 €
- Tulikivi Oyj, tulisijan toimitus tutkimuksiin (neuvottelut käynnissä)

Itä-Suomen yliopiston Pienhiukkas- ja aerosoliteknikan laboratorion työosuuden rahoitussuunnitelma (€)

Rahoittaja	€
Tekes (95%)	266000
Yritykset (5%)	14000
Yhteensä	280000

Itä-Suomen yliopiston Inhalaatiotoksikologian laboratorion työosuuden rahoitussuunnitelma (€)

Rahoittaja	€
Tekes (95%)	266000
Yritykset (5%)	14000
Yhteensä	280000

Ilmatieteen laitoksen työosuuden rahoitussuunnitelma (€)

Rahoittaja	€
Tekes (95%)	266000
Yritykset (5 %)	14000
Yhteensä	280000

7 Projektin riippuvuudet

Haettava projekti liittyy olennaisesti v. 2010-2011 käynnissä olevaan EAKR infrastruktuurin vahvistamishankkeeseen 'Ilmansaasteiden haitallisuuden tutkimus- ja testauslaitteisto'. Hankkeessa rakennetaan 25 m³ muutuntakammio ja linjat päästölähteen laimennuslinjastosta muutuntakammioon ja sieltä edelleen solujen altistuskammioon. Hankkeessa ostetaan kaupallinen solujen altistuslaitteisto, jota tullaan jatkokehittämään kansainvälisten yhteistyökumppanien kanssa sekä useita muita mittalaitteita mm. kaasujen ja hiukkasten mittauksia varten. Lisäksi hankkeessa tehdään mittavia tilojen muutostöitä: mm. muutuntakammioille on rakennettu tutkimushalliin toinen kerros ja solujen altistamista ja analyysijä varten on rakennettu korkeat laatukriteerit täyttävä puhdas tila. Hankkeen rahoitus kattaa vain investointi- ja rakentamiskuluja.

Lisäksi hanke liittyy mm. alla listattuihin käynnissä oleviin kansainvälisiin ja kotimaisella rahoituksella oleviin hankkeisiin. Nämä hankkeet tukevat tämän hakemuksen hanketta, mutta ovat siitä selkeästi erillisiä. Niissä tehtävät toksikologiset analyysit on tehty solualtistuksista, joissa solut on altistettu suodattimelta uutetuille hiukkasnäytteille.

- ERA-NET Biohealth: Tutkitaan biomassan polton päästöjen fysikaalis-kemiallisia ja toksikologisia ominaisuuksia.
- Heatox: Grazin yliopiston kanssa yhteistyössä selvitetään eri polttolaitteiden päästöjen fysikaalis-kemiallisia ja toksikologisia ominaisuuksia solu- ja eläinkokeilla.
- Nanopoltto: Selvitetään nanokokoisten lisäaineiden hyödyntämismahdollisuuksia polttoaineiden tuhka-aineista aiheutuvien ongelmien vähentämisessä.
- Bioher (Suomen Akatemia): Tutkitaan mm. suurten aluelaitosten ja raskaanpolttoöljyn päästöjen toksikologisia haittoja.
- Starship (Suomen Akatemia): Tutkitaan eri energiatuotantovaihtoehtojen hyvyttä huomioiden kasvihuonekaasupäästöjen lisäksi myös terveysvaikutukset.

8 Riskien tunnistaminen ja niihin varautuminen

- Muutuntakammion kontaminaatio-ongelmat. Kammion kontaminaatioastetta seurataan käyttäen tunnettua reaktiota. Kun mitattu vaste kammiossa muuttuu selvästi ja kontaminaatiotasoa todetaan häiritseväksi, Teflon-kammio vaihdetaan uuteen vastaavaan.
- Solualtistusvaiheeseen liittyvä kontaminaatoriski. Laboratorio on ylipaineinen ja se täyttää steriilin työskentelyn vaatimukset. Lisäksi kontaminaatiota seurataan jatkuvasti tausta-analyysin.
- Projektin toteuttaminen vaatii kolmen ryhmän välistä saumatonta yhteistyötä. Yhteistyötä edistetään pitämällä projektipalavereja sekä säännöllisen aikataulun mukaan että tämän lisäksi aina tarpeen vaatiessa. Lisäksi yhteishenkeä vahvistetaan vapaamuotoisin lounain ja illallisin.

9 Projektin tulosten hyödyntäminen

Projektista saatavien tulosten avulla voidaan arvioida eri lähteistä peräisin olevien päästöjen haitallisuutta sekä saada tietoa siitä, mitkä tekijät vaikuttavat haitallisten komponenttien esiintymiseen päästöissä ja miten haitallisten komponenttien määrään voidaan vaikuttaa. Näin projektissa mukana olevat yritykset voivat ennakoita lähitulevaisuudessa tiukentuvia päästömääräyksiä omassa tuotekehitystoiminnassaan, mikä parantaa paitsi mukana olevien yritysten, niin jatkossa myös muiden yritysten kilpailukykyä kansainvälisillä markkinoilla. Markkinointihyötyä saavutetaan jo projektin aikana ja se on maksimaalinen välittömästi projektin päättyttyä.

10 Viitteet

- Jalava PI, Salonen RO, Hytönen K, Pennanen AS, Happonen MS, Markkanen P, Tissari J, Frey A, Hillamo R, Jokiniemi J, Hirvonen M-R. (2010). Effect of combustion condition on cytotoxicity and inflammatory responses induced by residential wood combustion particles, *Atmospheric Environment* 44, 1691-1698.
- Kokkola H., H. Korhonen, K. E. J. Lehtinen, R. Makkonen, A. Asmi, S. Järvenoja, T. Anttila, A.-I. Partanen, M. Kulmala, H. Järvinen, A. Laaksonen, and V.-M. Kerminen (2008) SALSA – a Sectional Aerosol module for Large Scale Applications. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 2469-2483.
- Korhonen, H., Lehtinen, K. E. J. and Kulmala, M. (2004) Multicomponent aerosol dynamics model UHMA: model development and validation. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 757-771, 2004
- Ohlström, O.M., Lehtinen, K.E.J., Moisio, M., Jokiniemi, J.K. (2000) Fine-particle emissions of energy production in Finland. *Atmos. Environ.* Vol 34, pp. 3701-3711.
- Sippula O., K. Hytönen, J. Tissari, T. Raunemaa, J. Jokiniemi (2007) Effect of Wood Fuel on the Emissions from a Top-Feed Pellet Stove, *Energy Fuels*, 21 (2), 1151 -1160.

LIITE V

**Table 3.44 Examples of achieved NO_x-emission levels to air in some
pulp mills in Europe
BAT/BREF-dokumenttiluonnos
sivu 290**

Chapter 3

NO _x process emission in kg NO _x /ADt and mg/Nm ³ (expressed as NO ₂) including reference %-O ₂ content, as yearly average values (source: questionnaires 2007 and 2009, statistics from Swedish EPA and Finnish Environment Institute). The total process emissions do not include the auxiliary boilers							
Example mills (data source)	Recovery boiler (mg/Nm ³ (% O ₂)) and kg/ADt	Lime kiln (mg/Nm ³ (%O ₂)) and (kg NO _x /ADt)	Separate furnace (mg/Nm ³ (%O ₂)) and (kg NO _x /ADt)	Total from process (kg NO _x /ADt)	Wood raw material used and type of pulp manufactured (bleached/unbleached)	N-content of the wood (% of dry solids) and black liquor N load to the RB (kg N/ADt)	NO _x emission control techniques applied on the recovery boiler (RB) and the lime kiln (LK); other factors of influence not yet mentioned
Zellstoff- und Papierfabrik Rosenthal (Questionnaire '07)	BL, WG, LO, NG 164 (3 % O ₂) 0.98 kg NO _x /ADt	NG 295 (no O ₂ reference) 0.16 kg NO _x /ADt	SG, M, LO, NG No data	1.14 kg NO _x /ADt	Softwood, bleached pulp	No data	RB: 3rd air level LK: None
Zellstoff Stendal (Questionnaire '07)	BL, NG, LO, WG 150 (6 % O ₂) 1.26 kg NO _x /ADt	NG, LO 413 (no O ₂ reference) 0.16 kg NO _x /ADt	SG, M, T, LO 134 (9 % O ₂) 0.02 kg NO _x /ADt	1.44 kg NO _x /ADt	Softwood, bleached pulp	No data	RB: 4th air level LK: Low NO _x technique,
Stora Enso Enocell (Finnish statistical data '06)				1.37 kg NO _x /ADt			
Stora Enso Oulo (Finnish statistical data '06)				1.14 kg NO _x /ADt			
Oy Metsä-Botnia Ab, Rauma mill (Questionnaire '09)				1.79 kg NO _x /ADt			
UPM Wisaforest (Finnish statistical data '06)				1.18 kg NO _x /ADt			
Stora Enso Veitsiluoto (Finnish statistical data '06)				1.27 kg NO _x /ADt			
Södra Cell AB, Mönsterås Bruk (Swedish statistics '07)	0.76	0.28	0.07	1.11 kg NO _x /ADt			
Södra Cell AB, Mörrum Bruk (Swedish statistics '07)	0.87	0.15		1.02 kg NO _x /ADt			
Södra Cell AB, Varro Bruk (Swedish statistics '07)	1.02	0.20		1.22 kg NO _x /ADt			
Billerud AB, Karlsborgs bruk (Swedish statistics '07)	1.05	0.08	0.03	1.16 kg NO _x /ADt			
Stora Enso, Skoghalls Bruk (Swedish statistics '07)	1.02	0.07	0.03	1.13 kg NO _x /ADt			
Celulose Beira Industrial (Celbi), Figueira da Foz (Questionnaire '09)	132 (8 % O ₂) 0.92 kg NO _x /ADt	205 (8 % O ₂) 0.17 kg NO _x /ADt	993 (8 % O ₂) 0.09 kg NO _x /ADt	1.18 kg NO _x /ADt	Eucalyptus bleached pulp		RB: 3rd air level LK: None
Celtejo, Figueira da Foz (Questionnaire '09)	149 (8 % O ₂) 0.91 kg NO _x /ADt	298 (8 % O ₂) 0.14 kg NO _x /ADt	(-)	1.05 kg NO _x /ADt	Eucalyptus bleached pulp		RB: 3rd air level LK: None
Portucel, Fábrica de Cacia (Questionnaire '09)	121 (8 % O ₂) 0.73 kg NO _x /ADt	245 (8 % O ₂) 0.24 kg NO _x /ADt	(-)	0.97 kg NO _x /ADt	Eucalyptus bleached pulp		RB: 3rd air level LK: None
Abbreviations for the fuels used that are indicated in columns 2 to 4: Black liquor (BL), Strong odour gases (SG), Weak odour gases (WG), Methanol, (M), Turpentine (T), Biosludge, Natural gas (NG), Light oil (LO), Heavy oil (HO), Tall oil (TO), others (please specify)							

Table 3.44: Examples of achieved NO_x emission levels to air of some pulp mills in Europe

LIITE VI

KTR/LTR/YTR

**Happokastepiste / savukaasujen loppulämpötila – projektiehdotus
23.6.2010**

23.06.2010
Marja Heinola

Soodakattilan savukaasun loppulämpötila

Työn tarkoituksena on löytää soodakattilan savukaasun matalin taloudellinen loppulämpötila. Tämä on tullut tärkeäksi viime vuosina, kun sähkösuotimen jälkeen on kytketty savukaasun jäähdyttimet. Käytetyt materiaalit jäähdytysprosessin jälkeen ovat hiiliterästä.

Kuinka hyvin soodakattilan savukaasujen happokastepiste osataan määrittää, aiheutuuko todellista korroosiota hiiliteräksellä, kun olemme lähellä ko. pistettä. Kuinka pitkät SO_2/SO_3 -emissiojaksot riittävät aiheuttamaan huomioonotettavaa korroosiota.

Tutkimus käsittää kokeellisen osuuden I sekä teoreettisen osuuden, joista jälkimmäisessä vertaillaan olemassa olevien happokastepisteen laskentakaavoja. Lisäksi teoreettisessa osuudessa voisi olla lyhyt kirjallisuusselvitys selvitettävän ongelman tämän hetkisestä tietämyksestä.

Kokeellinen osuus I käsittää happokastepistemittaukset toimivalla soodakattilalla, jossa hetkittäin esiintyy myös SO_2 :ta. Savukaasuanalysointoreilla mitataan savukaasun $\text{SO}_2, \text{SO}_3, \text{O}_2, \text{HCl}$. Myös lauhtuvan kaasun pH mitataan, sikäli kun sovellettava mittausmenetelmä löytyy. (Menetelmä voisi olla sovellus pölymittauksesta, jossa imetään kaasu pH säädettyyn nesteeseen ja liuoksesta mitataan lauhtuvan kaasun pH vrt. Dekatin Na-, K-spesifiset ionimetrit.)

