

LIITE 1
Tuntiseuranta, kassavirta

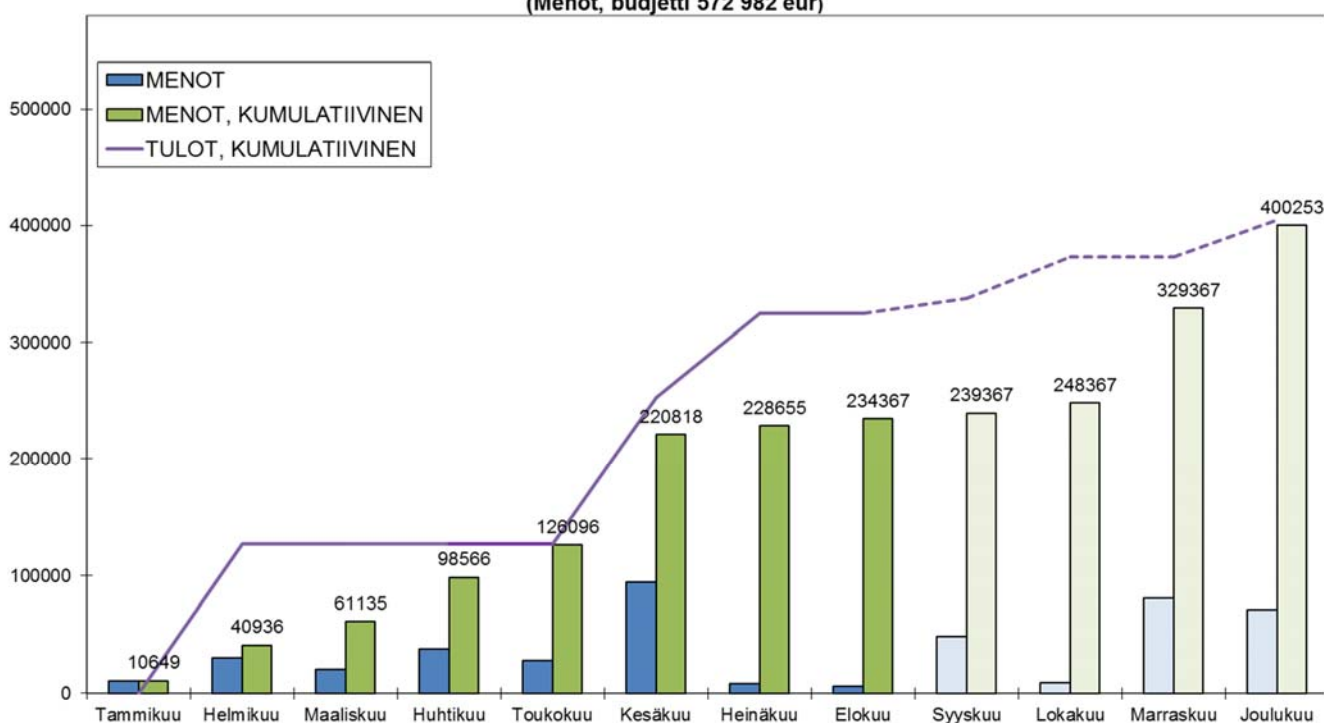


Talous 2014

1

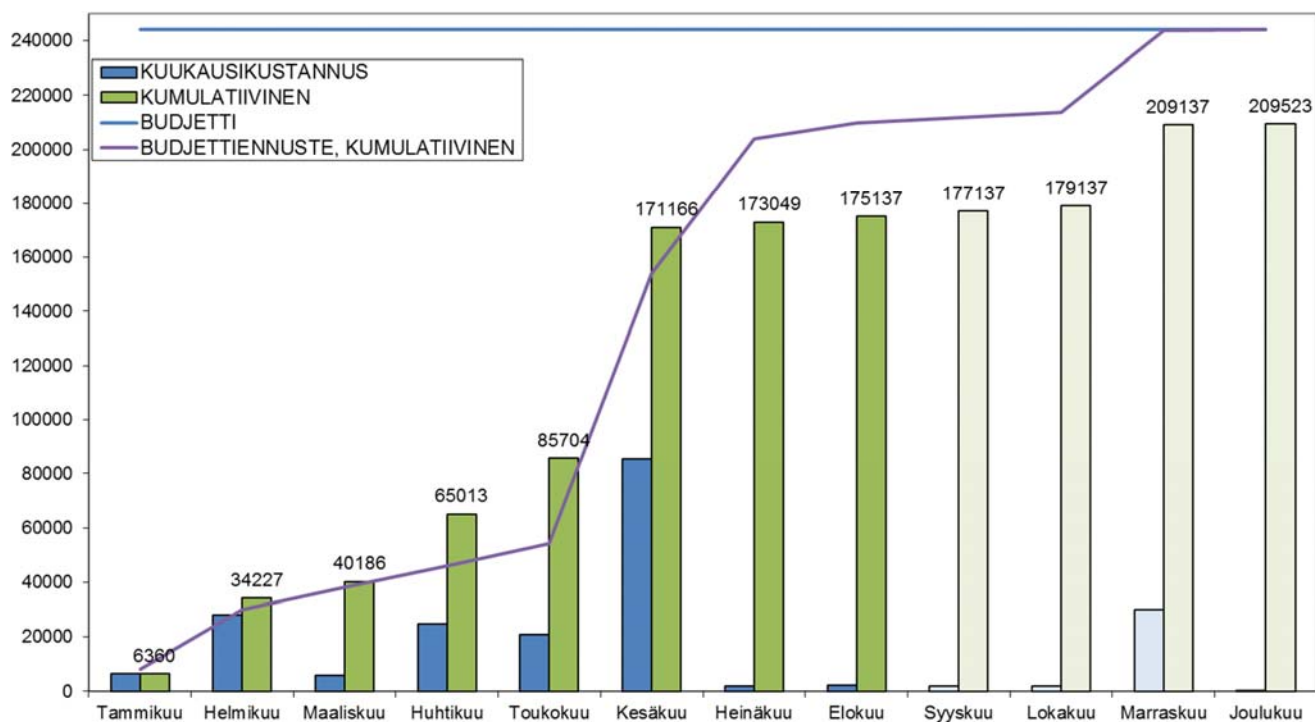


Tulot vs. Menot v. 2014
(Tulot, budjetti 404 753 eur)
(Menot, budjetti 572 982 eur)



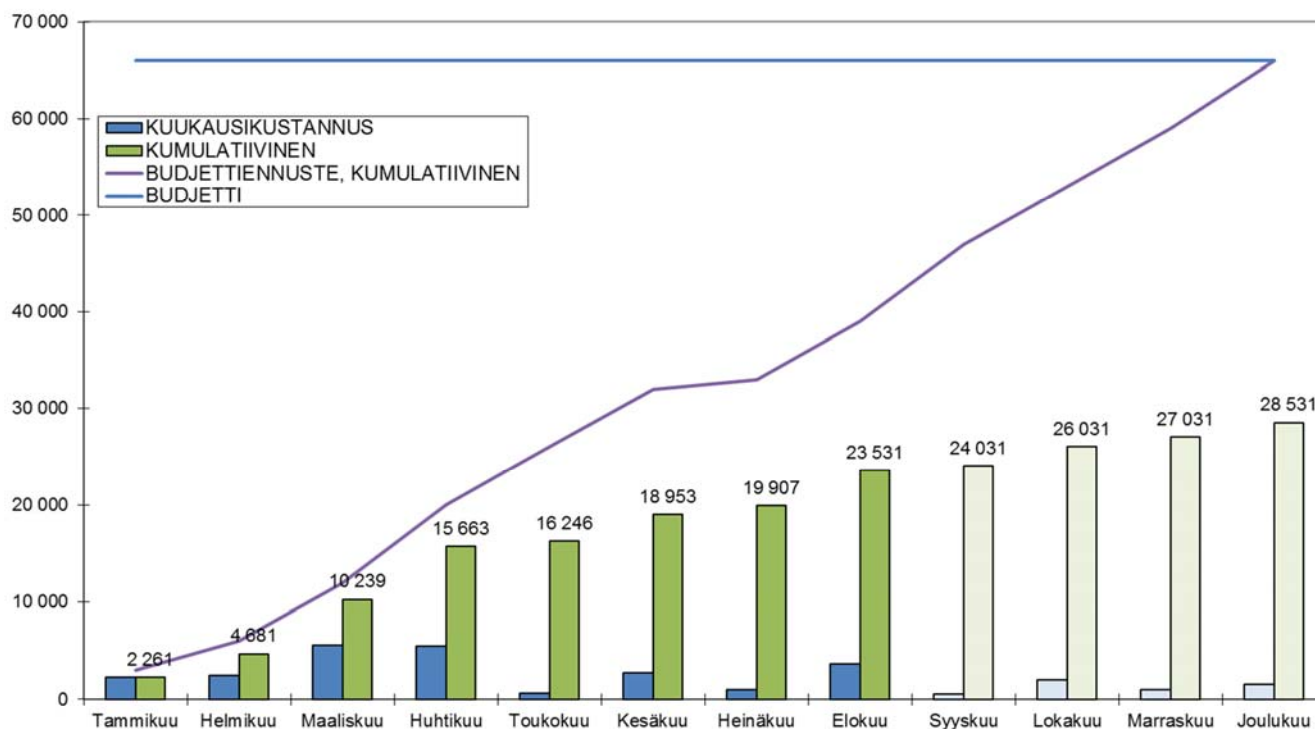
2

**Varsinainen toiminta (seminaarit, talous, vuosikokous) kustannuskehitys v. 2014
(budjetti 244 232 eur)**



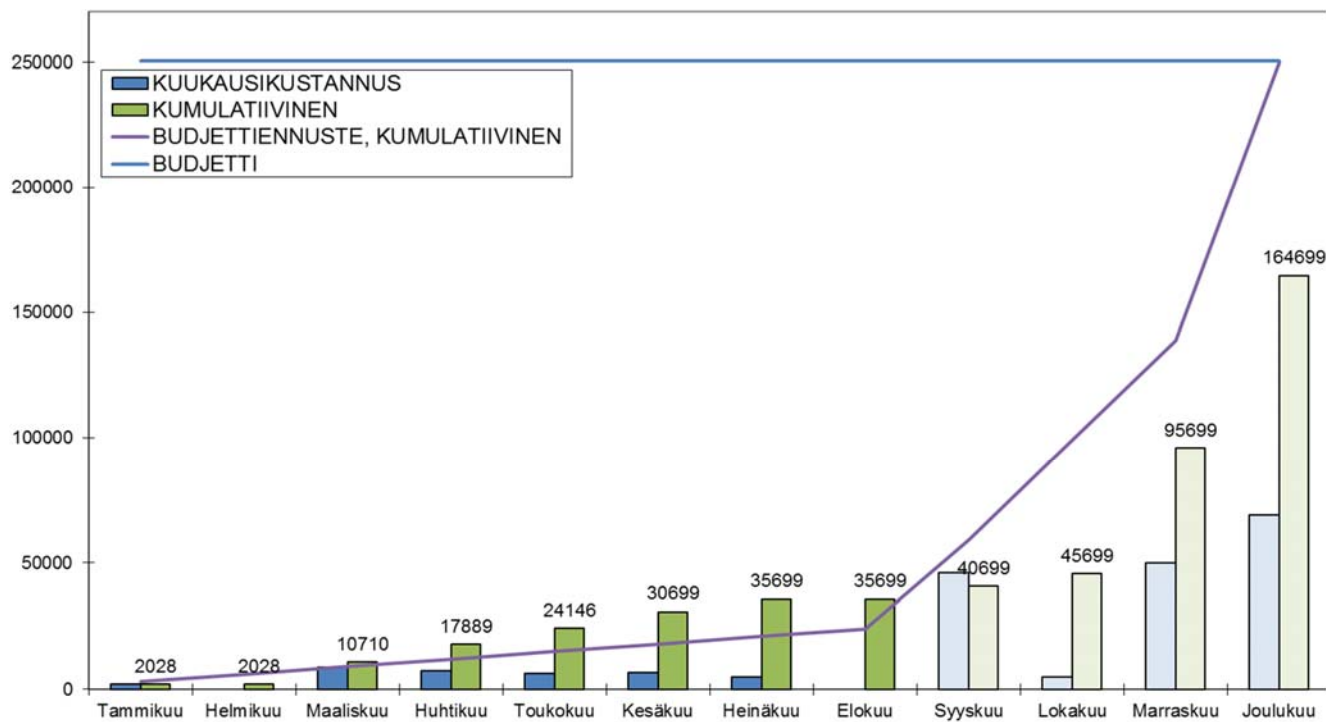
3

**Jatkuvaluonteiset tehtävät (sihteeristö, työryhmät) kustannuskehitys v. 2014
(budjetti 66 000 eur)**



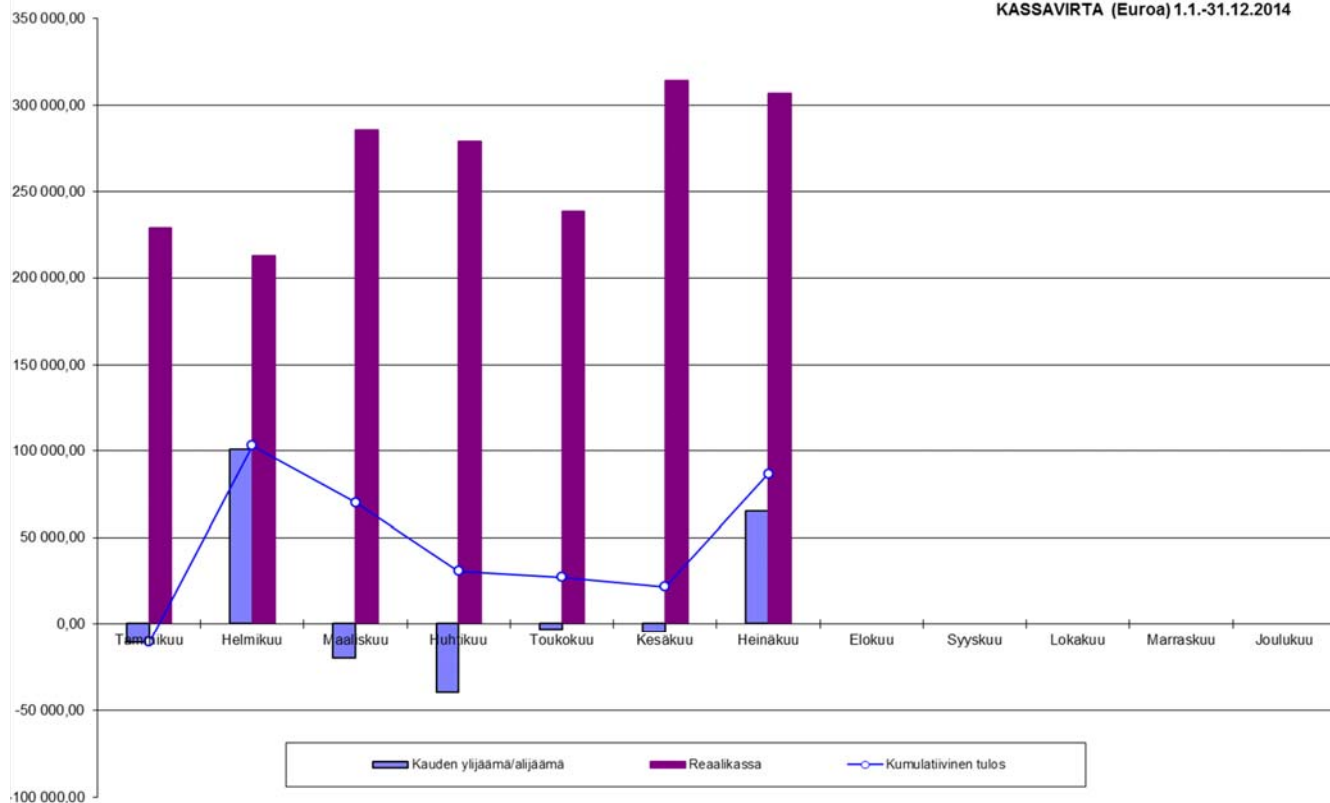
4

Projektit kustannuskehitys v. 2014
(budjetti 250 750 eur)



5

KASSAVIRTA (Euroa) 1.1.-31.12.2014





Taloustilanne



Saamiset 31.8.2014

- 2061,85 eur, Stora Enso Varkaus jäsenmaksu 2014, erä 2
- 1860,00 eur, ICRC näyttelypaikka, ÅF



Opinnäytetyöpalkinto



Opinnäytetyöpalkinto

- Palkintosumma on 2.000 €.
- Opinnäytetyön tulee olla valmistunut 1. kesäkuuta edellisen kalenterivuoden ja 31. toukokuuta meneillään olevan kalenterivuoden välisenä aikana.
- Opinnäytetyön tulee liittyä sulfaattiselutehtaan kemikaalien talteenottoon.
- Tuomaristo koostuu kahdesta hallituksen jäsenestä, jotka edustavat massateollisuutta ja soodakattilavalmistajaa, sekä yhdistyksen sihteeristä. Tuomariston kokoonpano voi olla myös edellisestä poikkeava.
- Tuomaristo valitsee ehdotetuista opinnäytetöistä mielestään parhaimman. Opinnäytetöitä arvosteltaessa tarkastellaan seuraavia seikkoja:
 - Tekniset ansiot
 - Tulokset
 - Uutuusarvo
- Hallitus voi valita voittajan myös tuomariston ehdotuksen ulkopuolelta tai jättää palkinnon jakamatta..
- Palkinnon voittaja on velvollinen pitämään opinnäytetyöstään esityksen syksyn Soodakattilapäivässä Soodakattilayhdistyksen kustannuksella.

Opinnäytetyöpalkinto

- Kolme hakemusta:
 - Fanni Mylläri, TTY: Gas–particle equilibrium of alkali metal compounds studied in an aerosol test reactor
 - Kalle-Valtteri Ukonaho, Aalto University, Forest products technology: Methanol balance of digestion and evaporation plant and methanol utilization possibilities for a kraft pulp mill
 - Antti Kokkonen, University of Oulu, Control Engineering Laboratory: Influence of Kraft recovery boiler's main control parameters on reduction degree

11

Fanni Mylläri, Gas–particle equilibrium of alkali metal compounds studied in an aerosol test reactor

- Työn tavoitteena oli rakentaa koelaitte (reaktori) jolla voidaan tutkia polttoprosessissa syntyvien epäorgaanisten kaasujen aerosolihiukkasten muodostumisprosessia laboratoriossa.
- Kehitetty reaktori mahdollistaa lämpötilan ja lähtöaineiden konsentraation hallinnan. Mittalaitteiston tärkeimmät osat ovat korkean lämpötilan näytekammiot, sekä hiukkasten näytteenotto- ja mittalaitteet.
- Ensimmäistä kammiota käytetään lähtöaineiden höyrystämiseen, toista korkean lämpötilan näytekammiota kaasu–hiukkastasapainon saavuttamiseen. Kiinteät lähtöaineet syötetään kammioon vesiliuoksena, jotta aineiden määrä olisi helpommin kontrolloitavissa.
- Näiden lisäksi kammioon johdetaan erilaisia kanto- ja reagenssikaasuja. Näyte otettiin jälkimmäisestä kammioista laimentamalla sitä kolmessa vaiheessa ennen hiukkasmittalaitteita. Tässä työssä käytettyjen lähtöaineiden (NaOH, SO₂, KCl) määrät ovat valittu mustalipeän regenerointiprosessin perusteella.

12

Fanni Mylläri, Gas–particle equilibrium of alkali metal compounds studied in an aerosol test reactor

- Asiallinen työ ulkoasultaan, selkeä rakenne
- Alkuosa sujuvaa tekstiä aerosolihiukkasista ja soodakattiloista, yhteenveto jo tiedetyistä asioista jäi puuttumaan
- Koejärjestely ja käytetyt menetelmät on kuvattu hyvin
- Menetelmän luotettavuutta analysoitu mutta vertailu kirjallisuuteen jäi tekemättä (onko mahdollista?)
- Jatkotutkimusaiheita ja ehdotuksia laitteiston parantamiseksi esitetty
- Tavoite koelaitteiston rakentamisesta saavutettiin ja laitteistoa kokeiltiin muutamalla lähtöaineella eri lämpötiloissa ja nähtiin muutos hiukkasmuodostuksessa. Pelkällä NaOH-syötöllä muodostui huomattavasti vähemmän hiukkasia kuin NaOH,SO₂-syötöllä.
- Aihe on hyvin kiinnostava kattilassa tapahtuvien hiukkasreaktioiden ymmärtämiseksi
- Uutuusarvo?

13

Kalle-Valtteri Ukonaho, Methanol balance of digestion and evaporation plant and methanol utilization possibilities for a kraft pulp mill

- Työn tavoitteena oli muodostaa tehtaan keittämön ja haihduttamon kattava metanolitase. Taseen perusteella arvioitiin prosessin tehokkuutta metanolin hallinnan suhteen. Tehtaalla on ollut ongelmia hajukaasujen polttamisessa niille tarkoitetussa hajukaasukattilassa.
- Hajukaasujen polttaminen on aiheuttanut kapasiteettiongelmia erillisessä hajukattilassa ja ongelmien on oletettu aiheutuvan hajukaasujen (SOG) suuresta metanolipitoisuudesta.

14

Kalle-Valtteri Ukonaho, Methanol balance of digestion and evaporation plant and methanol utilization possibilities for a kraft pulp mill

- Ulkoasultaan moitteeton ja selkeä
- Kattava teoriaosuus, lähdeviitteitä on myös kattava määrä
- Käytetyt menetelmät (analyysit) on kuvattu hyvin sekä perusteltu. Lisäksi tuloksia on pohdittu tarkasti ja verrattu kirjallisuuteen, poikkeamat on myös selitetty
- Vierailtu muilla tehtailla ja haettu kokemuksia strippaus / metanolinnesteytyslaitteistoista -> suositus metanolinnesteytyksestä
- Asetetut tavoitteet saavutettiin eli metanolitase muodostettiin onnistuneesti, lisäksi arvioitiin metanolin ja strippauksen tehokkuutta.
- Jäi kaipaamaan minkälaisia mahdollisuuksia vaikuttaa lauhteiden erottelun / strippauksen toimintaan
- Uutta tietoa ainakin kyseiselle tehtaalle ja vertailukohta muille Super Batch tehtaalle. Voiko soveltaa jatkuvatoimisiin tehtaisiin?

15

Antti Kokkonen, Influence of Kraft recovery boiler's main control parameters on reduction degree

- Työn tarkoituksena oli tutkia soodakattilan tärkeimpien ohjaussuureiden vaikutusta reduktioasteeseen ja arvioida Metso Recovery Analyzerin online reduktioastemittauksen suorituskykyä oikeassa soodakattilaympäristössä.
- Tavoitteena oli selvittää, millä ohjaussuureella on ilmeisin vaikutus reduktioasteeseen, ja kykeneekö analysaattorin reduktioastemittauksella havaitsemaan prosessissa tapahtuvia muutoksia. Soodakattilan polttoolosuhteita muutettiin koesuunnitelman mukaisilla askelkokeilla.
- Tutkittavat ohjaussuureet olivat lipeän lämpötila (pisarakoko), primääri-ilmamäärä ja sekundääri-ilmamäärä. Askelkokeita tehtiin kahdella eri soodakattilalla ja niiden lisäksi selvitettiin myös lipeäkuorman vaikutusta reduktioasteeseen tutkimalla kattiloiden historia-ajodataa. Analysaattorin suorituskykyä arvioitiin vertaamalla mitattuja reduktioastearvoja teorian perusteella odotettavissa oleviin muutoksiin.

16

Antti Kokkonen, Influence of Kraft recovery boiler's main control parameters on reduction degree

- Selkeä ja helposti ymmärrettävä työ
- Johdannossa esitelty olennaiset asiat lipeistä sekä mustalipeän palamisprosessista, lähdeluettelo kuitenkin melko vaatimaton
- Menetelmät kuvattu selkeästi, koejärjestelyt mietitty hyvin
- Haastava työ saada koejärjestelyt onnistumaan tuotannossa olevalla kattilalla - > tulosten perusteella tässä kuitenkin onnistuttiin
- Mittaustulokset on esitetty selkeästi ja niistä tehdyt tulkinnat sekä johtopäätökset ovat johdonmukaisia
- Vastaavia mittauksia ei ole tehty aikaisemmin julkisesti
- Jatkuva toiminen mittaus vahvisti jo ennestään tiedettyjä asioita, tulee varmasti yleistymään kattiloilla
- Osa tuloksista esitetty jo edellisillä Soodakattilapäivillä (onko ongelma?)

17

Opinnäytetyöpalkinto

- Kaikki kolme täyttivät hyvän työn perusvaatimukset vaikka olivat luonteeltaan erilaisia, yksi tehtiin laboratoriossa, yksi puhtaasti tehtaalla ja yksi sekä tehtaalla että laboratoriossa.
- Kokkosen ja Ukonahon työt erottuivat Myllärin työstä, joten kumpi tahansa voidaan palkita hyvillä mielin.
- Koska yksi ehdotus täytyy tehdä, tuomaristo ehdottaa Kokkosen työtä palkittavaksi. Työ oli selkeä ja helposti ymmärrettävä soodakattilan parissa työskentelevälle, käytännön läheinen työ myös toi uutta tietoa reduktiosta.

18

SKY 50v ja ICRC 2014

9.6-13.6.2014 Tampere-talo

19

	OSALLISTUJAMÄÄRÄ	227			
	TAULUKOSSA ALVITTOMAT HINNAT!				
MENOT		Määrä		á hinta	
KIINTEÄT:					
	Tilavuokrat Tampere-talo				13 780 €
	Ke valot + koristaminen				2 070 €
	Ke ohjelmanumero: Werner Bros. + tarjoilu				3 550 €
	Ke ohjelma: DJ				400 €
	Tampere talon henkilöstö				5 485 €
	Tampere talo salivustajat				1 728 €
	Muita kuluja (palvelupisteet + näyttely)				465 €
	Confedent Oy: perustamiskustannus				850 €
	Confedent Oy: kongressipäällikkö				2 325 €
	Confedent Oy: muut kulut				2 033 €
	TAPPI palvelut				7 527 €
	Sihteeristö 2012-2014				62 915 €
	Pakettiauto vuokraus				484 €
	Järjestäjien majoitus				3 308 €
	Reppujen pakkausapu				80 €
	50 v - konferenssikirja painatus	250		19 €	4 745 €
	50v CD poltto ja painatus	250		2 €	615 €
	ICRC konferenssikirja painatus	250		20 €	4 968 €
	ICRC CD poltto ja painatus	250		2 €	615 €
	Flyerin painatus	1200		1 €	600 €
	Päivälliskortti painatus	55			31 €
	Ohjelmalehtinen painatus	300		3 €	988 €
	Osallistujalahja (reppu)	252		44 €	11 167 €
	Muut lahjat				290 €
	Puolisoiden turistikierrokset				626 €
	Yhteensä				131 643 €

20

ICRC Budjetti

MENOT					
MUUTTUVAT:		Hlömäärä		á hinta	
	Get together event 8.6. ruoka	109		8 €	860 €
	Get together event 8.6. juoma	109		6 €	708 €
	Ruokailu 9.6.	187		24 €	4 511 €
	Ruokailu 10.6.	190		24 €	4 583 €
	Ruokailu 11.6.	202		24 €	4 873 €
	Ruokailu 12.6.	192		24 €	4 632 €
	Päivällinen 11.6. menu	200		46 €	9 123 €
	Päivällinen 11.6. juoma	200		25 €	4 970 €
	Session chair tapaaminen				32 €
	Confedent Oy: rekisteröinti	241		15 €	3 615 €
	Confedent Oy: maksuliikenne	241		8 €	1 928 €
	Nimikortit	260		4 €	1 092 €
	Excursio	22		44 €	974 €
	Yhteensä				41 901 €
	MENOT YHTEENSÄ				173 544 €
	MENOT PER HENKIÖ				765 €

TULOT		Määrä		á hinta	
	Osallistujamaksu	230			
	- Jäsenhintaa EARLY	26		645 €	16 774 €
	- Jäsenhintaa LATE	6		968 €	5 806 €
	- Ei-jäsen hinta EARLY	11		968 €	10 645 €
	- Ei-jäsen hinta LATE	8		1 452 €	11 613 €
	- Opiskelija EARLY	15		161 €	2 419 €
	- Opiskelija LATE	1		242 €	242 €
	- Jäsen ryhmähinta EARLY	37		565 €	20 887 €
	- Jäsen ryhmähinta LATE	4		847 €	3 387 €
	- Ei-jäsen ryhmähinta EARLY	7		847 €	5 927 €
	- Ei-jäsen ryhmähinta LATE	2		1 270 €	2 540 €
	- Eläkeläinen	2		323 €	645 €
	- Jäsenhintaa, single day EARLY	4		323 €	1 290 €
	- Jäsenhintaa, single day LATE	5		484 €	2 419 €
	- Ei-jäsenhintaa, single day EARLY	3		484 €	1 452 €
	- Ei-jäsenhintaa, single day LATE	1		726 €	726 €
	- Puhuja/Session chair, full conference EARLY	40		282 €	11 290 €
	- Puhuja/Session chair, full conference LATE	8		423 €	3 387 €
	- Puhuja/Session chair, single day	20		0 €	0 €
	- Järjestäjät	2		0 €	0 €
	- SKY 50 puhuja	9		0 €	0 €
	- Puoliso	8		81 €	645 €
	- Ke illallinen extralippu, normal	19		65 €	1 226 €
	- Ke illallinen extralippu, children	4		32 €	129 €
	- Excursiomaksu, normal	16		81 €	1 290 €
	- Excursiomaksu, student	7		40 €	282 €
	- Peruutusmaksut				1 278 €
	Lipputulot yhteensä				106 302 €



ICRC Budjetti

Sponsorointi				
- Get together event 8.6	0		1 568 €	0 €
- Avainkaulanauha sponsori	1		1 000 €	1 000 €
- Tauko sponsori	0		750 €	0 €
- Ohjelmakirja mainos	1		500 €	500 €
- Tuote-esittely / näyttely	12		1 500 €	18 000 €
Sponsorointi yhteensä				19 500 €
Menot				173 544 €
Tulot				125 802 €
Erotus				-47 742 €



Palautetta

- Facilities worked
 - the coffee break – vendors seemed OK
 - lunch was fast with 4? Queues
 - WiFi – was slowbut worked
 - Presenter facilities worked great!
- Having master slide from which hyperlink to presentation was good
- Having 50 year seminar Wednesday worked
- Too many cancellations for session chairmen; need to be worked more
- Not enough major project presentations
 - no big RB presentation
 - no presentation of latest South American projects
 - was this one of the reasons why low attendance from mills?
- Not enough presentations – format
- Large number of good causticizing presentations
- Few evaporator presentations
- Not enough presence from South America
 - need more advertising
 - need personal e-mails
- But overall excellent technical content – good job technical chairmen
- Only 20+ wanted to participate to the Friday mill excursion

Palautetta

- For next time, let's be sure to look for potential content conflicts after the session sequence is defined. The conflict could have been minimized by changing the order of papers in one of the sessions.
- Two lessons I learned that I would like to share with the committee:
 - 2a) Before the program book and proceedings are published, someone needs to cross check against the sequence of presentations we have agreed to.
 - 2b) The paper on preliminary economics is arguably a commercial proposal, we should have allowed only the experimental results paper in the program and encouraged Hydro Quebec to purchase a booth in the exhibit area to share the business case with interested parties.
- Regarding content from South America. I endorse the suggestion several have made to have 2 members of the committee be from South America, especially if one has some involvement in ABTCP it would help with marketing the ICRC to the Brazilian mills.