Myöhemmin toteutettava:

Kokeellinen II osuus käsittää korroosiosondin, jossa kolmeen eri lämpötilaan säädettyä materiaalikomponenttia on toimivan soodakattilan savukaasukanavassa sähkösuotimen jälkeen altistettuna korroosiolle. Lämpötilat 200°C , 110°C ja mahdollisimman matala riippuen jäähdyttävän väliaineen lämpötilasta.

Korroosiosondin altistuksen ajan savukaasuanalysointoreilla mitataan savukaasun $\text{SO}_2, \text{SO}_3, \text{O}_2, \text{HCl}$. Lisäksi mahdollinen happokastepistemittari otetaan rinnalle mittausjakson ajaksi.

LIITE VII

**Jorma Torniainen, VTT
Mustalipeän viskositeetit – tarjous
7.9.2010**

Suomen Soodakattilayhdistys ry
Lipeätyöryhmä/Markus Nieminen

1. Mustalipeän viskositeetti

1990-luvulla on tehty laaja selvitys mustalipeistä ja niiden ominaisuuksista (LIEKKI 2-ohjelmassa). Lipeätyöryhmän kokouksessa II/2010 5.5.2010 todettiin, että nyt saattaisi olla aika päivittää esim. viskositeettikäyrät ja selvittää onko tilanne jotenkin muuttunut 15 vuodessa. Vertailun tekeminen vanhoihin arvoihin on vaikeaa, koska viskositeettilaitteisto on vaihtunut ja nyt mittaus tehtäisiin polttolipeästä. Mutta todettiin, että mittauksilla kuitenkin voitaisiin saada selville lipeiden keskinäinen järjestys viskositeetin suhteen ja verrata sitä 90-luvulla saatuihin arvoihin.

2. Aikataulu

Jos kaikista Suomen sellutehtaista otetaan yksi polttolipeänäyte (eli 15 näytettä), menee niiden viskositeettimäärittäykseen 4-6 viikkoa.

3. Hinta

Edellä mainitut 15 viskositeettimäärittäystä yhdessä lämpötilassa tulevat maksamaan yhteensä **9750 EUR (+ALV) eli 650 EUR/näyte**.

Jos viskositeetit halutaan useammassa eri lämpötilassa, maksavat lisälämpötilat näytettä kohden 360 EUR (+ALV)/lämpötila.

4. Raportointi

Tulokset raportoidaan viskositeettikäyränä kuiva-aineen funktiona sekä Excel-taulukkoina.

Työ laskutetaan, kun tulokset on toimitettu asiakkaalle.

Tarjous on voimassa: 31.12.2010 sakka.

Maksuehdot: 14 pv netto FIN

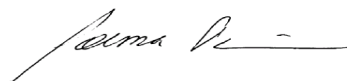
Viivästyskorko: 9,5 %

Toimitusehdot: VTT Expert Services:n yleiset sopimusehdot.

ALV lauseke: Hinnat ovat arvonlisäverottomia, niihin lisätään laskutettaessa toimitushetkellä voimassa olevan verokannan mukainen arvonlisävero.

Toivomme tarjouksen sopivan teille ja johtavan tilaukseen.

VTT Expert Services Oy



Jorma Torniainen
Senior Consultant
Puh: 040-8294669
e-mail: jorma.torniainen@vtt.fi

LIITE VIII

SKYREC:

**Mikko Hupa, Nikolai DeMartini and Anders Brink, Åbo Akademi
Utilization of Pyrolysis Gases from the Recovery Boiler - offer**

7.6.2010



Finnish Recovery Boiler Committee SkyRec

Utilization of Pyrolysis Gases from the Recovery Boiler

Proposal for preliminary studies, project plan 2010

07.06 2010

Mikko Hupa, Nikolai DeMartini and Anders Brink
Åbo Akademi University

Background

There is an interest to replace fossil fuels in pulp mills. One theoretical possibility is to extract gases from the lower part of the recovery boiler. These gases potentially have a high enough heating value to be used in the lime kiln. In addition, extracting pyrolysis gases can also potentially increase the recovery boiler capacity.

Offer

The Laboratory of Inorganic Chemistry, Åbo Akademi, Turku, offers to do the work described in the attached research plan for the Finnish Recovery Boiler Committee.

The price of the work is:

8 500 euro + VAT

This work will be finished by 31.12 2010 and reported at a common meeting and as a presentation handout. The report will explain the calculation procedures and result concerning heating value of the extracted pyrolysis gas and the upper and the lower limits for fume content.



“Utilization of Pyrolysis Gases from the Recovery Boiler”

Mikko Hupa, Nikolai DeMartini ad Anders Brink

Extracting pyrolysis gas from the lower part of the recovery boiler could possibly be used to replace fossil fuels in the lime kiln. This study will use mass balance and energy balance calculations to study possibilities for extracting pyrolysis gases from the lower part of a recovery boiler. The extracted amount will be assumed to be such that it would cover the need of the lime kiln. In addition to the mass and energy balances, existing CFD calculations of two Kraft recovery boilers will be investigated. The aim of this latter part is to establish typical variation in the gas composition in the lower part of existing boilers as well as to discuss the amount and role of the particulate matter in the lower gas atmosphere.

Mass balance and energy balance calculations of pyrolysis gas extraction.

This part of the study includes basic mass and energy balance calculations of the lower part of the furnace. In the calculations the assumption will be that the remaining water will be released together with the pyrolysis gases. The amount of pyrolysis gases will be based on experience from the Åbo Akademi Single Particle Furnace. The composition of the pyrolysis gases will be determined assuming reasonable values for the unknown parameters (pyrolysis heat etc.). Further, calculations will be performed where the released pyrolysis gas is allowed to react to equilibrium with various amounts of air. In this calculation, a constant temperature of 900 °C will be assumed.

Analysis of the gas composition above the bed in two recovery boilers using existing CFD results.

In this part the local composition of the gas above the bed will be examined and the heating value of the gas extracted from different locations in the lower furnace will be calculated. In addition, some general conclusion will be drawn on how favorable conditions can be obtained.

Dust content in the pyrolysis gas.

The upper and the lower limits for fume content in the lower part of the boiler will be estimated using relevant experience at Åbo Akademi.

LIITE IX

SKYREC:

Pekka Pohjanne, VTT

Preliminary analysis of the furnace test materials

31.8.2010

SKYREC

Tulipesän sondinäytteiden analysointi

- Alustavia tuloksia sondista 4

KTR 31.8.2010

VTT Technical Research Centre of Finland

Korroosionopeuden määrittäminen – alkuperäiset suunnitelmat

Perustuu massamuutosten sekä näytepaksuuden ja paksuusprofiilin määrittämiseen

A. Painohäviöt/massamuutokset - tehdään kaksivaiheisena:

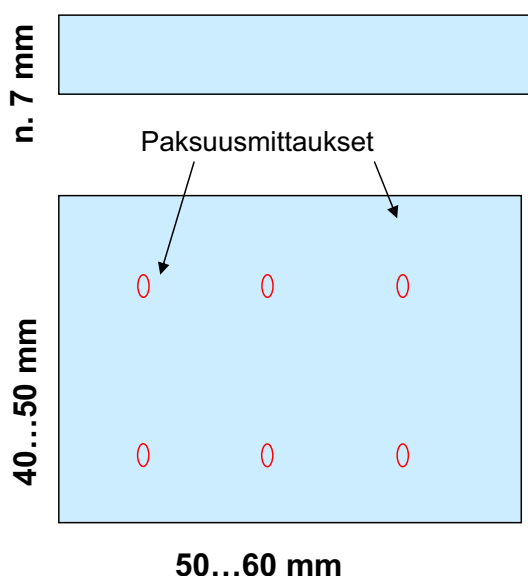
- I. Ennen näytteiden sondiin asennusta:
 - Näytteiden tarkka punnitus & pinta-alamittaus
- II. Kokeen jälkeen näytteiden sondista irrotuksen jälkeen:
 - Pienen näytepalan irroitus edustavasta kohdasta, palan punnitus & pinta-alamittaus
 - **Painohäviö/massamuutos saadaan laskettua pinta-alan skaalauksen avulla**

B. Paksuusmittaukset

- I. Ennen sondiin asennusta:
 - Kohdistuspisteet näytteen takapinnalle & paksuusmittaus hiotusta pinnasta (6 pistettä). **Hiotulla pinnalla 0,005 mm vaatimus ei ole ongelma.**
- II. Kokeen jälkeen näytteiden sondista irrotuksen jälkeen:
 - 2 poikkileikkaushiettä takapinnalle merkittyjen kohdistuspisteiden kohdalta
 - Paksuusmittaukset poikkileikkaushieistä joko optisella metalli-/mittamikroskoopilla tai hieistä kuva-analyysillä. Tarkkuutta heikentävät mm. poikkeamat kohdistuspisteistä, kallistusvirheet sekä paksut näytteet.
 - **0,005 mm vaatimus ei ole mahdotonta, mutta saavuttaminen vaatii tarkkuutta (= työtä).**

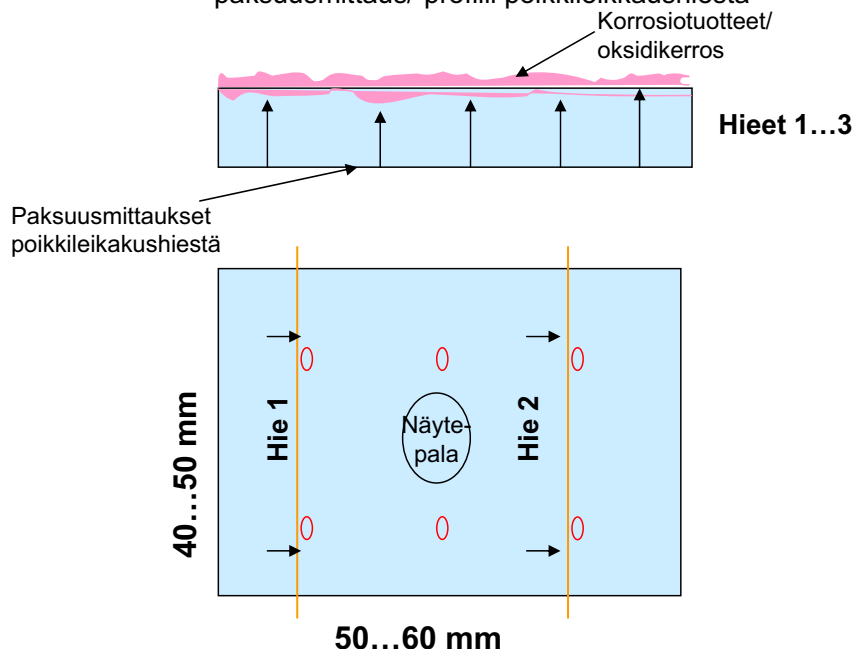
Ennen näytteiden hitsausta sondiin

- Näytteiden hionta
- Nollakohta-/kohdistusmerkinnät takapinnalle (näytteet hitsataan kiinni, jolloin reunat menetetään)
- Paksuusmittaus 6 kohdasta korroosionopeuden laskentaa varten
- Tarkka pinta-alan määrittäminen ja punnitus painohäviön määrittämistä varten



Kokeen jälkeen

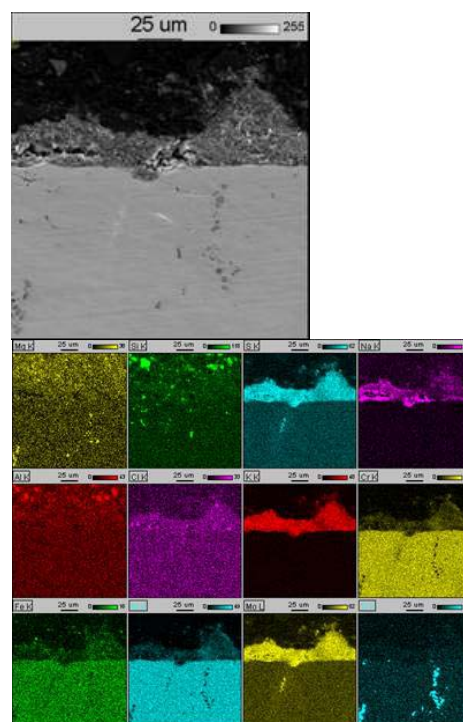
- Näytteiden irroitus sondista timanttileikkurilla
- Pienen näytepalan irroitus painohäviömitatuksia varten, näytteen tarkka pinta-alan määrittäminen ja punnitus
- 2. poikkileikkaushiettä samoista kohdista samoista kohdista kuin lähtömittaukset sekä paksuusmittaus/-profiili poikkileikkaushiestä



Näytteiden karakterisointi - toteutusehdotus

Karakterisointi:

- Korroosionmuoto, korroosiotuotekerrosten koostumus ja rakenne poikkileikkaushiestä (samat kuin paksuusmittauksissa),
 - Optinen metallografia,
 - SEM/EDS koostumusanalyysit
- Pinnoitteiden huokoisuus, rakenne (ruisku- ja hitsauspinnoitteet)
 - Optinen metallografia,
 - SEM/EDS koostumusanalyysit



Sondi 4 – Alustavia tuloksia

Sondi 4 – Näytteet ennen koetta/hitsausta sondiin



Sondi 4 - Näytteet ennen koetta/hitsausta sondiin



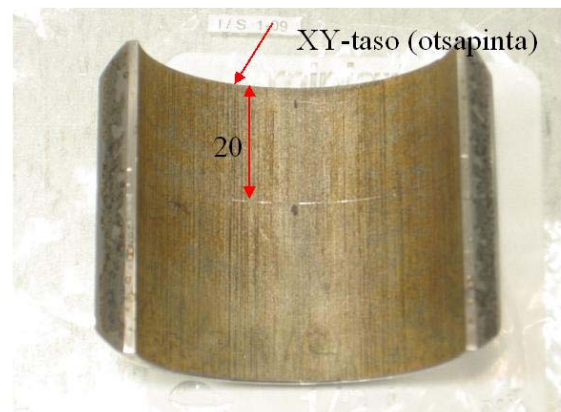
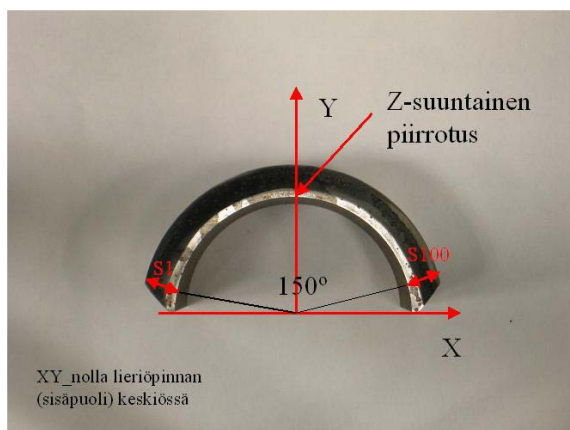
Sondi 4 - Näytteet ennen koetta/hitsausta sondiin



Sondi 4 - Näytteet ennen koetta/hitsausta sondiin

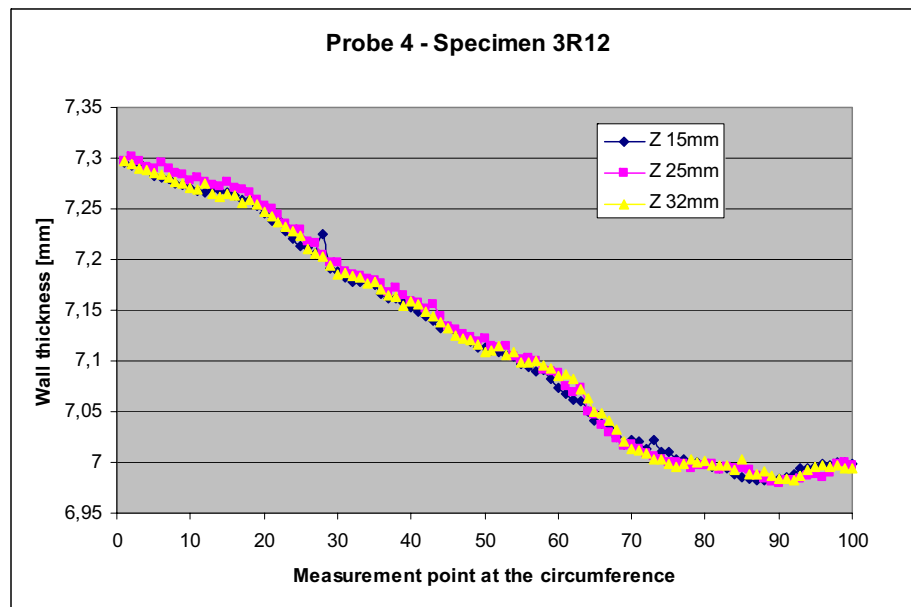


Sondi 4 - Paksuusmittaukset ennen hitsausta sondiin (Mikes)

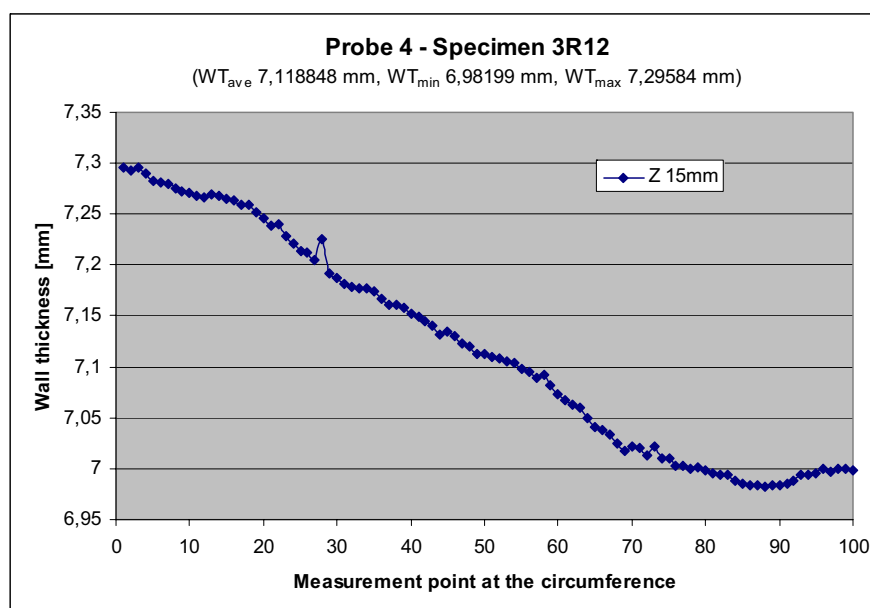


- Koko näytteen kehä (100 mittapistettä)
- Kolme kohtaa 15 mm, 25 mm ja 32 mm

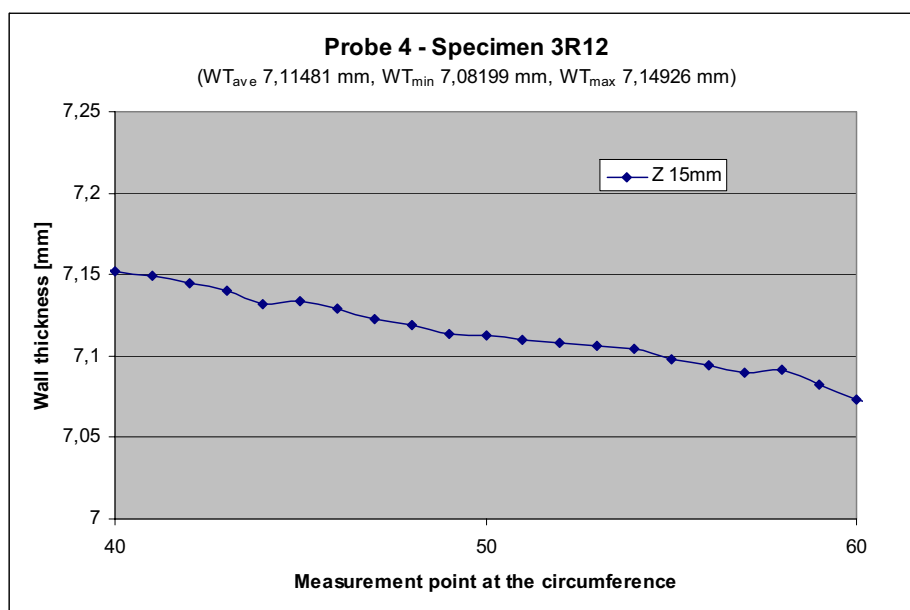
Sondi 4 - Paksuusmittaukset ennen hitsausta sondiin (Mikes)



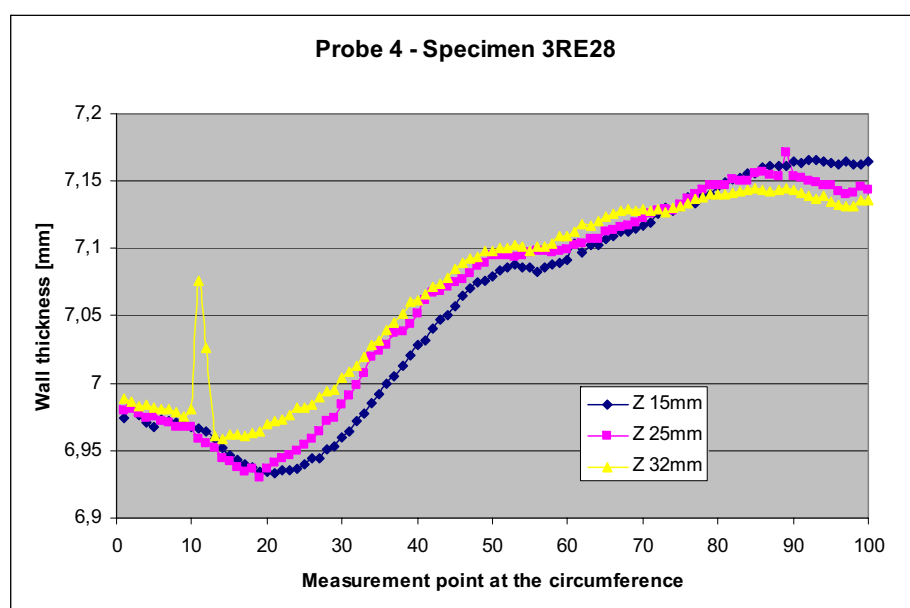
Sondi 4 - Paksuusmittaukset ennen hitsausta sondiin (Mikes)



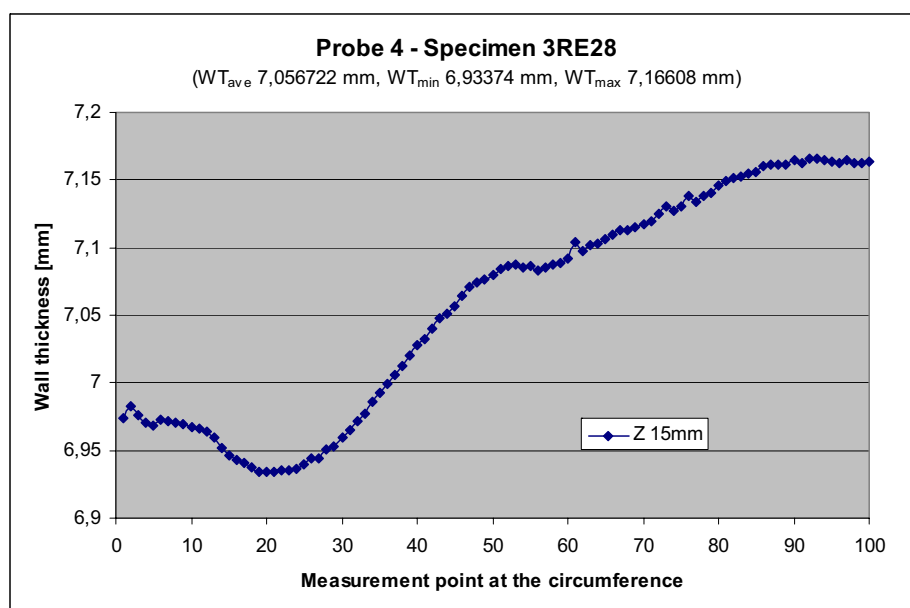
Sondi 4 - Paksuusmittaukset ennen hitsausta sondiin (Mikes)



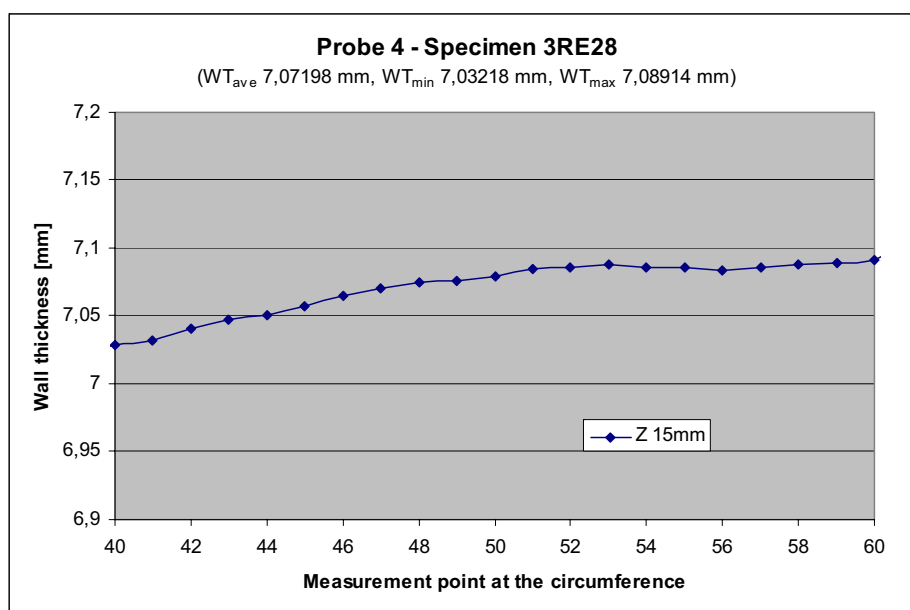
Sondi 4 - Paksuusmittaukset ennen hitsausta sondiin (Mikes)