25

Palautetta

- Nice to see the feedback on large number of causticizing presentations. There was a Caustic Plant session on Day 1 itself!!! This as I can recall has never happened before in ICRC or for that matter in TAPPI!! I will take the opportunity to thank the many contributors who agreed to my request and submitted abstracts and presented.
- South American mill presentations would have helped much
- The Tampere facility was very good, convenient and had good infrastructure
- Session aids were a big help in streamlining the movement from paper to paper as the sessions chairs were introducing the presenters
- I may add, the backpack (courtesy of the Finnish Boiler Makers)—was a great idea and functional. I am using mine for my laptop ! My thanks to both the Boiler makers and ICRC

26

Palautetta

- I thought the conference was a good success, the entertainment at the banquets was great.
- Lunch was excellent, good quality and the multiple serving lines was great.
- Venue was also very good.
- Despite smaller number of abstracts and papers to choose from the technical content of the meeting was still very high.
- But I agree that the meeting has a Scandinavian/North American focus, we need to figure out how to get more presentations and attendees from South America and Asia to the meeting. We risk becoming less and less relevant if we do not get participation from the places where the latest equipment is being installed and operated.

27

Palautetta

- **Key note speaker:** I would suggest to bring someone with a deep strategic business vision to open the next conference;
- **Papers from Pulp mills:** Sorting the program I found only two papers from pulp mills, at ICRC 2010 we had three (Irving, Visy and Metsa-Botnia) just on the plenary session;
- **South Amercian participation:** Decreased. Let us blame on distance, downsizing and cost reductions due economics; I did suggest at least one more participant from SA at the TPC
- **Student program and poster sessions:** It would be nice to have those events back
- **Asia participation:** Near zero.

28

LIITE 2

KTR: TOC-mittaukset Metsä Fibre Kemi, JP-analysis – loppuraportti

TOC-MITTAUKSET, METSÄ FIBRE KEMI 12.3.2013 & 30.8.2013

TEKIJÄ: Jaakko Pellinen, JPanalysis

1 TAVOITE:

Tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää Kemin Metsä-Botnia-tehtaan soodakattilan ioninvaihtosarjan yhteydessä olevan UV-laitteiston TOC-reduktiotehoa. TOC-näytteitä varten otettiin näytteet anioninvaihtosarjan (A1) jälkeen sekä sekavaihtimen (MB1) jälkeen. Kuva ioninvaihtosarjasta on sivulla 4, johon on ympyröity kyseiset näytteenottopaikat. UV-laitteiston jälkeen ei ollut näytteenottopaikkaa. Lisäksi näytteet otettiin soodakattilan tulistetusta höyrykierrosta. Jokaisesta näyttepaikasta otettiin kolme rinnakkaista näytettä. Näytteet analysoitiin Tekmar Pheonix 8000 analysaattorilla.

Mittauksia tehtiin kahdella eri kerralla 12.3.2013 sekä 9.8.2013. Erona oli että ensimmäisellä kerralla (12.3) mittauksia ei tehty UV-laite pois päältä.

2 TULOKSET

2.1 Mittaus 12.3.2013

näyte nro	Näyte	ppm C	ppb	ka
1	Anioninvaihtosarjan (A1) jälkeen		233,0	
2	Anioninvaihtosarjan (A1) jälkeen		248,0	
3	Anioninvaihtosarjan (A1) jälkeen		244,0	242
4	Sekavaihtimen (MB1) jälkeen		192,0	
5	Sekavaihtimen (MB1) jälkeen		190,0	
6	Sekavaihtimen (MB1) jälkeen		202,0	195
7	Tulistettu höyry		674,0	
8	Tulistettu höyry		667,0	
9	Tulistettu höyry		674,0	672

TOC-reduktio on n. 20 % anioninvaihtimen ja sekavaihtimen välillä. Reduktio vastaa sekavaihtimen TOC-reduktiokykyä.

Johtopäätökset

Näiden tulosten perusteella UV-käsittely ei tehosta TOC-reduktiota. Kuitenkin, tuloksista ei voida osoittaa UV-käsittelyn tehoa. Lisäksi UV-laitteistosta oli muutama lamppu pois käytöstä näytteiden otto hetkellä.

Uudet näytteet tulisi ottaa uudestaan kun kaikki lamput ovat käytössä. Lisäksi näytteet tulisi ottaa ilman UV-käsittelyä (UV-laite pois päältä) ja käsittelyn kanssa. Tulistetun höyryn vesinäytteiden TOC-pitoisuudet ovat poikkeuksellisen korkeat



2.2

Mittaus 9.8.2013

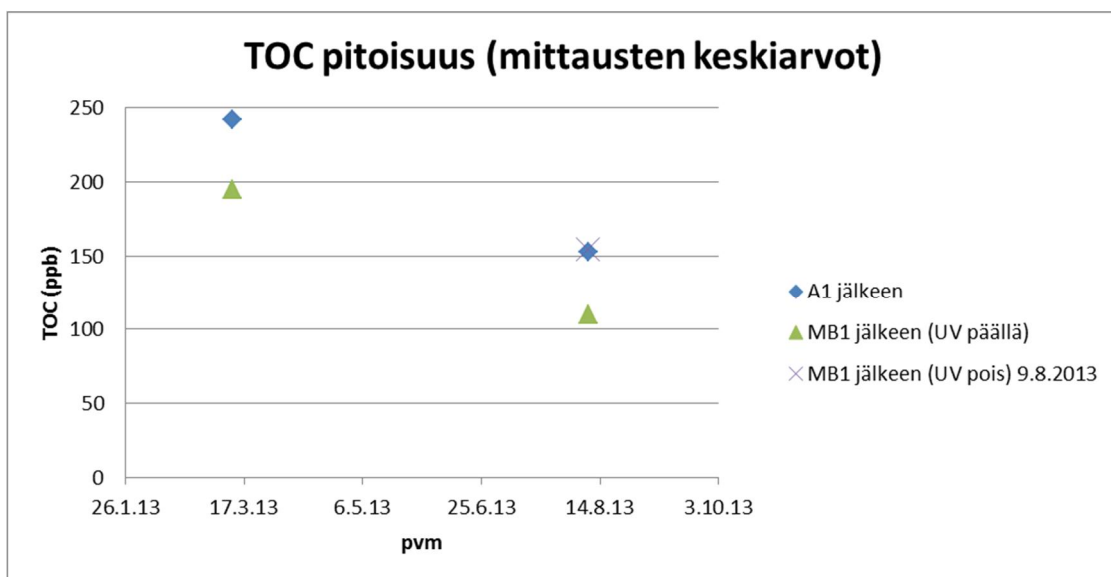
näyte nro	Näyte	ppm C	ppb	ka
1	Anionivaihtosarjan (A1) jälkeen	0,1588	159	
2	Anionivaihtosarjan (A1) jälkeen	0,154	154	
3	Anionivaihtosarjan (A1) jälkeen	0,1452	145	153
4	Sekavaihtimen (MB1) jälkeen (UV pois)	0,1508	151	
5	Sekavaihtimen (MB1) jälkeen (UV pois)	0,1569	157	
6	Sekavaihtimen (MB1) jälkeen (UV pois)	0,1556	156	154
7	Sekavaihtimen (MB1) jälkeen (UV päällä)	0,1045	105	
8	Sekavaihtimen (MB1) jälkeen (UV päällä)	0,1033	103	
9	Sekavaihtimen (MB1) jälkeen (UV päällä)	0,122	122	110
10	Tulistettu höyry	0,3593	359	
11	Tulistettu höyry	0,3406	341	
12	Tulistettu höyry	0,5143	514	405

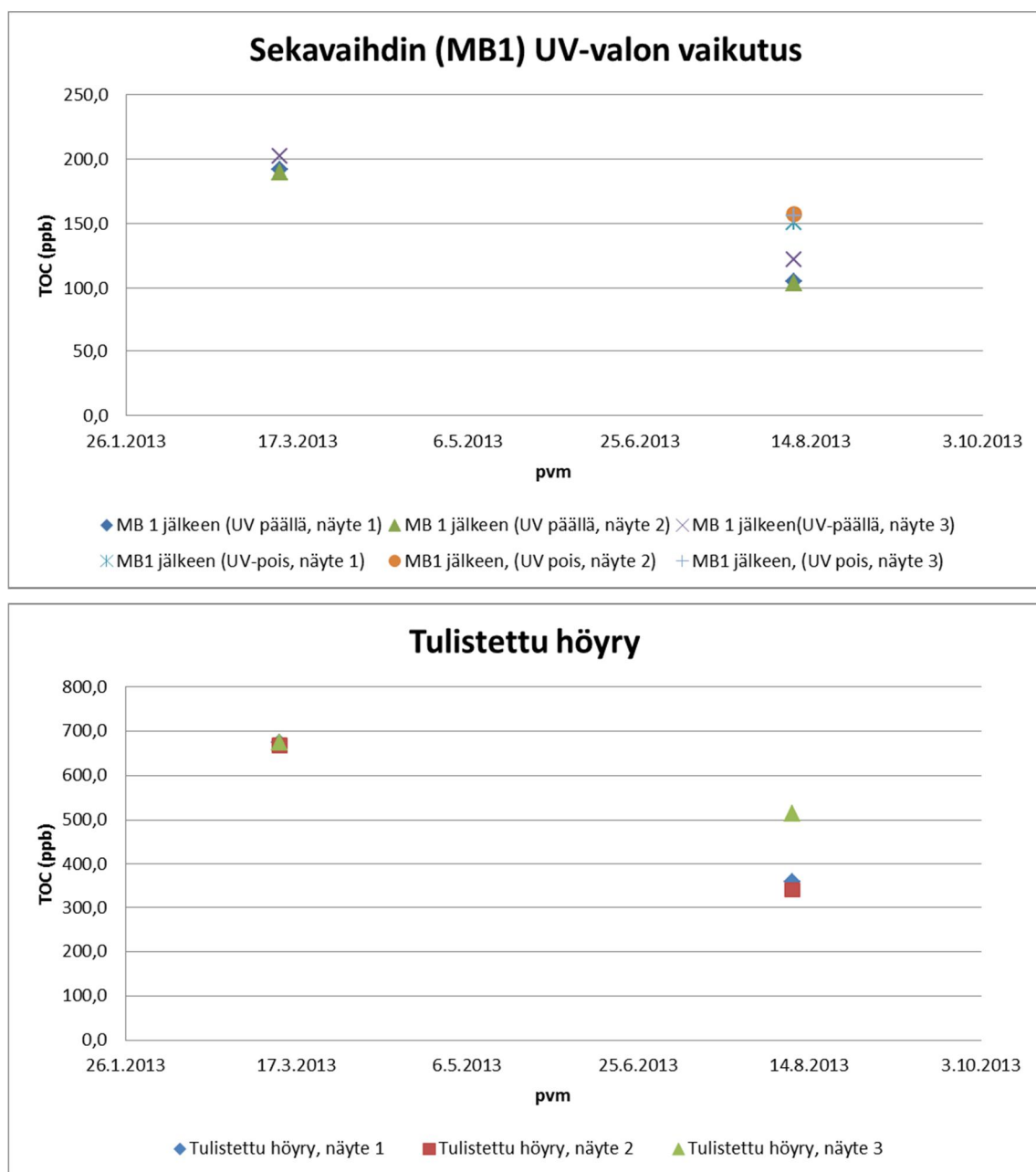
Tuloksista voidaan sanoa, että sekavaihdin (MB) ei poista orgaanista hiiltä laisinkaan ilman UV-käsittelyä. UV-käsittelyn kanssa näyttäisi, että kokonaisorgaanista hiiltä poistuu noin 30 % (50 ppm) sekavaihtimessa (MB).

Voidaan olettaa, että UV joko pilkkoo orgaanista hiiltä pienemmiksi yhdisteiksi, jotka jäävät sekavaihtimeen tai UV ionisoi orgaaniset hiiliyhdisteet osittain, ja nämä virittyneet yhdisteet jäävät sekavaihtimeen. Mielenkiintoista on lisäksi höyryvesikierron orgaanisen hiilen määrä. Orgaanisen hiilen määrä lisääntyy kierrossa eli konsentroituu. Tämä viittaisi siihen, että tulistuksessa orgaaninen hiili ei hajoa.

2.3

Mittausten vertailu



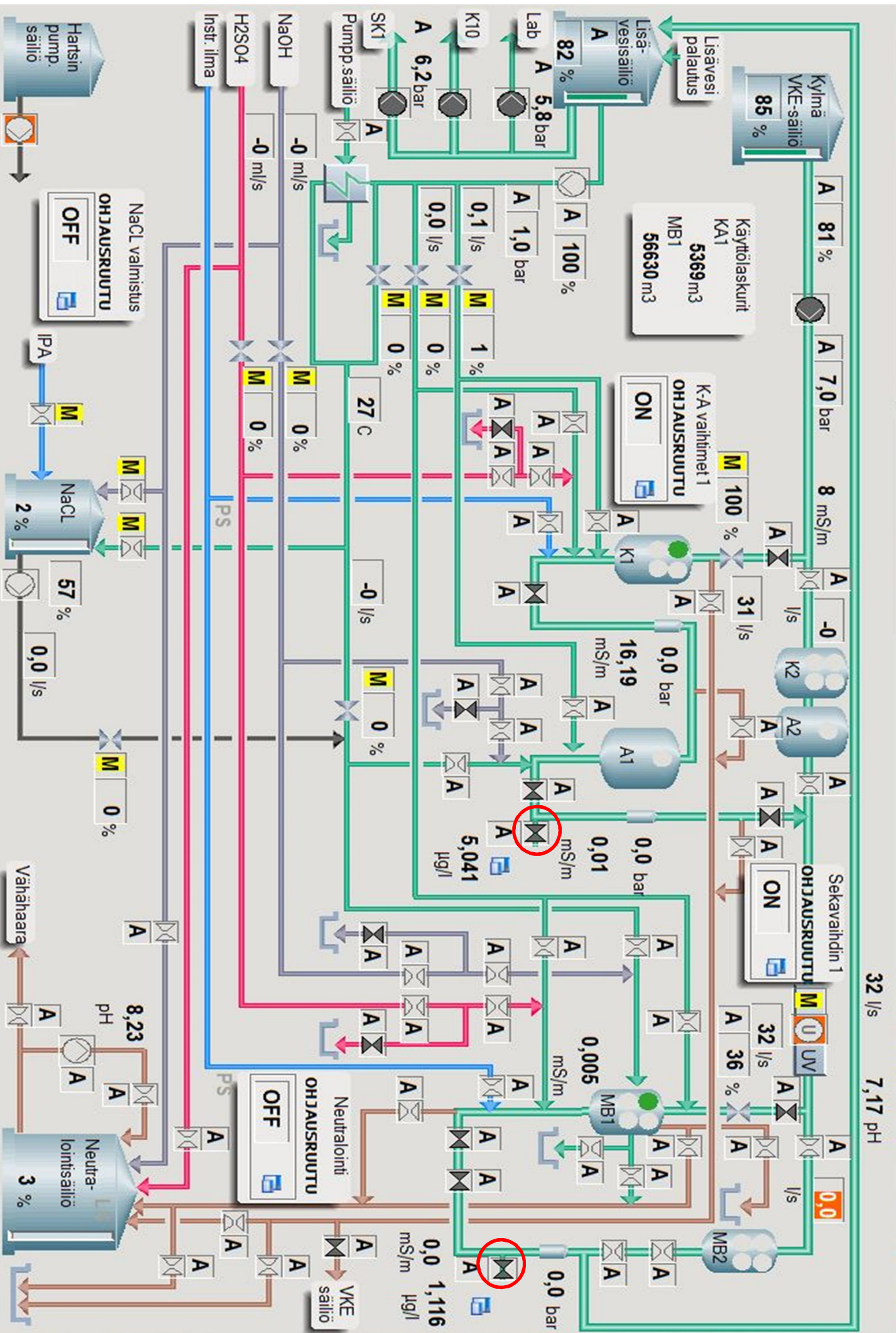


2.4

Jatkoprojekti

UV:n vaikutuksen seuranta TOC:n reduktioon tulisi jatkaa, jotta raakaveden ja ioninvaihtosarjan toimivuuden vaikutukset saataisiin selville. Näytteiden otto hetkellä UV-laitteiston kaikki lamput oli toiminnassa ja juuri vaihdettu. UV-laitteiston tehoa tulisi seurata ajan funktiona myös sen takia, että saataisiin selville UV-lamppujen intensiteetin laskun vaikutukset TOC:n reduktioon.

UV-lamppujen vaihdon jälkeen näytteitä otettaisiin viikottain täyssuolapoistetusta vedestä, anionin vaihtimen jälkeen sekä sekavaihtimen jälkeen. Näytteistä määritettäisiin kokonaisorgaanisen hiilen, kokonais epäorgaanisen hiilen ja kokonaishiilen pitloisuudet. Näytteiden ottoa jatkettaisiin kunnes UV:lla ei ole vaikutusta TOC:n reduktioon.



LIITE 3

YTR: POPE, Itä-Suomen Yliopisto – loppuraportti 18.8.2014

Mittausraportti

HIUKKAS- JA TOKSISUUSMITTAUKSET SELLUTEHTAAN SOODAKATTILASTA JA LÄMPÖLAITOKSEN HAKEKATTILASTA

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

Itä-Suomen yliopisto, Ympäristötieteen laitos, Inhalaatiotoksikologian laboratorio

Ilmatieteen laitos, Kuopion yksikkö

Hanna Koponen

Miika Kortelainen

Pasi Jalava

Oskari Uski

Stefanie Kasurinen

Ilpo Nuutinen

Kari Kuuspalo

Jarkko Tissari

Ari Leskinen

Kari Lehtinen

Jorma Jokiniemi

Maija-Riitta Hirvonen

Esipuhe

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

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

Hankkeessa kerättiin hiukkasnäytteet sellutehtaan soodakattilan savukaasuista 26.–30.11.2012 välisenä aikana ja lämpölaitoksen hakekattilan savukaasuista 27.2–6.3.2013 välisenä aikana. Näytteistä analysoitiin hiukkaspitoisuudet, kokojakaumat ja kemiallinen koostumus sekä toksikologiset vasteet.

Kuopiossa 18.8.2014.

Jorma Jokiniemi

Itä-Suomen yliopisto, Ympäristötieteen laitos

Pienhiukkas- ja aerosoliteknikan laboratorio

Professori

Maija-Riitta Hirvonen

Itä-Suomen yliopisto, Ympäristötieteen laitos

Inhalaatiotoksikologian laboratorio

Professori

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO.....	4
2.	MITTAUKSET JA ANALYYSIT	4
2.1.	Mittausjärjestelyt	4
2.2.	Näytteiden käsittely	7
2.3.	Päästöjen määrittäminen	8
2.4.	Hiukkasanalyysit	8
2.5.	Toksikologiset analyysit	9
3.	TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU	13
3.1.	PM ₁ -päästöt	13
3.2.	Hiukkasten koostumus.....	15
3.3.	Toksikologiset analyysit	18
4.	JOHTOPÄÄTÖKSET	22

1. JOHDANTO

Soodakattilan hiukkasnäytteet kerättiin 26. – 30.11.2012 sellutehtaan soodakattilan savukaasuista kahdesta pisteestä: (1) välittömästi sähkösuodattimen jälkeen ja (2) savukaasupesurin (yksivaiheinen, jokivettä käyttävä pesuri (liite 6)) jälkeen. Hakekattilan hiukkasnäytteet kerättiin 27.2–6.3.2013 lämpölaitoksen hakekattilan savukaasuista kahdesta pisteestä, ennen ja jälkeen sähkösuodattimen (ESP). Näytteistä laskettiin PM₁-päästöt (alle 1 µm kokoiset hiukkaset) sekä kokonaispäästöt. Lisäksi analysoitiin polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH) ja alkuaine- ja ionikoostumus. Päästöjen lisäksi tutkittiin hiukkasnäytteiden aiheuttamia toksikologisia vasteita.

2. MITTAUKSET JA ANALYYSIT

2.1. Mittausjärjestelyt

Soodakattilan mittaukset suoritettiin sellutehtaalla 26.–30.11.2012. Hiukkasnäytteitä otettiin kahdesta eri näytteenottopisteestä, niistä ensimmäinen sijaitsi savukaasukanavassa välittömästi sähkösuodattimen jälkeen ja toinen pesurin jälkeen savupiipussa. Sähkösuodattimen jälkeen kerättiin yhteensä kuusi näytettä, jotka yhdistettiin analyysijä varten kahdeksi uutoksi (SOODA A ja SOODA B). Savukaasupesurin jälkeen kerätyt kolme näytettä yhdistettiin yhdeksi uutoksi (SOODA Pesuri).

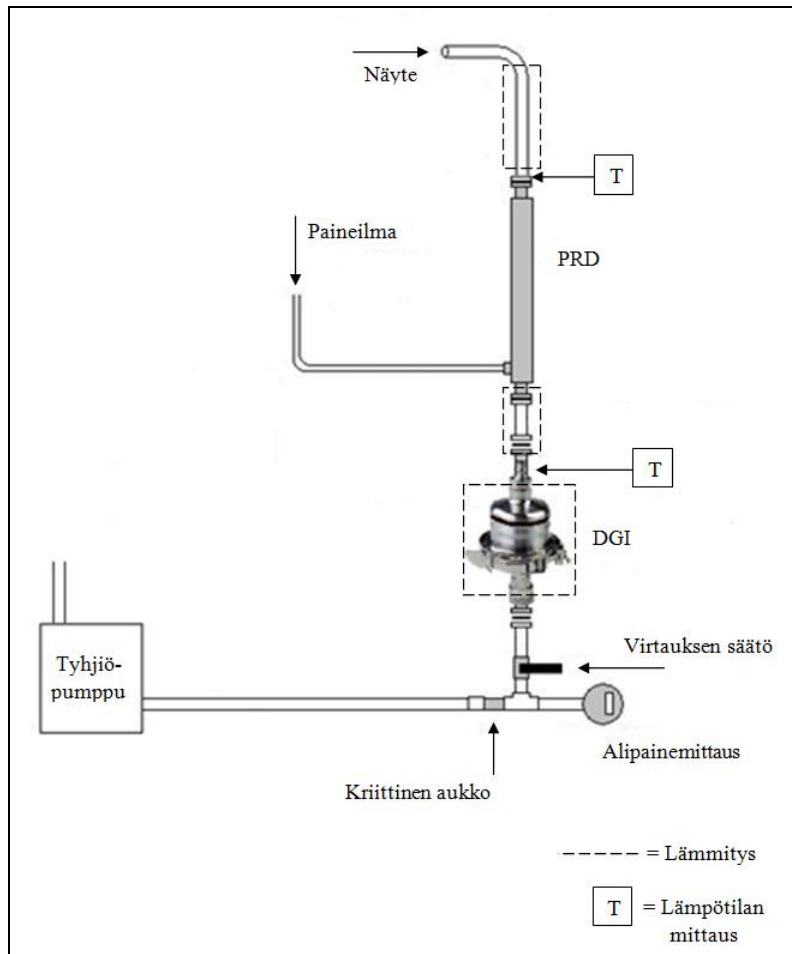
Hakekattilan mittaukset suoritettiin lämpölaitoksella 27.2–6.3.2013. Laitoksen teho oli mittaushetkellä noin 3-4 MW, kun kattilan nimellisteho on 10 MW. Hiukkasnäytteitä otettiin hakekattilan savukaasusta ennen sähkösuodatinta ja sähkösuodattimen jälkeen. Ennen sähkösuodatinta kerättiin neljä näytettä, jotka yhdistettiin analyysijä varten kahdeksi uutoksi. Näytteeseen ”HAKE ennen ESP PM1” uutettiin alle 1 µm kokoiset hiukkaset ja näytteeseen ”HAKE ennen ESP TSP” uutettiin kaikki hiukkaskoot. Sähkösuodattimen jälkeen kerättiin seitsemän näytettä, jotka yhdistettiin näytteeksi ”HAKE jälkeen ESP TSP”.

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

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

Winkler-kuivaimella ja puhdistettiin öljypisaroista ja hiukkasista paineilmalinjaan asennetulla säädettävällä Wilkerson paineenalennin/pisarasuodattimella ja Wilkerson aktiivihilisuodattimella. Näytteenotossa käytettiin noin viisikertaista laimennusta.

Hiukkaskeräyksen mittausjärjestely on esitetty kuvassa 1. Soodakattilamittauksissa näytelinja lämmitettiin ennen laimenninta 110 °C:n lämpötilaan. Lisäksi DGI ja laimentimen jälkeinen linja lämmitettiin 60 °C:n lämpötilaan. Hakekattilamittauksissa näytelinjan lämpötila ennen laimenninta oli n. 90 °C. DGI:n lämpötila oli n. 63 °C. Laimennusilman tilavuusvirtaus säädettiin ennen keräystä sopivaksi. Kokonaisvirtaus (näytevirtaus + laimennusilma) pidettiin keräyksen ajan noin 70 l/min säätämällä virtausta neulaventtiilin avulla siten, että alipaine ennen kriittistä aukkoa pysyi vakiona (Kuva 1). Ennen sähkösuodatinta alipaineen kasvaessa niin suureksi, ettei sitä voinut enää venttiiliä säätämällä rajoittaa katsottiin DGI:n pohjasuodattimen täyttyneen ja keräys lopetettiin. Hakekattilan sähkösuodattimen jälkeisessä keräyksessä suodattimet eivät täyttyneet. Soodakattilan keräysten pituudet vaihtelivat sähkösuodattimen jälkeisissä näytteenotoissa 120 minuutista 155 minuuttiin ja pesurin jälkeisissä keräyksissä näytettä otettiin pisimmillään yli 17 tuntia. Hakekattilan keräysten pituudet vaihtelivat ennen sähkösuodatinta 47 minuutista 73 minuuttiin ja sähkösuodattimen jälkeen 555 minuutista 902 minuuttiin. Keräysten välissä DGI puhdistettiin 70 %:lla etanoliliuoksella.



Kuva 1. Hiukkasmittausjärjestelmä.

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

Taulukko 1. Soodakattilasta kerätyt näytteet

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

Näytteet yhdistettiin seuraavasti:

- POPE019, POPE020 ja POPE021 yhdistettiin näytteeksi SOODA A
- POPE022, POPE023 ja POPE024 yhdistettiin näytteeksi SOODA B

- POPE026, POPE027 ja POPE031 yhdistettiin näytteeksi SOODA Pesuri
- Blank-näytteet: SOODA Blank ja SOODA Blank 2

Hakekattilan näytteet kerättiin taulukon 2 mukaisesti. Lisäksi analyysieihin otettiin mukaan kaksi blank- eli kontrollinäytettä.

Taulukko 2. Hakekattilasta kerätyt näytteet.

Päivämäärä	Mittauspiste	Näyte	Keräysaika
27.2.2013	ESP:n jälkeen	POPE061	klo 10.05-20.40
27.2.2013	ESP:n jälkeen	POPE062	klo 21.00-10.05
28.2.2013	ESP:n jälkeen	POPE063	klo 10.20-10.43
28.2.2013	ESP:n jälkeen	POPE064	klo 19.55-11.15
1.3.2013	ESP:n jälkeen	POPE065	klo 11.30-21.10
1.3.2013	ESP:n jälkeen	POPE066	klo 21.35-11.50
1.3.2013	ESP:n jälkeen	POPE072	klo 22.00-11.05
5.3.2013	ennen ESP	POPE043	klo 18.50-19.37
6.3.2013	ennen ESP	POPE044	klo 8.45-9.55
6.3.2013	ennen ESP	POPE045	klo 10.05-11.02
6.3.2013	ennen ESP	POPE046	klo 11.20-12.10
6.3.2013	ennen ESP	POPE048	klo 13.47-15.00
6.3.2013	ennen ESP	POPE042	klo 15.15-16.16
6.3.2013	ennen ESP	POPE077	klo 16.29-17.23
6.3.2013	ennen ESP	POPE078	klo 17.32-18.21
-	Blank	POPE047	-
-	Blank	POPE069	-

Näytteet yhdistettiin seuraavasti:

- POPE043 ja POPE048 yhdistettiin (tasot 1,2 ja 3) näytteeksi HAKE ennen ESP PM1
- POPE042 ja POPE077 yhdistettiin (kaikki tasot) näytteeksi HAKE ennen ESP TSP
- POPE061, POPE062, POPE063, POPE064, POPE065, POPE066 ja POPE072 yhdistettiin (kaikki tasot) näytteeksi HAKE jälkeen ESP TSP
- POPE047 (kaikki tasot) näytteeksi HAKE Blank
- POPE069 (kaikki tasot) näytteeksi HAKE Blank 2

2.2. Näytteiden käsittely

Suodattimet punnittiin täysmikrova'alla (tarkkuus 10 µg) ennen ja jälkeen keräyksen hiukkasmassan määrittämiseksi. Suodattimet säilytettiin -20 °C:ssa keräysten ja punnitusten välillä. Hiukkaset uutettiin suodattimilta metanoliin ultraäänivesihauteessa ja uutos jaettiin lasiputkiin massaperusteisesti. Ylimääräinen

metanoli haihdutettiin hiukkasnäytteistä pois typpivirrassa. Näytteet säilytettiin -20 °C:ssa toksisuuskokeita ja kemiallisia analyysejä varten.