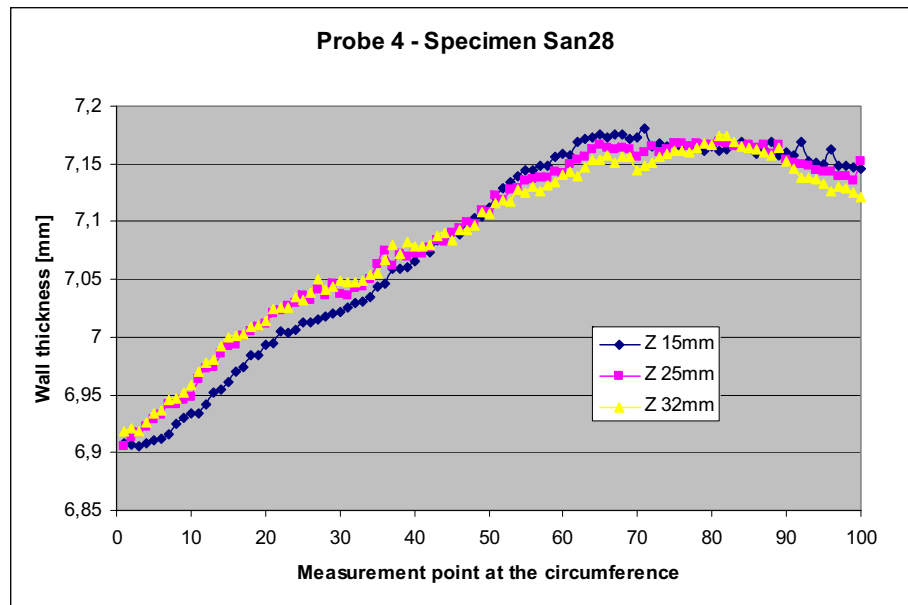
Sondi 4 - Paksuusmittaukset ennen hitsausta sondiin (Mikes)



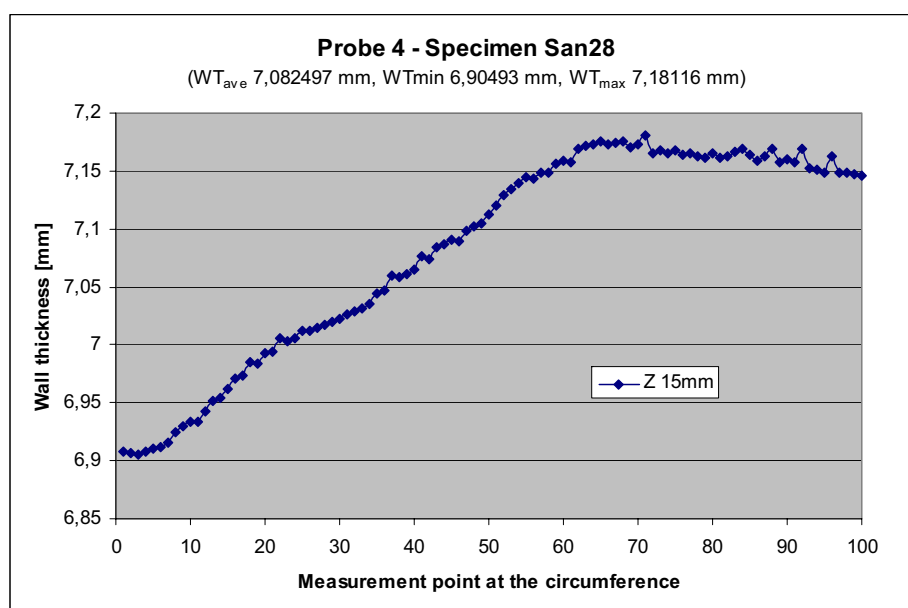
Sondi 4 - Paksuusmittaukset ennen hitsausta sondiin (Mikes)



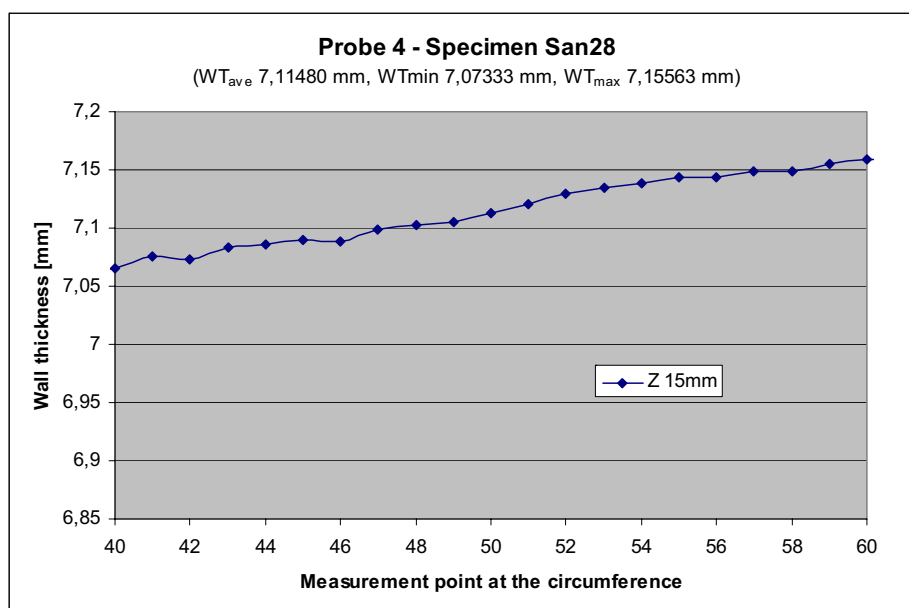
Sondi 4 - Paksuusmittaukset ennen hitsausta sondiin (Mikes)



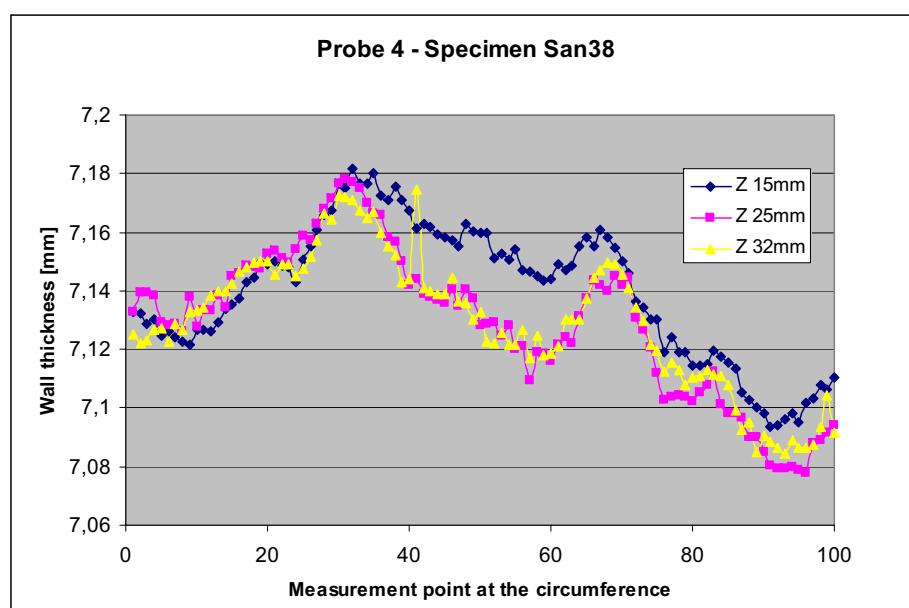
Sondi 4 - Paksuusmittaukset ennen hitsausta sondiin (Mikes)



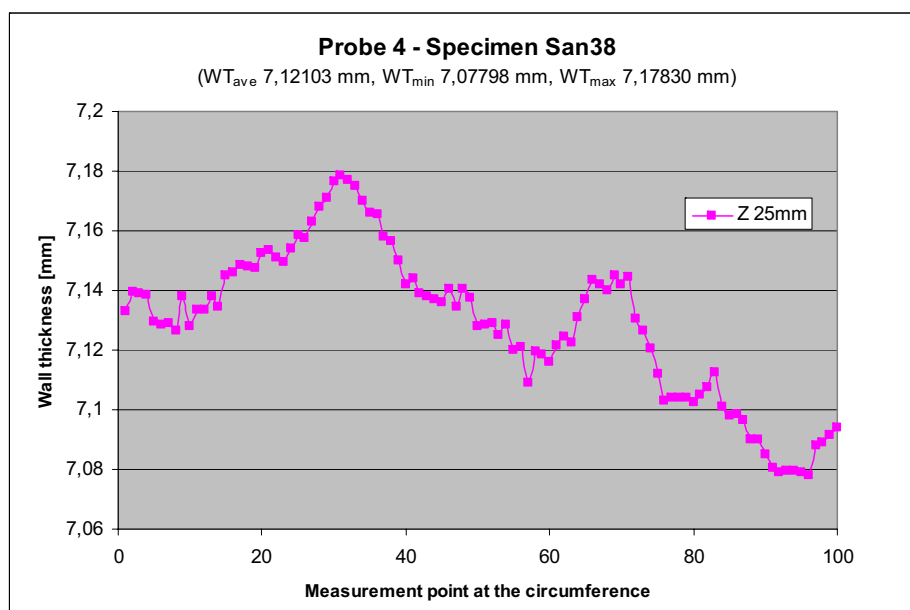
Sondi 4 - Paksuusmittaukset ennen hitsausta sondiin (Mikes)



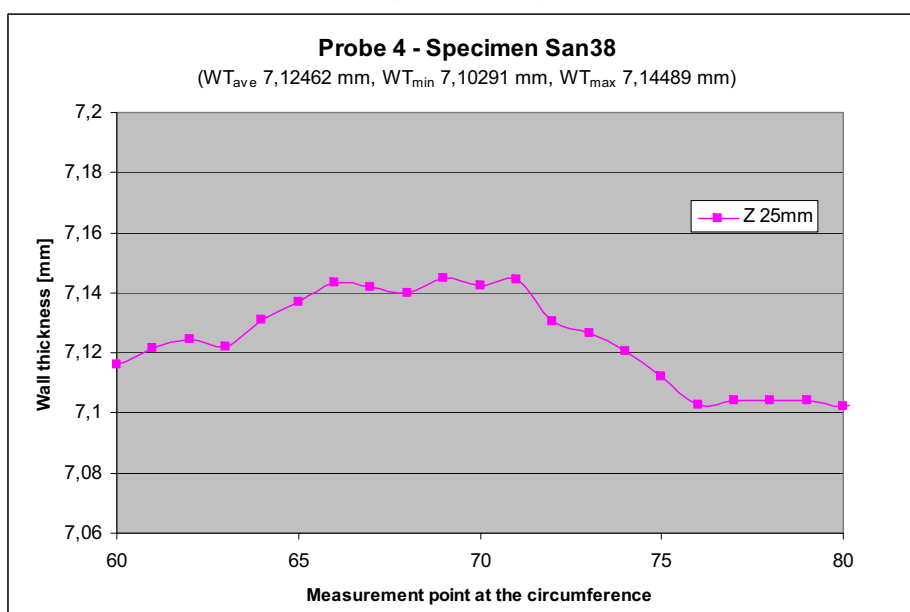
Sondi 4 - Paksuusmittaukset ennen hitsausta sondiin (Mikes)



Sondi 4 - Paksuusmittaukset ennen hitsausta sondiin (Mikes)



Sondi 4 - Paksuusmittaukset ennen hitsausta sondiin (Mikes)