2.3. Päästöjen määrittäminen

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

Hakekattilan päästöjen laskemisessa käytettiin edellisissä mittauksissa mitattuja arvoja savukaasun kosteudelle (Kaivosoja ym. 2013). Happipitoisuudelle ja savukaasun lämpötilalle käytettiin lämpölaitoksen mittaamia arvoja. Pitoisuudet (mg/m^3) normitettiin 6 % happeen, 0 °C lämpötilaan ja kuivaan savukaasuun. Tulokset laskettiin myös massana tuotettua energiayksikköä kohti (mg/MJ), laskennassa käytetty hakkeen tehollinen lämpöarvo laskettiin lämpölaitoksen ilmoittaman polttoaineen kosteuspitoisuuden avulla.

2.4. Hiukkasanalyysit

PAH-analyysit

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

Näytteiden ajoon käytettiin kaasukromatografi-massaselektiivinen detektor – laitteistoa (6890N GC-5973 INERT MSD, Agilent Technologies) ja valittujen ionien seurantaa (SIM). Kvantitointi tehtiin sisäisen standardin menetelmällä (naftaleeni-d8, asenafteeni-d10, fenantreeni-d10, kryseeni-d12 ja peryleeni-d12). Ulkoisena standardina ajoissa käytettiin 30 PAH -yhdisteen standardiliuosta, joka sisälsi myös käytetyn sisäisen standardin. Menetelmän määrittämisraja on 0,1 ng/mg.

Alkuaineiden ja ionien määrittäminen

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

2.5. Toksikologiset analyysit

Koejärjestelyt

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

Kaikki altistukset toistettiin kolmena itsenäisenä kokeena. Altistuksen jälkeen mitattiin solususpensiosta akuuttia solukuolemaa MTT-testillä ja propidiumjodidi (PI) värjäyksellä. Solusyklin vaiheet ja ohjelmoitu solukuolema määritettiin virtausytometrillä etanoli-fiksatuista soluista. Tulehdusvälittäjäainetuotanto mitattiin myöhemmin pakastetuista kasvatusmedieista entsyymivälitteinen immunosorbenttimääritys (ELISA) menetelmällä.

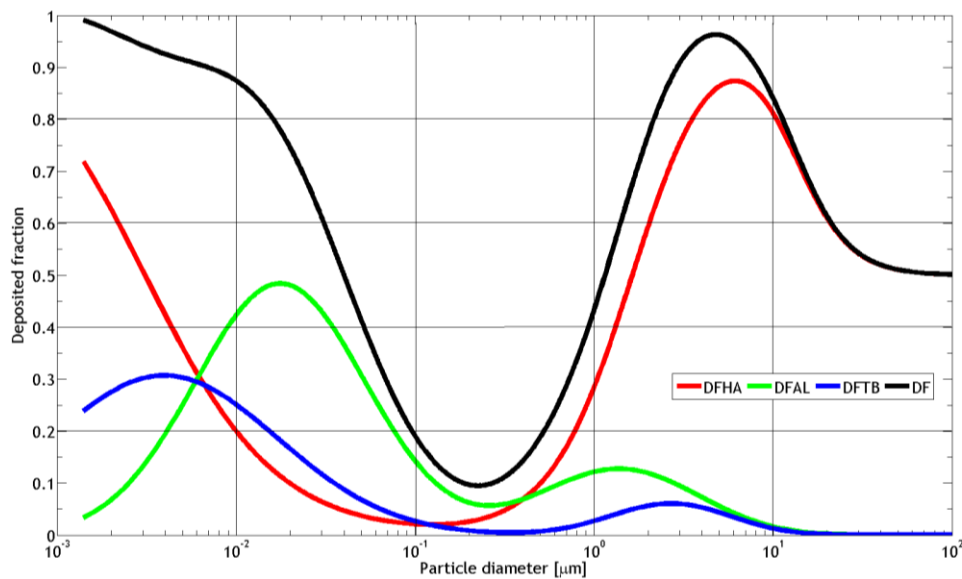
Soluviljely

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

Solutoksisuus

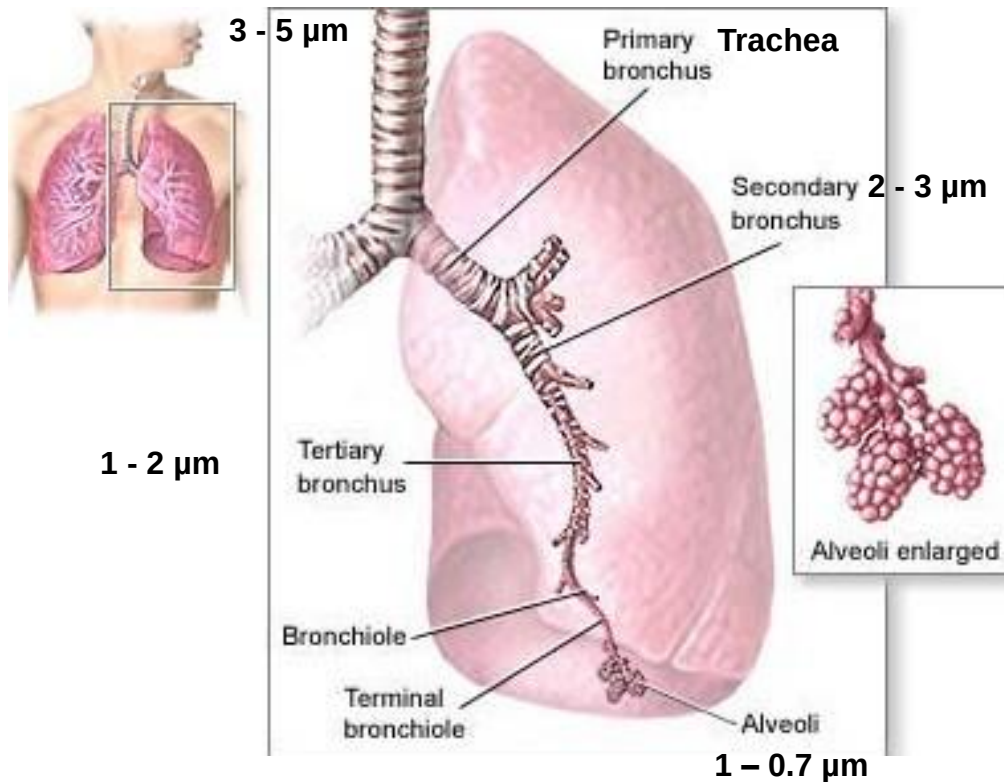
Solukuolema ja kudosaauriot liittyvät hengitystie- ja sydänsairauksien syntyyn. Solutoksisuus on yhdistetty mm. astman patogeneesiin ja muihin keuhkosairauksiin kuten esim. keuhkohtaumatautiin. Lisäksi viimeaikoina solutoksisuudella on myös osoitettu olevan yhteyksiä sydän- ja verisuonisairauksiin.

Solutoksisuus (nekroosi, apoptoosi) on yksi tärkeimmistä mekanismeista pienhiukkasten aiheuttamien terveyshaittojen takana. Pienhiukkasten koko vaikuttaa niiden kulkeutumiseen hengitysteissä (kuva 2). Karkeat pienhiukkaset (PM₁₀; aerodynaaminen halkaisija < 10 µm) pysähtyvät ylähengitysteihin, hienot hiukkaset (PM_{2.5}; < 2.5 µm) pääsevät bronkusten (keuhkoputki) tasolle ja pienhiukkaset joiden halkaisija on alle 1 µm, päätyvät alveoleihin (keuhkorakkuloihin) asti. Hyvin pienet nanohiukkaset (halkaisija alle 10 nm) jäävät osin jo ylähengitysteihin ja osin keuhkoputkiin. Näin pieniä nanohiukkasia ei kuitenkaan yleensä esiinny polton päästöissä. Kuvassa 2 on esitetty hiukkasten depositiotehokkuus hiukkaskoon suhteen.



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

Kuvassa 3 on esitetty hengitysteistä havaittujen hiukkasten tyypillisiä kokoja.



Kuva 3. Hengitysteistä havaittujen pienhiukkasten tyypillisiä kokoja.

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

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

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

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

Tulehdus

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

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

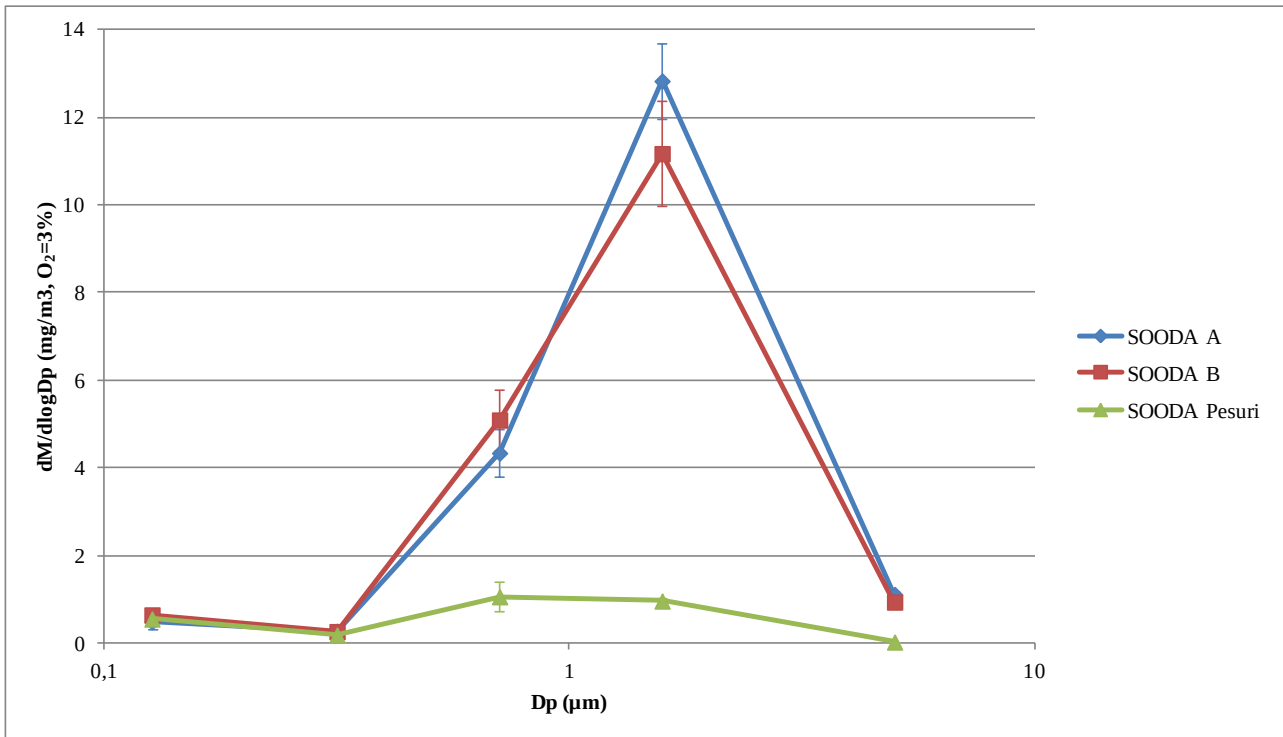
Sytokiinituotannon määrittäminen: RAW267.4 solujen sytokiinituotanto (TNF α ja MIP2) analysoitiin soluviljelymediumista kaupallisen ELISA (Enzyme-Linked Immunosorbent Assay) – kitin avulla spektrofotometrisesti.

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

3. TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

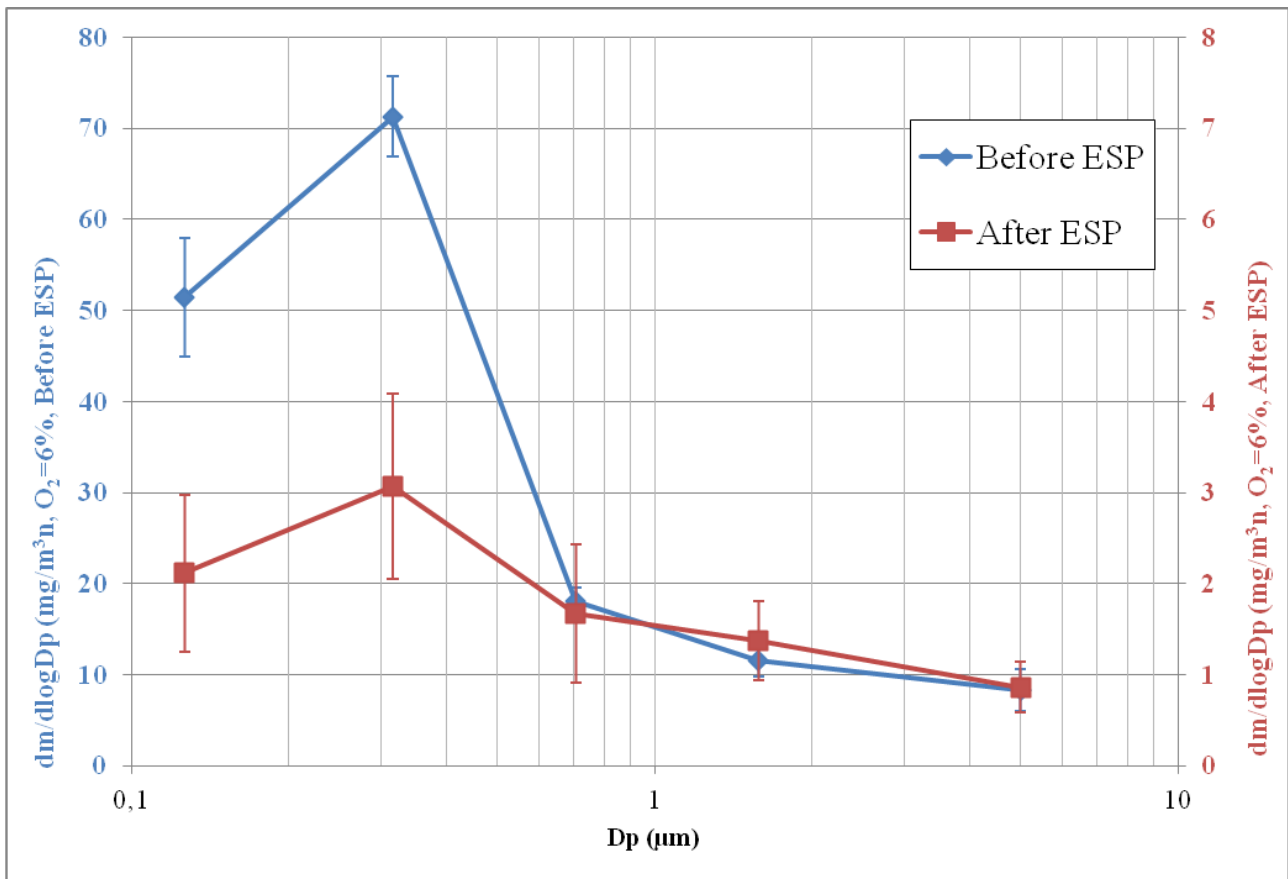
3.1. PM₁-päästöt

Soodakattila: PM₁-pitoisuudet olivat näytteessä SOODA A $7,4 \pm 0,3 \text{ mg/m}^3$, näytteessä SOODA B $6,9 \pm 0,4 \text{ mg/m}^3$ ja näytteessä SOODA Pesuri $1,0 \pm 0,3 \text{ mg/m}^3$. Päästöt energiayksikköä kohti olivat vastaavasti $2,3 \pm 0,1 \text{ mg/MJ}$, $2,1 \pm 0,1 \text{ mg/MJ}$ ja $0,1 \pm 0,0 \text{ mg/MJ}$. Näytteiden massakokojakaumat ovat esitetty kuvassa 4. Pesurin erotustehokkuus on esitetty liitteessä 5.



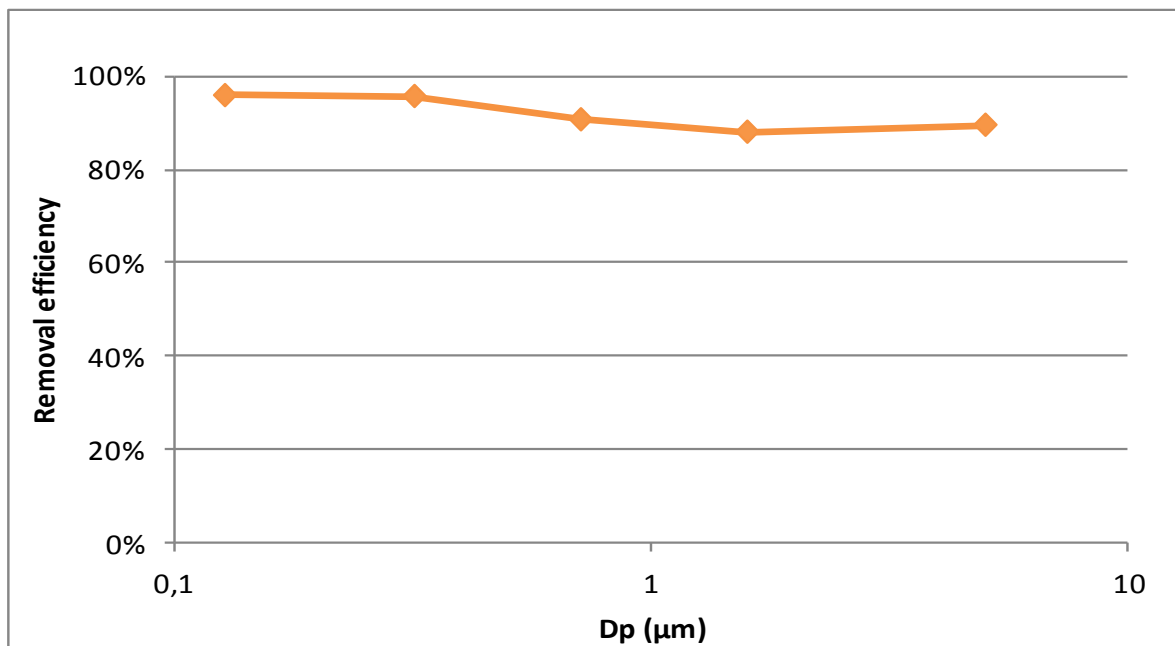
Kuva 4. Hiukkasmassakokojakaumat ja niiden vaihteluvälit sekä sähkösuodattimen että pesurin jälkeisistä näytteistä.

Hakekattila: Ennen sähkösuodatinta PM₁-pitoisuus oli $54,0 \pm 3,4 \text{ mg/Nm}^3$ ja kaikkien hiukkasten pitoisuus $63,5 \pm 4,3 \text{ mg/Nm}^3$. Sähkösuodattimen jälkeen PM₁-pitoisuus oli $2,6 \pm 0,8 \text{ mg/Nm}^3$ ja kaikkien hiukkasten pitoisuus $3,6 \pm 1,1 \text{ mg/Nm}^3$. Päästöt energiayksikköä kohti olivat ennen sähkösuodatinta $22,6 \pm 1,4 \text{ mg/MJ}$ (PM₁) ja $26,6 \pm 1,8 \text{ mg/MJ}$ (kaikki hiukkaskoot). Päästöt sähkösuodattimen jälkeen olivat $1,1 \pm 0,4 \text{ mg/MJ}$ (PM₁) ja $1,5 \pm 0,5 \text{ mg/MJ}$ (kaikki hiukkaskoot). Massakokojakaumat ennen ja jälkeen sähkösuodatinta on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5. Hiukkasmassakokojakaumat ja niiden vaihteluvälit ennen ja jälkeen sähkösuodattimen otetuista näytteistä.

Hakekattilan sähkösuodattimen erotustehokkuus oli välillä 89,6–95,9 % (kuva 6).



Kuva 6. Sähkösuodattimen erotustehokkuus.

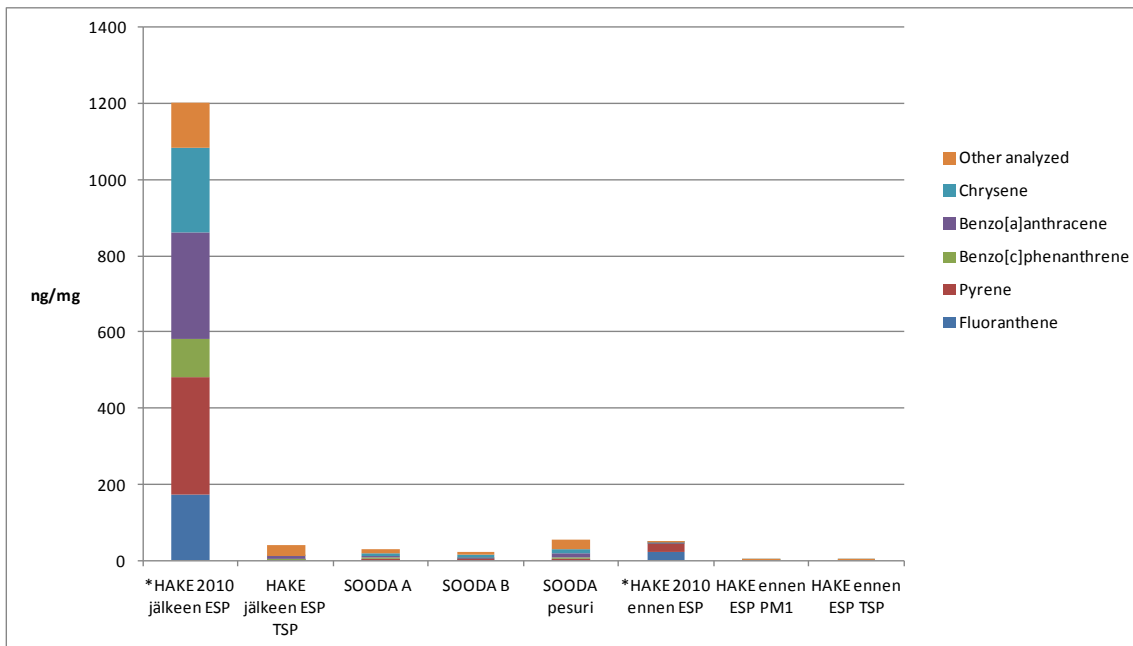
3.2. Hiukkasten koostumus

PAH-yhdisteet

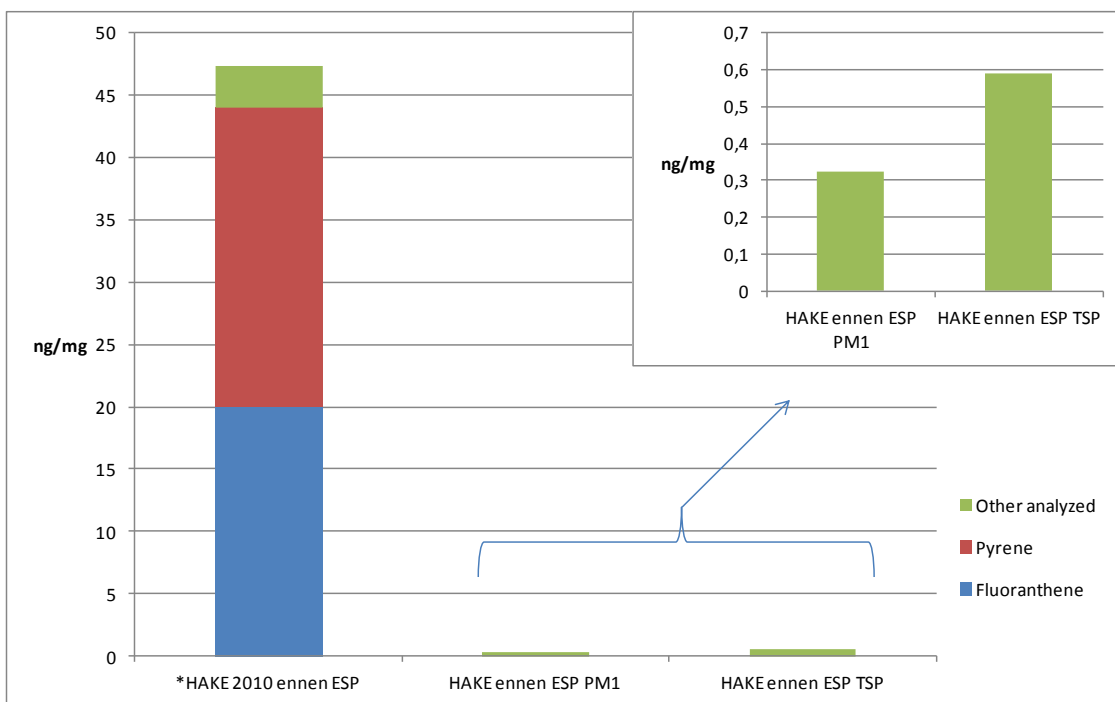
Soodakattila: PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuudet olivat näytteessä SOODA A **29,8 ng/mg**, näytteessä SOODA B **22,9 ng/mg**, näytteessä SOODA Pesuri **52,9 ng/mg** ja näytteessä SOODA blank **0,6 ng/mg** (liite x). Genotoksisten PAH-yhdisteiden pitoisuudet olivat **27,2 ng/mg** (SOODA A), **20,9 ng/mg** (SOODA B) ja **48,6 ng/mg** (SOODA Pesuri) ja **0,1 ng/mg** (SOODA blank). Näytteiden SOODA A, SOODA B ja SOODA Pesuri suhteelliset koostumukset olivat hyvin yhdenmukaisia (liite 1).

Hakekattila: PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuudet olivat ennen sähkösuodatinta kerätyissä näytteissä (HAKE ennen ESP PM1 **0,3 ng/mg** ja HAKE ennen ESP TSP **0,6 ng/mg**) samaa luokkaa kuin blank-näytteessä (HAKE blank **0,3 ng/mg**). Sähkösuodattimen jälkeen kerätyssä näytteessä (HAKE jälkeen ESP TSP **41,4 ng/mg**) pitoisuudet olivat yli 70 kertaa suuremmat. Genotoksisten PAH-yhdisteiden pitoisuudet olivat näytteessä HAKE jälkeen ESP TSP **40,2 ng/mg** ja näytteissä HAKE ennen ESP PM1, HAKE ennen ESP TSP ja Hake blank **0,1 ng/mg** (liite 2).

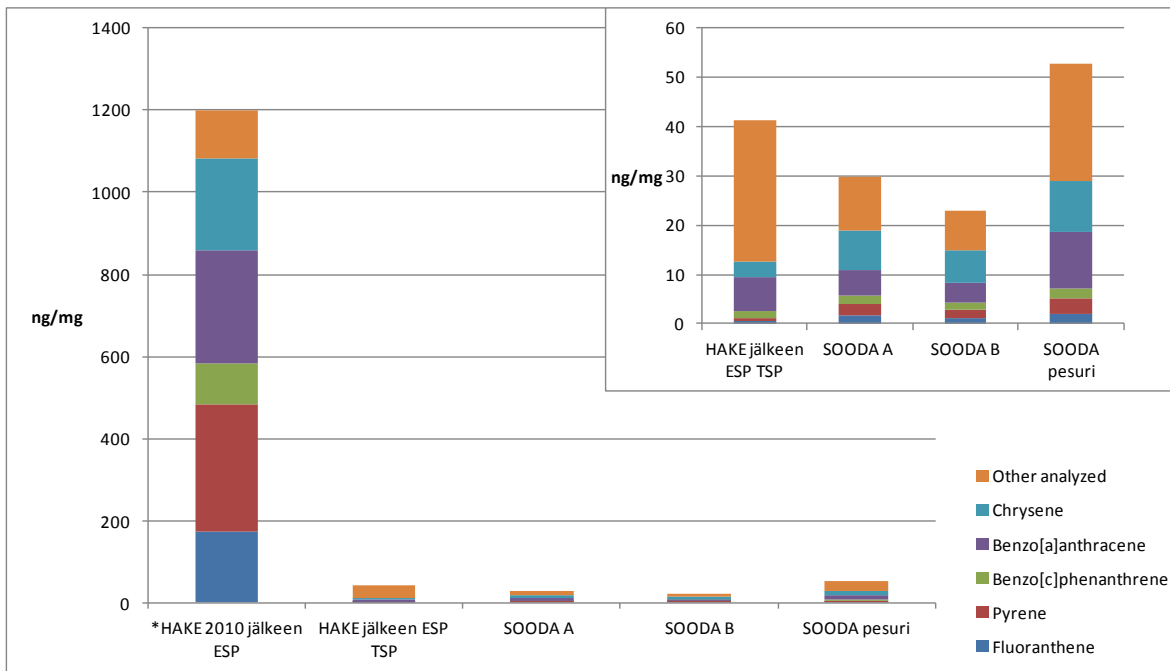
Tuloksia verrattiin vuonna 2010 hakekattilasta kerättyihin näytteisiin (Kaivosoja ym. 2013). Soodakattilanäytteiden PAH-pitoisuudet (sähkösuodattimen ja pesurin jälkeen) olivat samaa luokkaa kuin hakekattilanäytteiden PAH-pitoisuudet sähkösuodattimen jälkeen ja samaa luokkaa kuin vuoden 2010 hakekattilanäytteiden PAH-pitoisuudet ennen sähkösuodatinta. Vuoden 2010 hakekattilanäytteiden PAH-pitoisuudet sähkösuodattimen jälkeen olivat huomattavasti (noin 30 kertaa) suuremmat (kuva 7). Ennen sähkösuodatinta otettujen hakekattilanäytteiden PAH-pitoisuudet olivat pieniä, samaa luokkaa kuin blank-näytteen. Ennen sähkösuodatinta otettujen näytteiden PAH:t on esitetty kuvassa 8 ja sähkösuodattimen jälkeen otettujen näytteiden kuvassa 9.