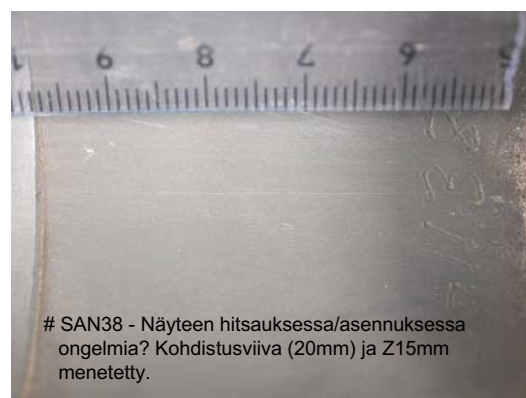
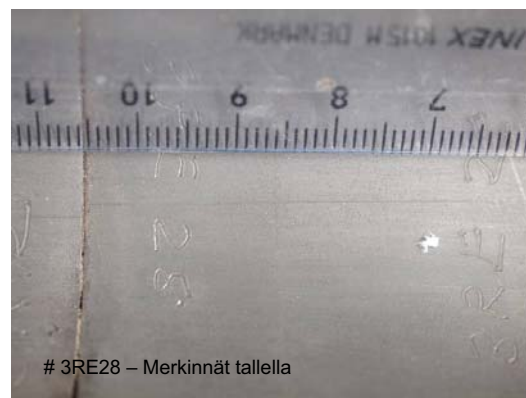
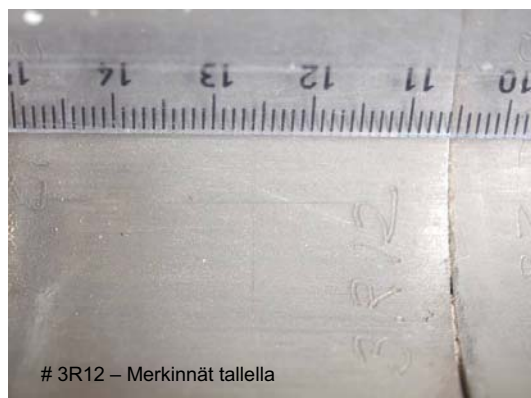
Sondi 4 – Kokeen jälkeen ennen paloittelua



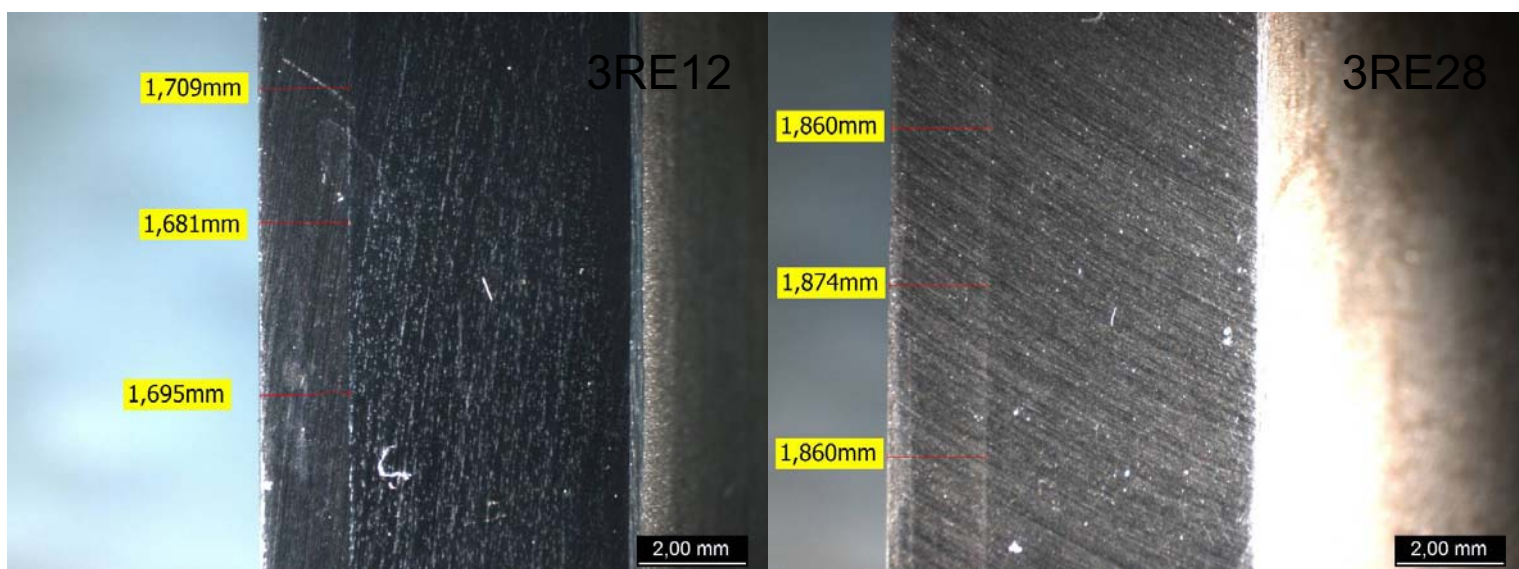
Sondi 4 – Kokeen jälkeen ennen paloittelua



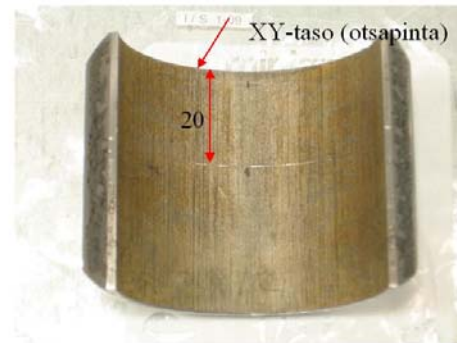
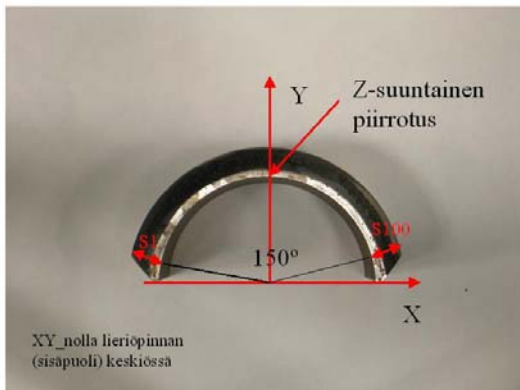
Sondi 4 – Näytteiden sisäpinnat kokeen jälkeen ennen paloittelua



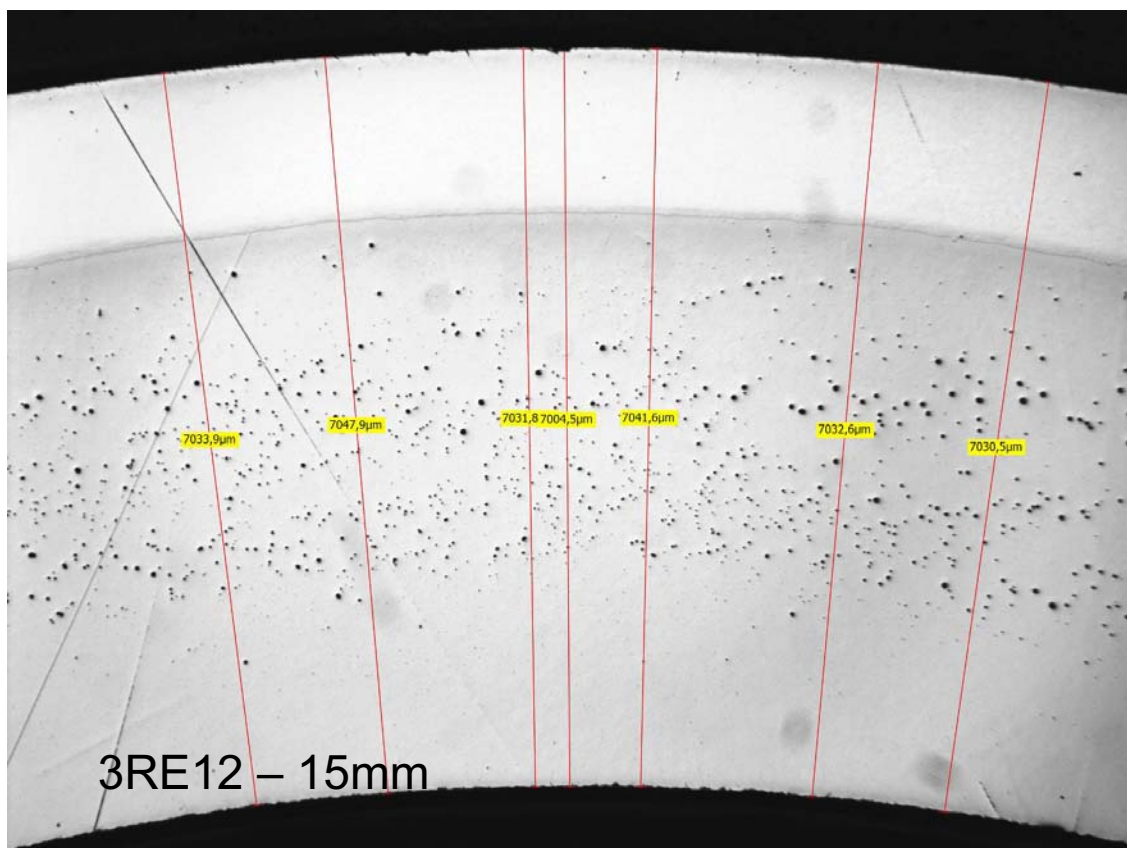
Sondi 4 - Näytteet

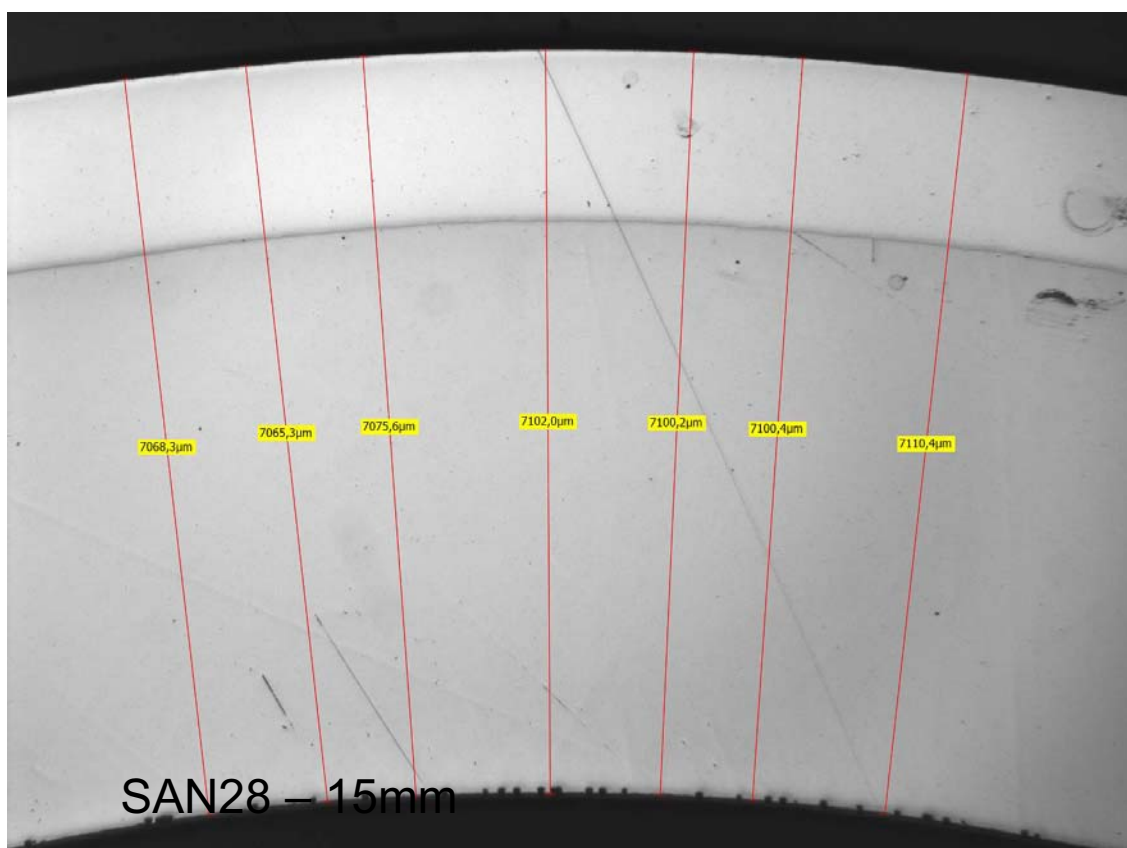
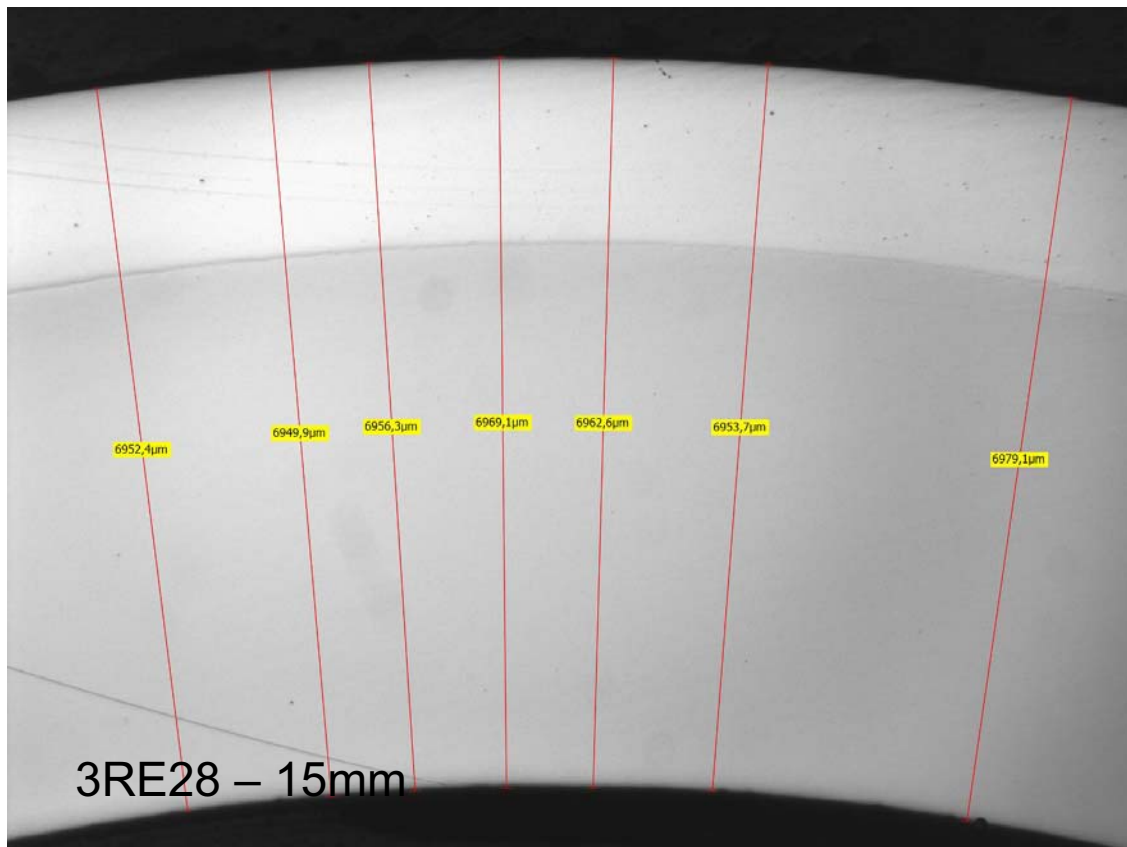


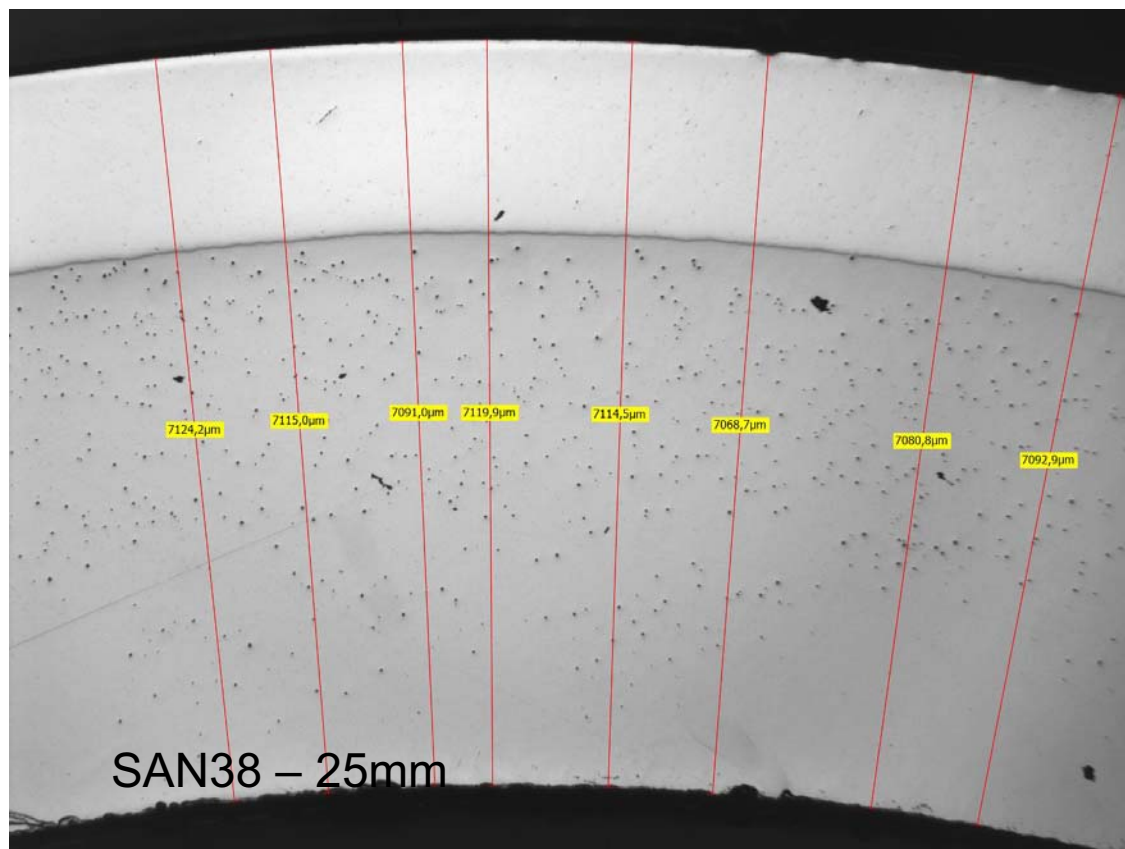
Sondi 4 - Paksuusmittaukset kokeen jälkeen



- Poikkileikkaushiestä optisella metallimikroskoopilla ja kuvankäsittelyohjelmalla
 - ✓ 3R12, 3RE28 ja SAN 28 näytteiden huipusta (~ Mikes S40...S60) ja "syvyydestä" Z 15mm
 - ✓ SAN 38 huipun läheltä (~ Mikes S60...S80) ja "syvyydestä" Z 25mm



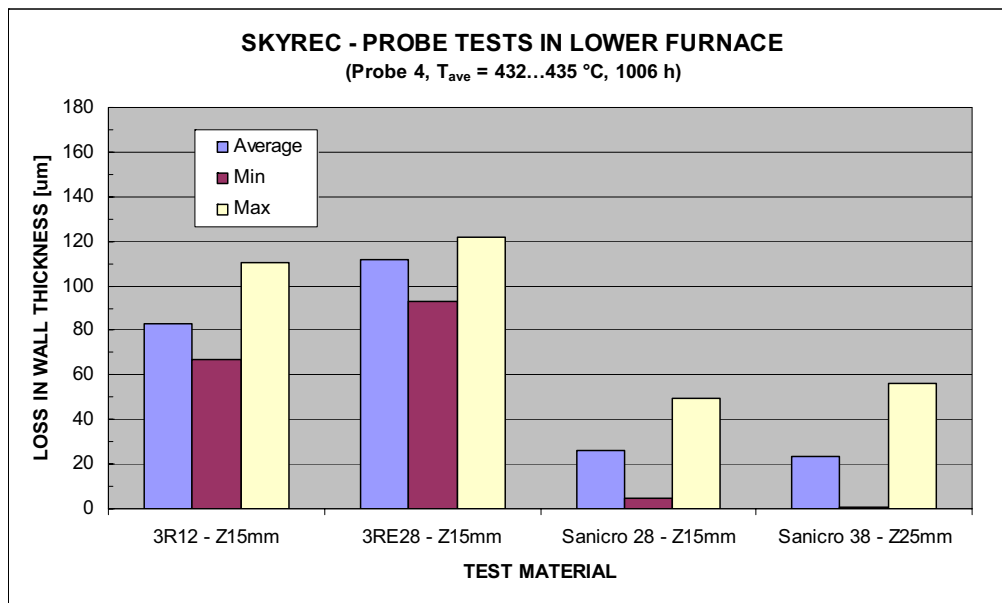




Sondi 4 - Paksuusmittaukset kokeen jälkeen

Material/ Measurement location	Wall thickness (at pos. 15 mm)					Decrease in wall thickness in 1000 h		
	Measurement position	Initial [mm] (Measured by Mikes) Note: min./max. values are not used in calculations		After the 1000 h test [mm] (OM from cross section)			[mm]	[µm]
3R12 - Z15mm	At the apex	Average	7,11481	Average	7,0318	Average	0,0830	83
		min.	7,08199	min.	7,0045	max.	0,1103	110
		max.	7,14926	max.	7,0479	min.	0,0669	67
3RE28 - Z15mm	At the apex	Average	7,07198	Average	6,9604	Average	0,1115	112
		min.	7,03218	min.	6,9499	max.	0,1221	122
		max.	7,08914	max.	6,9791	min.	0,0929	93
Sanicro 28 - Z15mm	At the apex	Average	7,11480	Average	7,0889	Average	0,0259	26
		min.	7,07333	min.	7,0653	max.	0,0495	49
		max.	7,15563	max.	7,1104	min.	0,0044	4
Sanicro 38 - Z25mm	20° from the apex	Average	7,12462	Average	7,1009	Average	0,0237	24
		min.	7,10291	min.	7,0687	max.	0,0559	56
		max.	7,14489	max.	7,1242	min.	0,0004	0

Sondi 4 - Paksuusmittaukset kokeen jälkeen



Sondit 4 ja 5

- ✓ Poikkileikkaushiellä ei saada luotettavaa/tarkkaa tietoa seinämänpaksuudenmuutoksista eikä siten myöskään korroosionopeuksista
- ✓ Kokeillaan näytteiden paksuusprofiilien mittausta vk. 36
 - Enemmän mittapisteitä, kohdistusongelman merkitys pienenee(?)
 - Sondi 4
 - 3R12, 3RE12 ja SAN28 – kohdat Z25 mm ja Z32 mm)
 - SAN38 – kohta Z32 mm (vain tämä jäljellä)
 - Sondi 5 – kaikki näytteet (3R12, HR11N, SAN38, Super 625)
 - Poikkileikkaushieet vk 36/37 (Z15 mm)
 - Paksuusprofiilit (Z25 mm ja Z32 mm) vk. 36



**VTT creates business from
technology**

LIITE X

SKYREC:

Tero Luukkonen, JP-analyses/OY/Cewic
Aktiivihiiisuodatuksen ja UV-käsittelyn soveltaminen
suolanpoistolaitokseen lisäveden TOC-tason alentamisessa – tilanne
30.8.2010

Aktiivihiiლისუოდატუკსენ, UV-კასიტელენ ჯა კაანტეისოსმოსინ ვერაილუ სოოდაკატტილალაიტოკსენ ლისავედენ ორგანისენ აინეენ ვაჲენტამისეჲსა: ტილანე 21.9.2010

1. Aktiivihii

Tehty:

- Kesäkuusta 2010 asti säännöllinen TOC-tasojen mittaus TSP-vedestä ja AC-suodattimen jälkeen
- AC + MB -kytkennän vaikutus TOC-reduktioon
- Online-johtokykymittausten käyttöönotto ja datan kerääminen
- Aktiivihiiapatjan biologisen toiminnan herätyskoe (käytetyn hiilen lisääminen suodattimeen)
- Biologisen suodatuksen merkityksen arviointi (kuuman lauhteen suodatus)
- Virtaaman vaikutus TOC-reduktioon ja johtokykyyn
- Pesäkelukumäärietyksii
- BET-määrietyksii hiilestä
- Molekyylien kokojakaumamäärietykset (SEC) vedenpuhdistusprosessista
- Täysimittakaavaisen suodattimen mitoituskelma yhteistyössä Vesi-Paulin kanssa

Tekemättä:

- Ionikromatografiamäärietykset
- Organisen aineen karakterisointi LC-OCD-menetelmällä
- Suodatuskoe Pietarsaaressa
- Suodattimen, aktiivihiiilen ja hiilen regeneroinnin kustannusten selvitys
- Pitkän aikavälin suodatuskoe (hiilen kapasiteetin selvitys)

2. UV

Tehty:

- Selvitetty TOC-poistoon soveltuvien laitteiden valmistajat ja maahantuojat
- Saatu varmistettua koelaitteen saaminen Hanovialta

Tekemättä:

- UV-koe ja siihen liittyvät TOC- ja johtokykymäärietykset
- UV-koe Pietarsaaressa
- UV-laitteen ja käytön kustannusten selvitys

3. Käänteisosmoosi

Tehty:

- Tarjouspyyntöjen lähettäminen (21.9. mennessä saatu yksi tarjous)

Tekemättä:

- (Mahdollinen koeajo)