Kuva 7. Soodakattila ja hakekattilanäytteiden PAH-pitoisuudet.



Kuva 8. PAH-yhdisteiden pitoisuuden ennen sähkösuodatinta otetuissa näytteissä



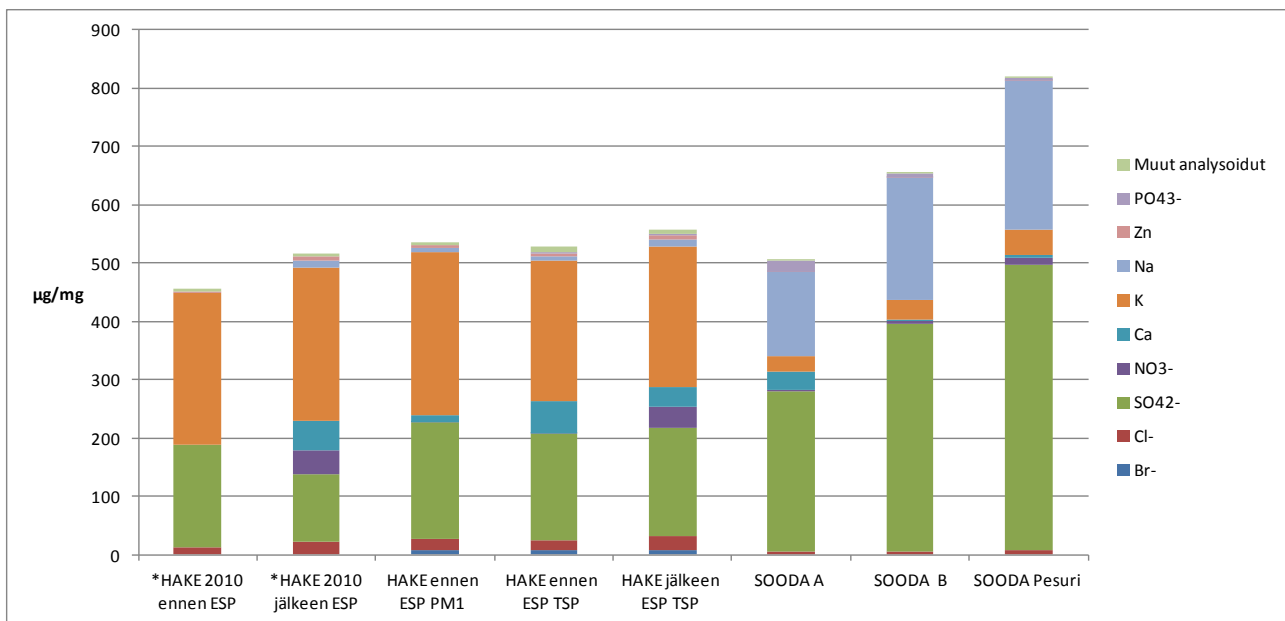
Kuva 9. PAH-yhdisteiden pitoisuudet sähkösuodattimen jälkeen otetuissa näytteissä.

Kemiallinen koostumus

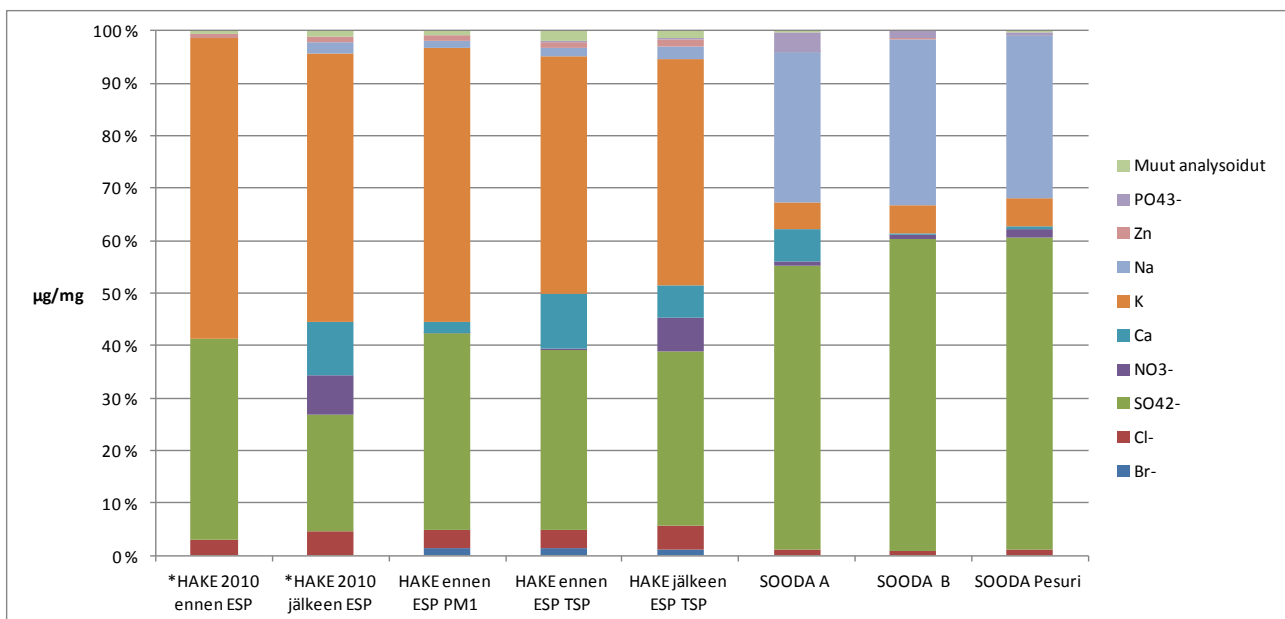
Soodakattila: Alkuaine- ja ionimäärittelyissä saanto oli näytteelle SOODA A **50,6 %**, näytteelle SOODA B **65,5 %** ja näytteelle SOODA Pesuri **82,0 %**. Pääkomponentit olivat sulfaatti (SO_4^{2-}), natrium (Na), kalsium (Ca), kalium (K), fosfaatti (PO_4^{3-}) ja nitraatti (NO_3^-). Kaikki näytteet olivat koostumukseltaan samankaltaisia, lukuun ottamatta SOODA A:n muita korkeampaa kalsiumpitoisuutta (liite 3).

Hakekattila: Alkuaine- ja ionimäärittelyissä saanto oli näytteelle HAKE ennen ESP PM1 **56,6 %**, näytteelle HAKE ennen ESP TSP **56,5 %** ja näytteelle HAKE jälkeen ESP TSP **58,9 %**. Ennen sähkösuodatinta ja sähkösuodattimen jälkeen otettujen näytteiden pääkomponentit olivat K ja SO_4^- . Näytteiden koostumukset olivat melko yhdenmukaiset, mutta alle 1 μm hiukkaset sisältävä näyte sisälsi vähemmän kalsiumia (HAKE ennen ESP PM1 12,4 $\mu\text{g}/\text{mg}$) kuin kaikki hiukkaskoot sisältävät näytteet (HAKE ennen ESP TSP 57,3 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ja HAKE jälkeen ESP TSP 36,1 $\mu\text{g}/\text{mg}$). Lisäksi sähkösuodattimen jälkeen otettu näyte sisälsi enemmän nitraatteja (HAKE jälkeen ESP TSP 42,0 $\mu\text{g}/\text{mg}$), kuin ennen sähkösuodatinta otetut näytteet (HAKE ennen ESP PM1 ja HAKE ennen ESP TSP 7,0 $\mu\text{g}/\text{mg}$) (liite 4).

Soodakattilasta kerätyt näytteet sisälsivät natriumia ja fosfaatteja huomattavasti enemmän kuin hakekattilasta otetut näytteet. Hakekattilan näytteet taas sisälsivät kaliumia huomattavasti soodakattilanäytteitä enemmän. Tuloksia verrattiin myös vuonna 2010 hakekattilasta kerättyihin näytteisiin (Kaivosoja ym. 2013). Hakekattilanäytteiden koostumuksen olivat samankaltaiset v. 2010 ja 2013 näytteissä. Kummankin vuoden näytteistä sähkösuodattimen jälkeen kerätty näytteet sisälsivät enemmän nitraatteja kuin ennen sähkösuodatinta kerätty näytteet (kuvat 8 ja 9).



Kuva 10. Näytteiden kemialliset koostumukset pääkomponenteittain.



Kuva 11. Alkuaineiden ja ionien suhteelliset osuudet.

3.3. Toksikologiset analyysit

Solukuolema

Kaikki tutkitut päästöhiukkasnäytteet (Hake ennen ESP, PM1, Hake ennen ESP, TSP ja Hake jälkeen ESP, TSP, SOODA A, SOODA B, SOODA pesuri) aiheuttivat solukuolemaa annosvasteisesti hiiren

makrofageissa. Näytteet Hake ennen ESP, PM1 ja Hake ennen ESP, TSP, SOODA A, SOODA B aiheuttivat vain lievän solukuolemaa, toisin kun näytteet Hake jälkeen ESP, TSP ja SOODA pesuri. Näyte Hake jälkeen ESP, TSP aiheutti annoksessa 150 µg/ml 38 %:n ja annoksessa 300 mg/ml 53 %:n solukuoleman. Näyte SOODA pesuri aiheutti jo annoksessa 15 µg/ml merkitsevää (17%) solukuolemaa, annoksessa 50 µg/ml luku oli 32 %, annoksessa 150µg/ml 46 % ja annoksessa 300 µg/ml solukuolema oli peräti 58 %. PI-testin solukalvon läpäisevyyttä mittaavien vasteiden suunta oli samankaltainen kuin MTT -testissä, kuitenkin paljon lievempi. Makrofagien solukuolema saattaa heikentää immuunipuolustusjärjestelmää ja lisätä mm. mikrobien aiheuttamia infektioita keuhkoissa.

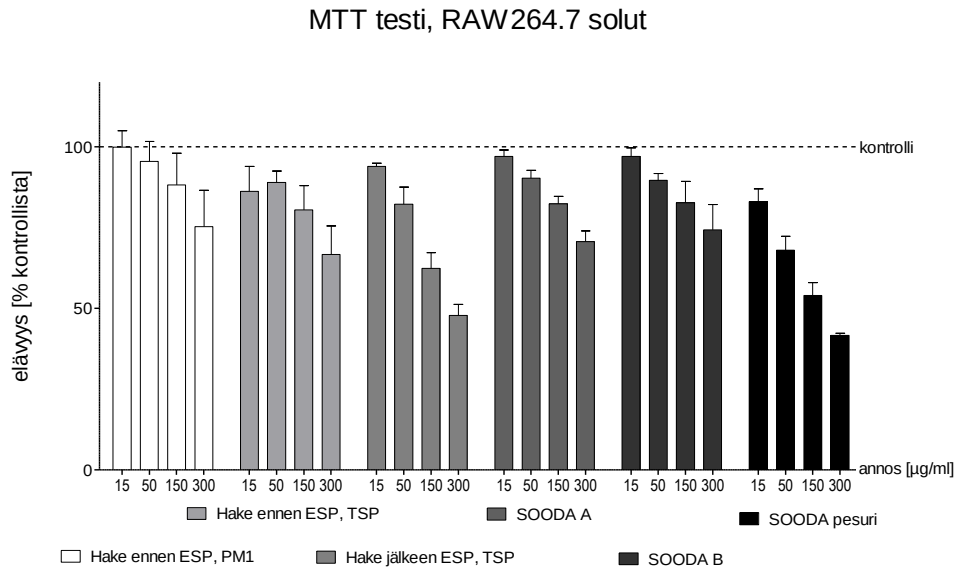
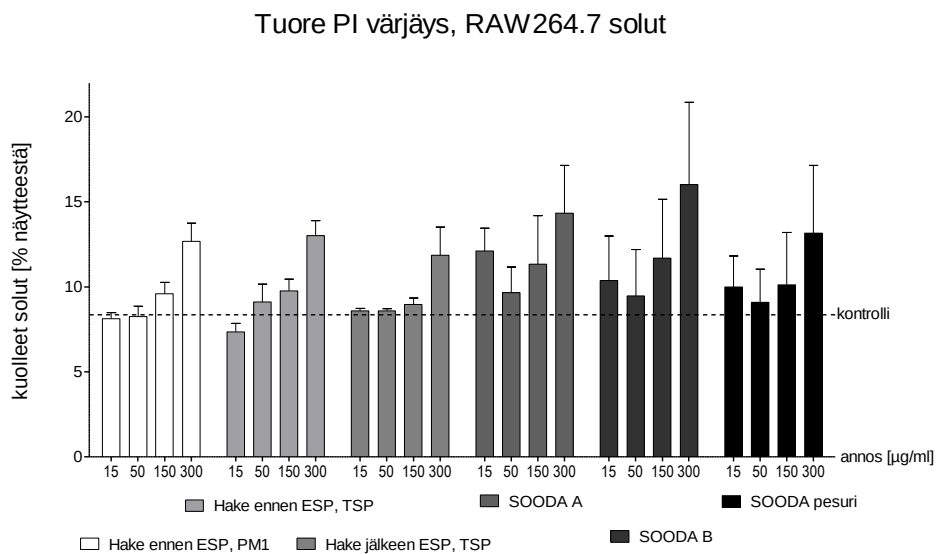
Solusyklianalyysi

Virtaussytometrillä määritetyssä ohjelmoidussa solukuolemassa (apoptoosi) eikä solusykliissä havaittu biologisesti merkitseviä eroja näytteiden ja kontrollin välillä (liite 7).