Aktiivihiili, UV-käsittely ja käänteisosmoosi soodakattilalaitoksen lisäveden TOC:n poistossa

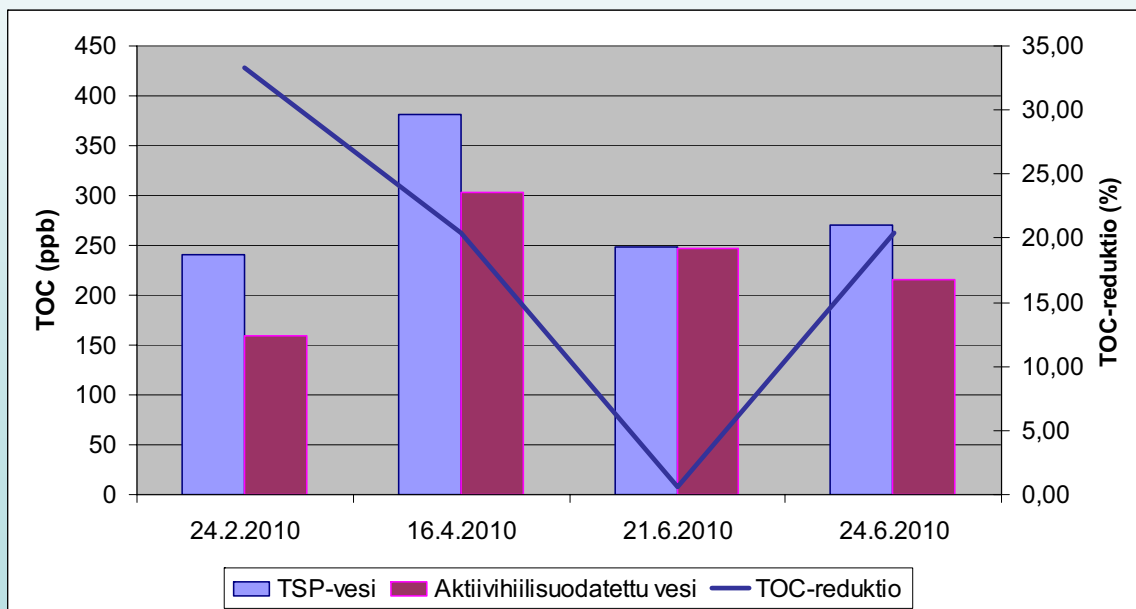
Tero Luukkonen, 31.8.2010

Esityksen sisältö

1. Aktiivihiilikokeiden tuloksia
 - TOC-tulokset
 - Pesäkelukumääritykset
 - Aktiivihiilen biologisen toiminnan herätyskokeet
 - Aktiivihiili ja sekavaihdin
 - Johtokykymittausten tuloksia
 - Muut kokeet
2. UV-kokeiden tilanne
3. RO-selvityksen tilanne

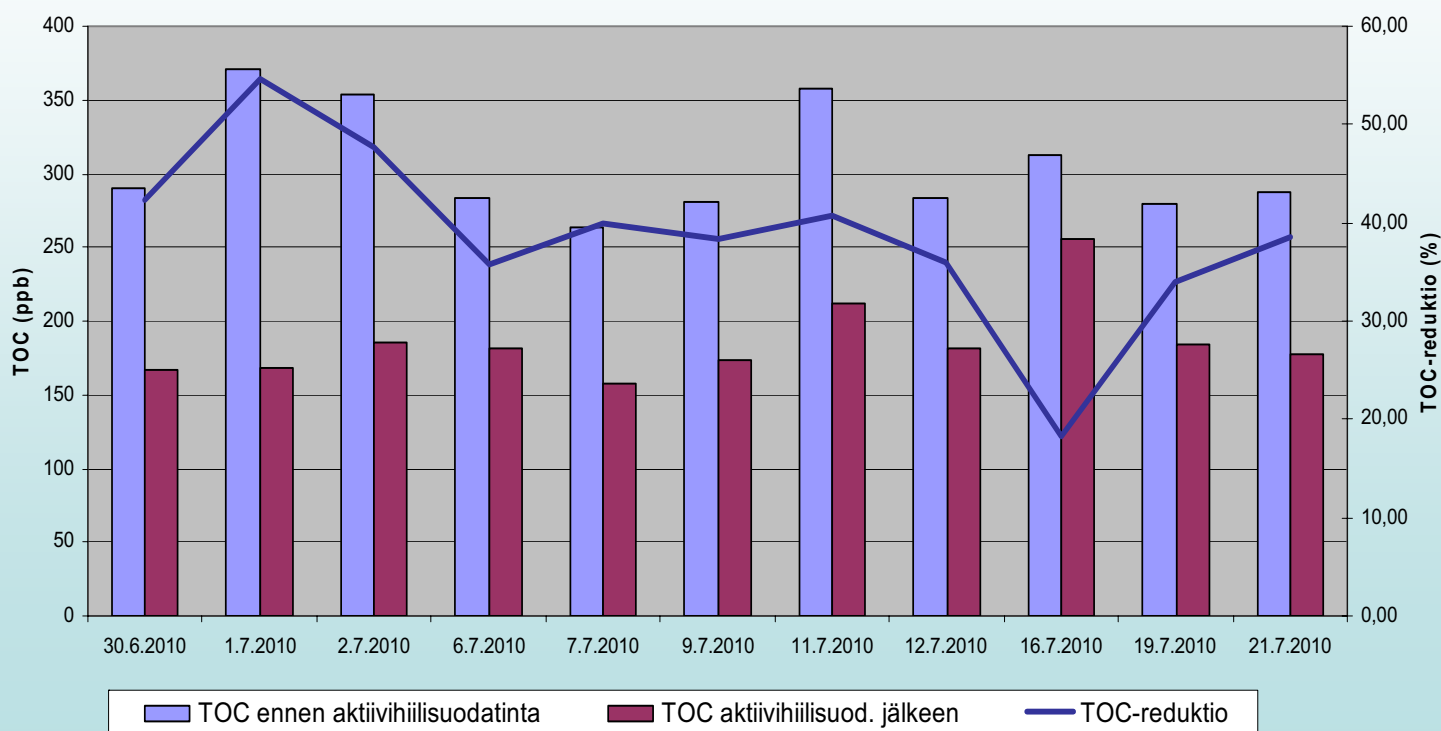
TOC-tulokset, 1/3

- Aktiivihiiლისუოდატიმесса sama hiilipatja 24.2. - 28.6.2010
- Toiminta epätehokasta verrattuna ed. projektin yhteydessä havaittuihin TOC-reduktioihin



TOC-tulokset, 2/3

- 28.6. käyttöön otetun hiilipatjan tulokset



TOC-tulokset, 3/3

- 28.6. käyttöön otetun hiilipatjan toiminta parempaa kuin 24.2. - 27.6.2010, mutta reduktio ei silti ole yhtä hyvä kuin vuoden 2009 lopulla tehdyissä kokeissa
- Mahdollinen syy: raakaveden korkeampi TOC tai TOC:n erilainen koostumus

Pesäkelukumääritykset

- Pesäkelukumäärä kasvaa aktiivihiiisuodattimessa → suodattimessa biologista aktiivisuutta

Näyte	Pesäkeluku (36 °C, 48 h)	Pesäkeluku (22 °C, 68 h)
TSP-vesi, 2.7.2010	0	4
Aktiivihiiisuodatettu, 2.7.2010	3	7

Aktiivihiilen biologisen aktiivisuuden herätys, 1/2

- Kokeiltu siirtää suodatin aiempaan prosessivaiheeseen (ennen suolanpoistosarjaa): todennäköisesti veden desinfiointiin käytetty kloori häiritsee

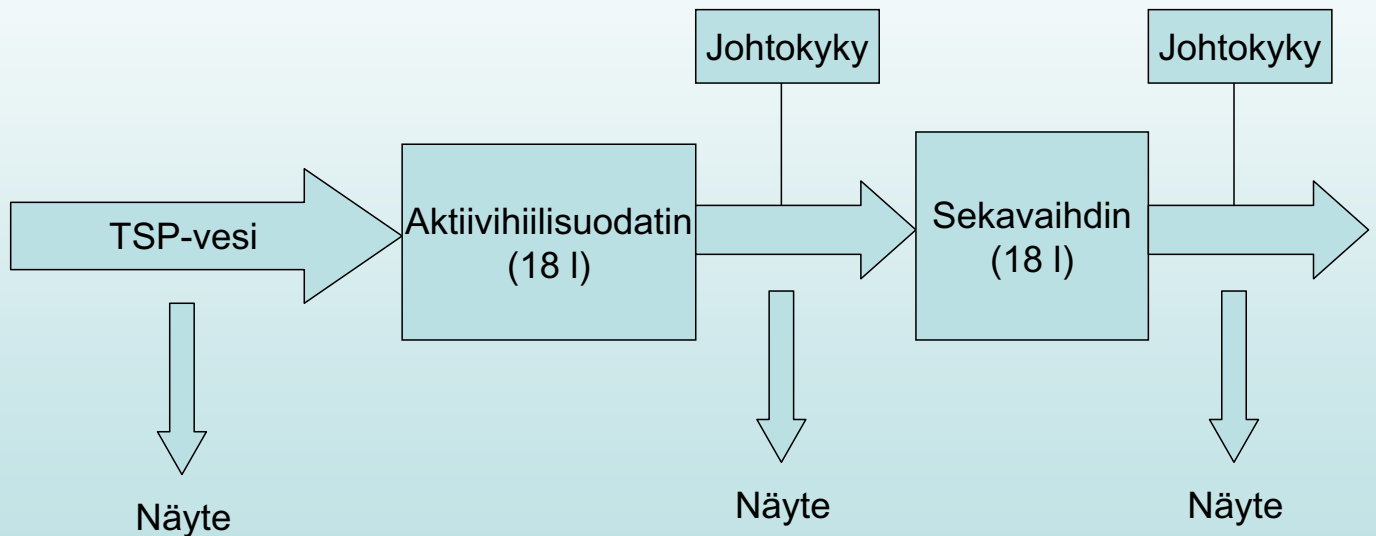
Näyte	TOC (ppm)
Kem. puhd. vesi, ennen välisäiliötä	2,21
Aktiivihiilisuodatettu	2,63

Aktiivihiilen biologisen aktiivisuuden herätys, 2/2

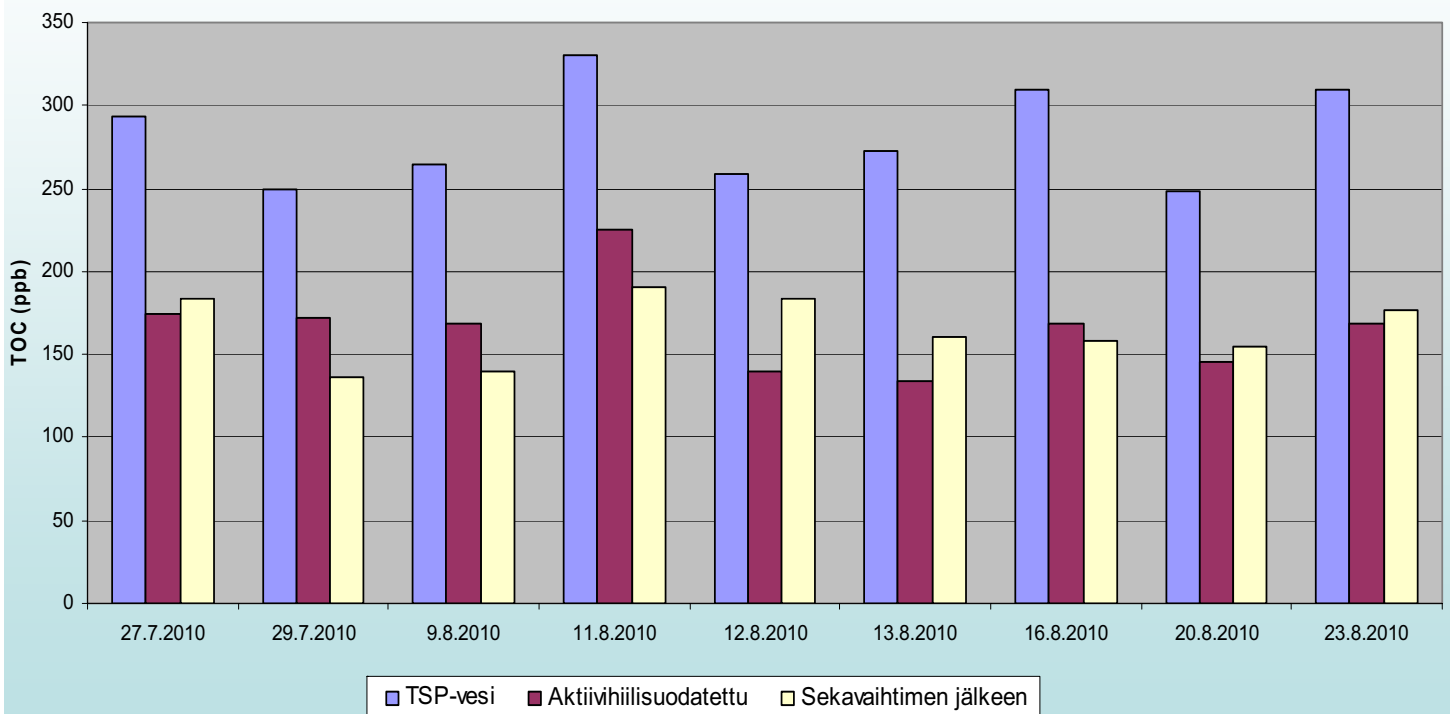
- Uuden aktiivihiilipatjan joukkoon kokeiltiin lisätä käytössä ollutta aktiivihiiltä (Oulun Veden Hintan puhdistuslaitokselta)
- Tarkoitus oli saada käytetyn hiilen mukana aktiivista mikrobikantaa
- Hiilen lisäyksellä ei kuitenkaan havaittu olevan vaikutusta puhdistustulokseen

Aktiivihiili + sekavaihdin, 1/4

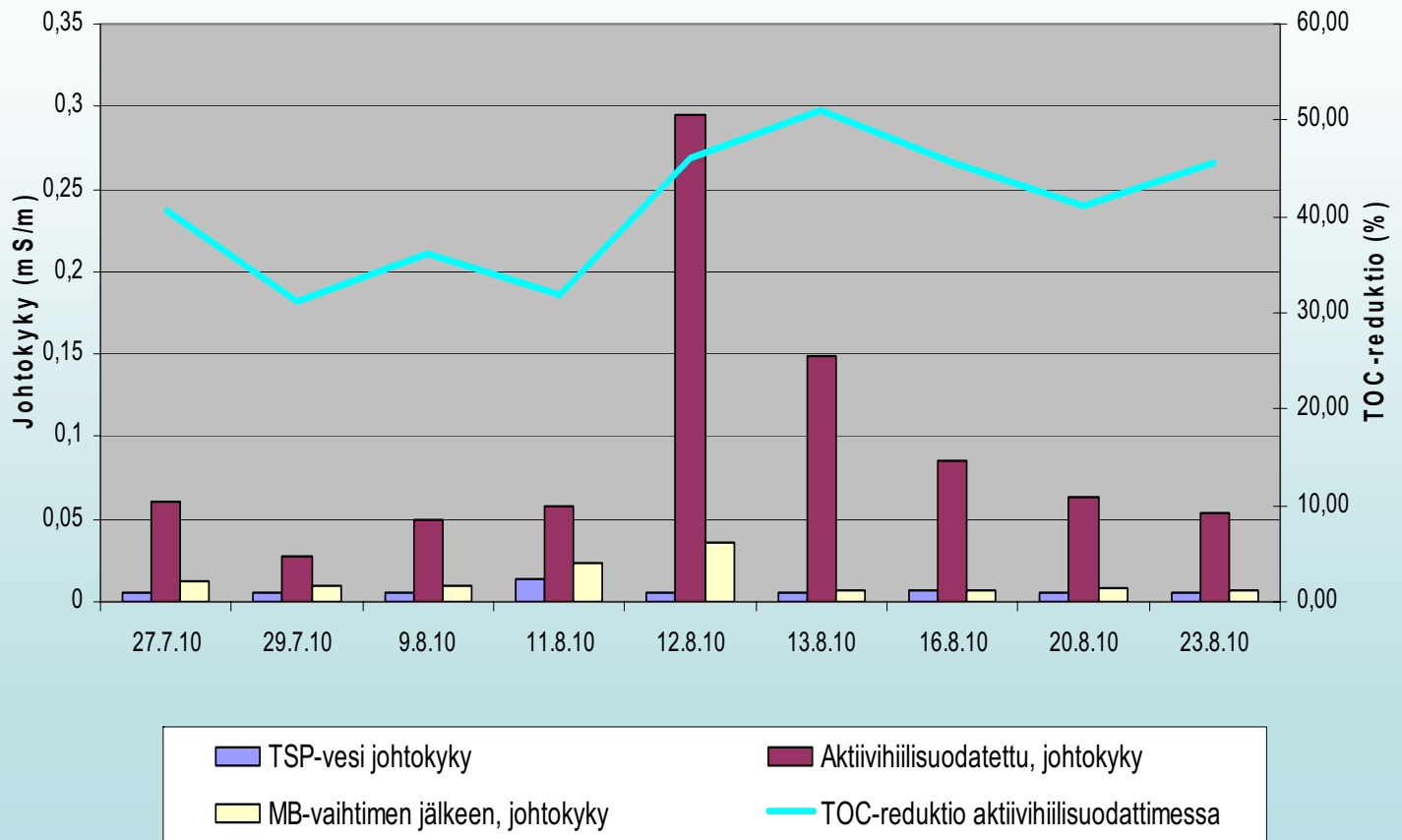
- Koejärjestelyt:



Aktiivihiili + sekavaihdin: TOC-mittausten tulokset, 2/4



Aktiivihiili + sekavaihdin: johtokyky, 3/4



Aktiivihiili + sekavaihdin, 4/4

- Ed. kuvaajassa näkyvä 12.8. käyttöön otettu käytetty hiili johtokyvyn piikkinä
- Johtokyky laskee kokeen edetessä
- Johtokyvyllä ei ole selkeää korrelaatiota TOC-reduktion kanssa (ed. kuvaajan perusteella)
- Aiheesta tehdään lisäkokeita

Muut kokeet

- Aktiivihiilen osalta tullaan tekemään myös seuraavia kokeita:
 - BET-analyysit hiilestä
 - Kokojakaumamääritykset vesinäytteistä
 - Ionikromatografiamääritykset: asetaatti- ja formiaattipitoisuudet
 - LC-OCD: tarkat veden orgaanisten aineiden karakterisoinnit
- Joitain määrityksiä jo tehty, esim. kokojakaumien osalta

UV-käsittely, 1/3

- TOC-poistoon soveltuvien laitteiden valmistajia:
 - Hanovia (maahantuoja IP-Produkt)
 - Edustaja tavattu 25.8., kokeiden toteutus selviää viikolla 36, koelaitte ollaan saamassa
 - Aquafine (maahantuoja Sarlin)
 - Saatu hintatietoja, ei koelaitetta saatavissa

UV-käsittely, 2/3

- Hanovialta tarjotut laitteet (sähköpostikeskusteluissa):
 - TOC 200 ppb → 100 ppb, kahdeksan lamppua, budjettihinta 54 000 €
 - Pienimmän testilaitteen budjettihinta 11 700 €

UV-käsittely, 3/3

- Aquafinelta tarjotut laitteet:
 1. 2 kpl SCD 1450 H
 - Virtaus 118,2 m³/h
 - TOC sisään max. 300 ppb, TOC ulos < 100 ppb
 - Hinta 86 500 €
 2. SCD 1200 H
 - TOC sisään 300 ppb, TOC ulos 200 ppb
 - Hinta 42 200 €
 3. SCD 1000H
 - TOC sisään 200 ppb, TOC ulos 150 ppb
 - Hinta 34 500 €

Käänteisosmoosi, 1/2

- Tiedustelu lähetetty:
 - HyXo: tarjouspyyntö tulee syyskuun alussa
 - Prominent: lähetetty esitteitä, mahdollista vuokrata koekäyttöön soveltuva laitteisto (peräkärriyssä)
 - HOH: tarjouspyyntö lähetetään lähiaikoina, mahdollista saada referenssitietoa Pietarsaaren Ahlholmens Kraftilta (siellä käytössä HOH:n toimittama RO-laitteisto), myös koelaitte saatavilla

Käänteisosmoosi, 2/2

- Vuokrattava koelaitteisto peräkärriyssä:



- Vuokrahinta n. 200 € / vko

Kysyttävää, kommentoitavaa?

Tero Luukkonen

tero.luukkonen@jp-analysis.fi

0445353695

LIITE XI

SKYREC:

**Tero Luukkonen, JP-analyses/OY/Cewic
Aktiivihiiisuodatuksen ja UV-käsittelyn soveltaminen
suolanpoistolaitokseen lisäveden TOC-tason alentamisessa – Hanovia
25.8.2010**

Muistio Hanovia-kokouksesta

Aika: 25.8.2010 klo 9.00- 14.00

Paikka: Stora Enso, Oulu, kokoushuone NH215

Paikalla: Tero Luukkonen (JP-analysis), Jaakko Pellinen (JP-analysis), Reijo Hukkanen (Stora Enso), Halim Mirza (Hanovia), Felix Tallqvist (IP-Produkter)

Kokouksen aluksi esiteltiin lyhyesti tutkimusprojektiin osallistuvat tahot, tutkimuksen tavoitteet, ongelmanmäärittely ja UV-käsittelyltä toivottavat tulokset. Esityksen piti Tero Luukkonen.

Halim Mirza esitteli Hanovian taustoja ja joitain case-esimerkkejä. Käsiteltiin tulevia kokeita.

Hanovian omistaa Halma Group. Hanovia kuuluu Halma Group:in Halma UV Group -osaan, joka keskittyy erilaisten UV-sovellusten kehittämiseen. Hanovia vastaa teollisuusmittakaavan UV-laitteiden tutkimuksesta, suunnittelusta ja valmistamisesta. Hanovialla on oma R&D-osastonsa ja se tekee runsaasti yhteistyötä tutkimusten osalta mm. yliopistojen kanssa. UV-laitteita valmistetaan desinfiointia ja TOC:n poistoa varten. UV-tekniikkaa TOC:n poistossa on käytetty jo noin 20 – 25 vuotta, pääasiassa esim. mikroelektroniikka- ja lääketeollisuudessa ultrapuhtaan veden valmistamiseen. Pelkän UV-valon lisäksi on mahdollista käyttää hapettimia tehostamaan prosessia.

Case-esimerkkinä tarkasteltiin Thaimaassa sijaitsevaa voimalaitosta, jossa UV-käsittelyä käytetään alentamaan kattilan lisäveden TOC-pitoisuutta. Aiemmin voimalaitoksella oli käytössä RO-käsittely TOC:n alentamiseksi, mutta sen avulla saavutettiin vain 0,27 ppm:n TOC-taso. RO-päästi lävitseen pienen koon orgaanisia yhdisteitä. UV-käsittelyn avulla saavutettiin noin 50 ppb:n taso.

Hanovialta on saatavissa joustavasti monille eri virtaamille soveltuvia laitteita. Laitteet koostuvat kammion, joka on desinfiointi- ja TOC-poistoon sama, sekä sopivasta määrästä UV-lamppuja (aallonpituusprofiili riippuu käyttötarkoituksesta). Laitteissa on optiona automaattinen UV-lamppujen puhdistin. Käyttöpaineista esimerkkinä erään kammion paine on noin 10 bar.

UV-käsittely hajottaa orgaanisen aineen valohapetuksen kautta. UV-käsittelyn jälkeen orgaaninen aines hajoaa karbonaateiksi ja pienemmiksi orgaanisiksi yhdisteiksi. Orgaanisista yhdisteistä osa on sähköisesti varautuneita, joten UV-käsittelyn jälkeen havaitaan kohonnut johtokyky. Tämän vuoksi UV-käsittelyn jälkeen prosessissa tulee sijaita MB-vaihdin. UV-lamppujen ja kammion valinnalla voidaan estää neutraalien orgaanisten yhdisteiden muodostuminen UV-käsittelyssä.

Hanovia tiedusteli mahdollisuutta saada lista Soodakattilyhdistys ry:n jäsenistä sekä mahdollisuutta liittyä yhdistykseen.

Keskusteltiin tulevista käytännön kokeista. Hanovian edustaja lupasi toimittaa ilmaiseksi sopivan UV-kammion ja lampun kokeita varten. Sovittiin, että kokeen tuloksia luovutetaan Hanovialle vastineeksi yhteistyöstä. Käytännössä koe suoritetaan sijoittamalla UV-laite suolanpoistosarjaan anioninvaihtimien jälkeen (ennen MB-vaihdinta) noin 40 m³/h virtaamalle. Käyttämällä suurempaa laitetta ja virtaamaa saadaan edustavampi tulos kuin pienellä laitteella ja virtaamalla. UV-laitteen jälkeen otetaan sivuvirtauksesta vettä pilot-kokoluokan MB-vaihtimeen. Johtokykyä mitataan online-mittauksella. Kokeen kesto voi hyvinkin lyhyt, sillä UV-laitteen ei tarvitse olla käytössä pitkiä aikoja, jotta sen toiminta voidaan todeta – tällöin myös hukkaan menevän veden määrä jää kohtuulliseksi, vaikka virtaama on suurehko.