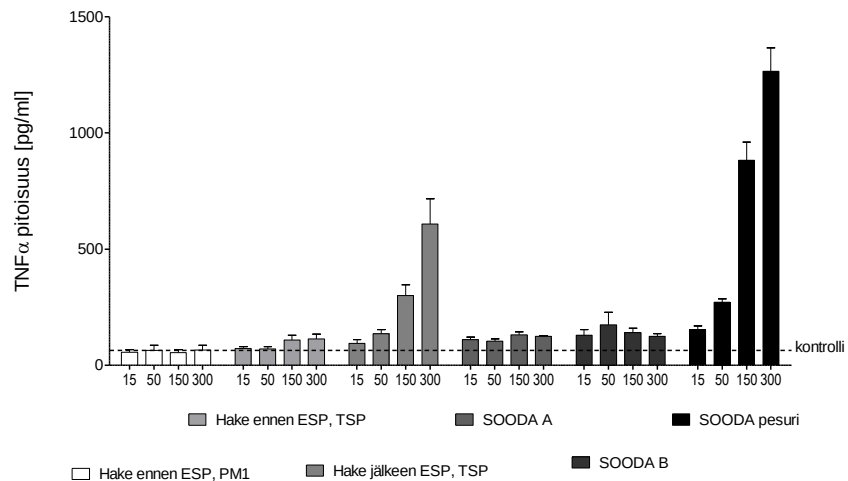
Tulehdusvälittäjäainetuotanto

RAW264.7 hiiren makrofagi solut tuottivat vain erittäin pieniä tulehdusvasteita altistettaessa näytteille Hake ennen ESP, PM1, Hake ennen ESP, TSP, SOODA A ja SOODA B. Sitä vastoin RAW264.7 hiiren makrofagit tuottivat annosvasteisesti merkittäviä määriä tulehdusvälittäjäaineita altistuessaan sähkösuodattimen jälkeen kerätyille hiukkasille, eli näytteelle HAKE jälkeen ESP, TSP, sekä näytteelle SOODA pesuri (Kuva 13 A ja B). Näytteelle Hake jälkeen ESP, TSP altistettaessa hiiren makrofagit tuottivat annoksessa 50 µg/ml 136 pg/ml sytokiinistä TNFα sekä 173 pg/ml kemokiinistä MIP-2; annoksessa 150 µg/ml 300 pg/ml TNFα sekä 911 pg/ml MIP-2; ja annoksessa 300 µg/ml 608 pg/ml TNFα sekä 987 pg/ml MIP-2. Näytteelle SOODA pesuri altistettaessa RAW264.7 hiiren makrofagit tuottivat annoksessa 15 µg/ml 153 pg/ml sytokiiniä TNFα sekä 368 pg/ml kemokiiniä MIP-2; annoksessa 50 µg/ml 274 pg/ml TNFα sekä 594 pg/ml MIP-2; annoksessa 150 µg/ml 882 pg/ml TNFα sekä 1334 pg/ml MIP-2; ja annoksessa 300 µg/ml 1264 pg/ml TNFα sekä 2345 pg/ml MIP-2. Altistuksessa käytetty positiivikontrolli lipopolysakkariidi (LPS) aiheutti samanlaisia tulehdusvasteita hiiren makrofagisoluihin kuin näyte SOODA pesuri.

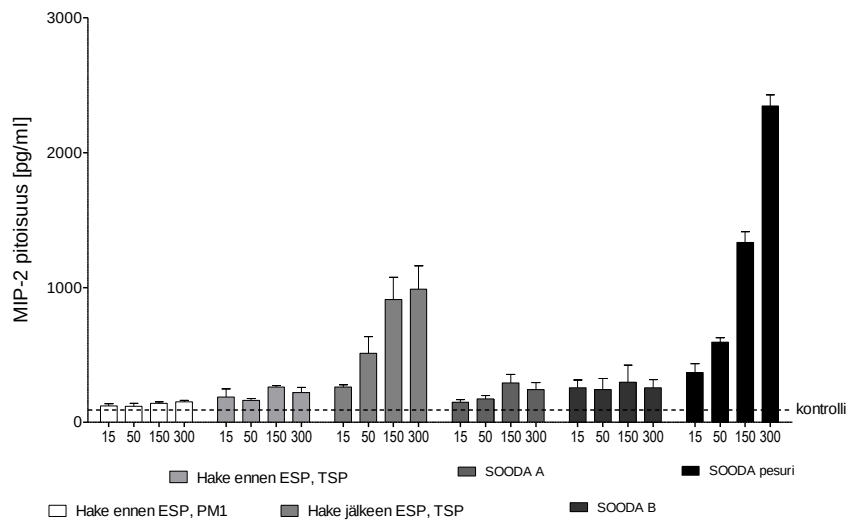
Makrofageista mitatussa typpioksidituotannossa ei havaittu muutoksia kontrollisoluihin verrattuna.

A**B**

Kuva 12: Päästöhiukkasten aiheuttama solukuolema A) MTT-testillä ja B) PI-menetelmällä hiiren RAW264.7 makrofageissa hiukkasannoksilla 15-300 $\mu\text{g/ml}$

ATNF α pitoisuus, RAW264.7 solut**B**

MIP-2 pitoisuus, RAW264.7 solut



Kuva 13: Hiiren RAW264.7 makrofagien tuottamat A) TNF- α , B) MIP-2 tulehduksen välittäjäaineet päästöhiukkasille (annokset 15-300 µg/ml).

4. JOHTOPÄÄTÖKSET

Soodakattilamittaukset

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

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

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

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

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

Hakekattilamittaukset

Kumpikaan näytteistä Hake ennen ESP, PM1 ja Hake ennen ESP, TSP ei ollut merkittävästi toksinen hiiren makrofageille (RAW264.7) alle 150 µg/ml annoksilla. Sen sijaan näyte Hake jälkeen ESP, TSP laski merkittävästi hiiren makrofagien elävyyttä annoksilla 150 µg/ml ja 300 µg/ml. Lisäksi näissä soluissa nähtiin altistuksen jälkeen merkittävästi kohonnut tulehdusvälittäjäaine tuotanto (TNF α and MIP-2) sähkösuodattimen jälkeen kerätyille hiukkasille. Koska ennen sähkösuodatinta ja sähkösuodattimen jälkeen kerättyjen hiukkasten kemiallinen koostumus poikkeavat vain lievästi toisistaan, syyt vasteiden eroihin ovat

vielä toistaiseksi tuntemattomat. PAH-pitoisuudet olivat suuremmat sähkösuodattimen jälkeen otetuissa näytteissä ja yksi eroja selittävä vaihtoehto on, että sähkösuodattimeen rikastuu esimerkiksioksi- tai nitro-PAH-yhdisteitä. Nitro-PAH:n olemassaoloon viittaa myös korkeampi nitraattipitoisuus sähkösuodattimen jälkeen otetuissa näytteissä. Endotoksiinit mitattiin myös hakenäytteistä ja endotoksiinia ei löytynyt kummastakaan näytteestä.

KIRJALLISUUS

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

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

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

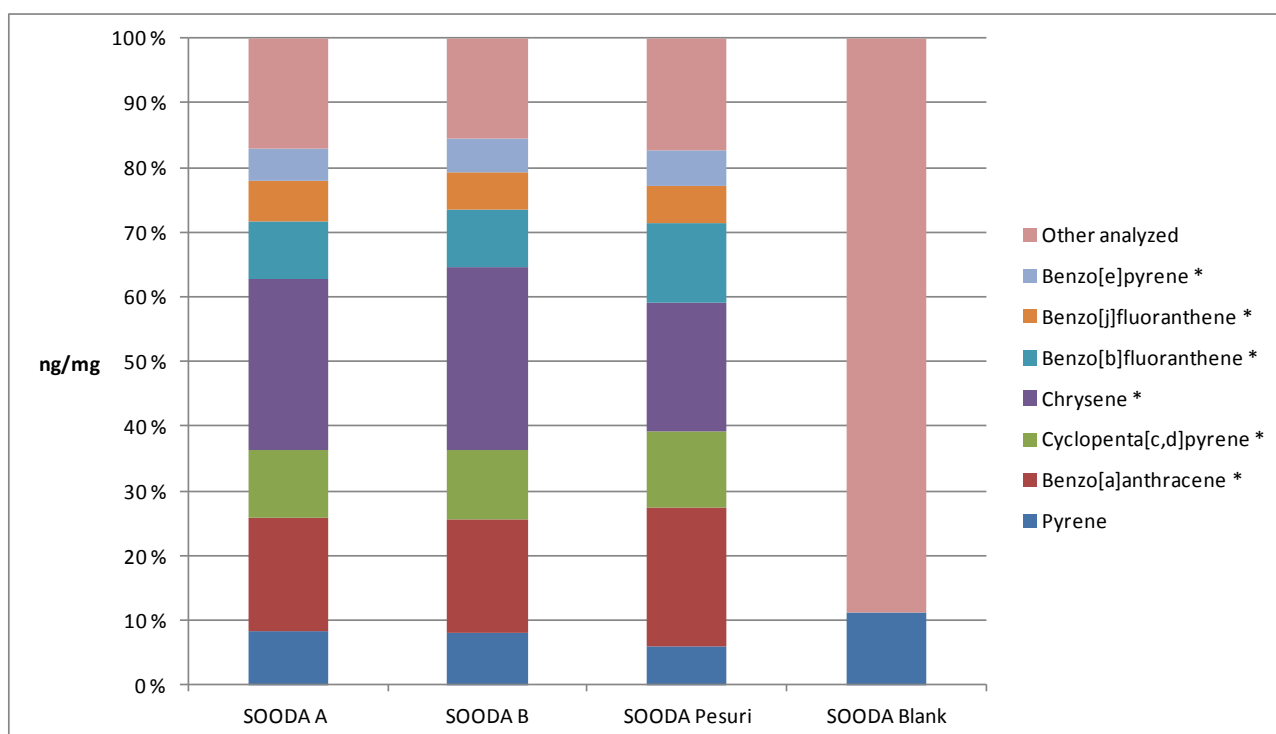
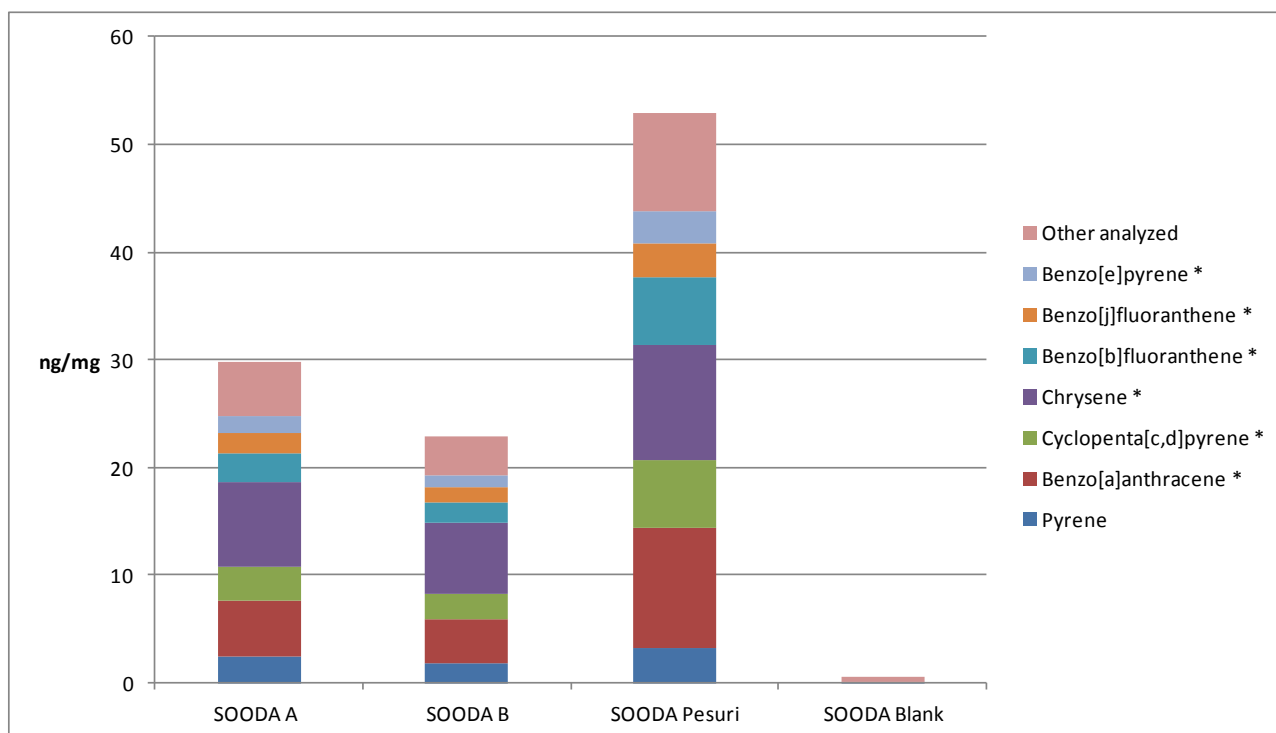
Lamberg, H., Nuutinen, K., Tissari, J., Ruusunen, J., Yli-Pirilä, P., Sippula, O., Tapanainen, M., Jalava, P.I., Makkonen, U., Teinilä, K., Saarnio, K., Hillamo, R., Hirvonen, M.-R., Jokiniemi, J. 2011: Physicochemical characterization of fine particles from small scale wood combustion for toxicological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

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

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

Liite 1. Soodakattilan PAH-pitoisuudet

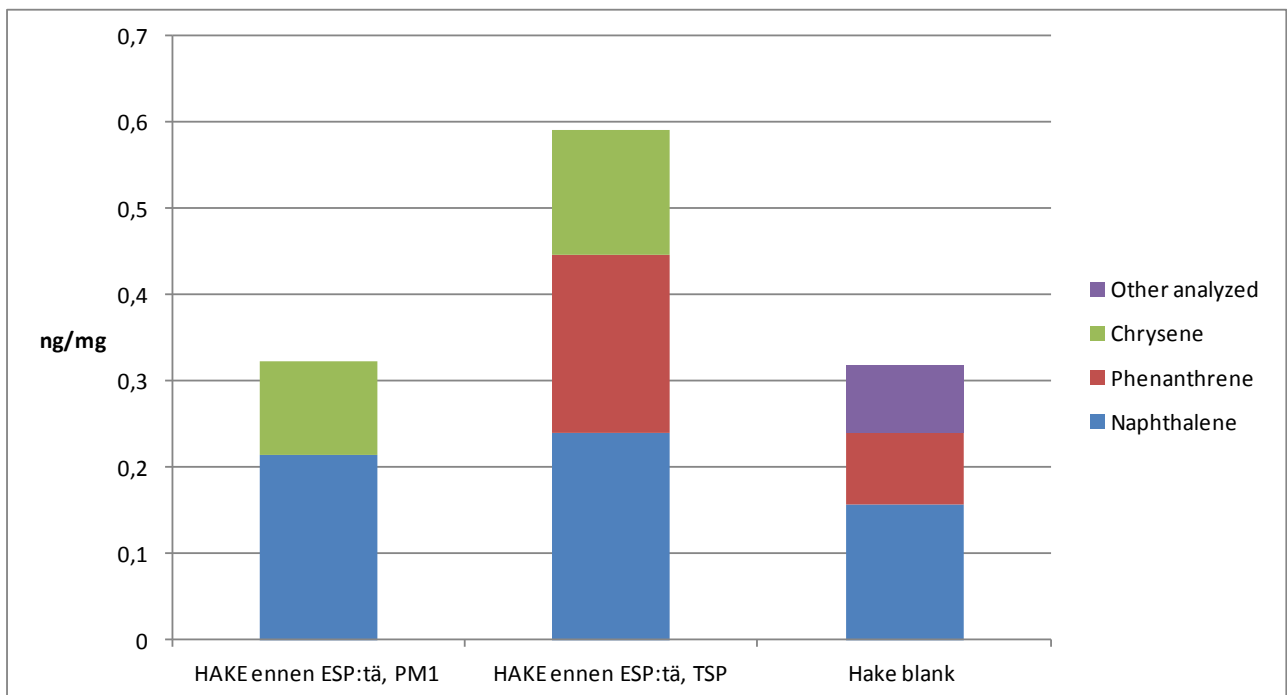
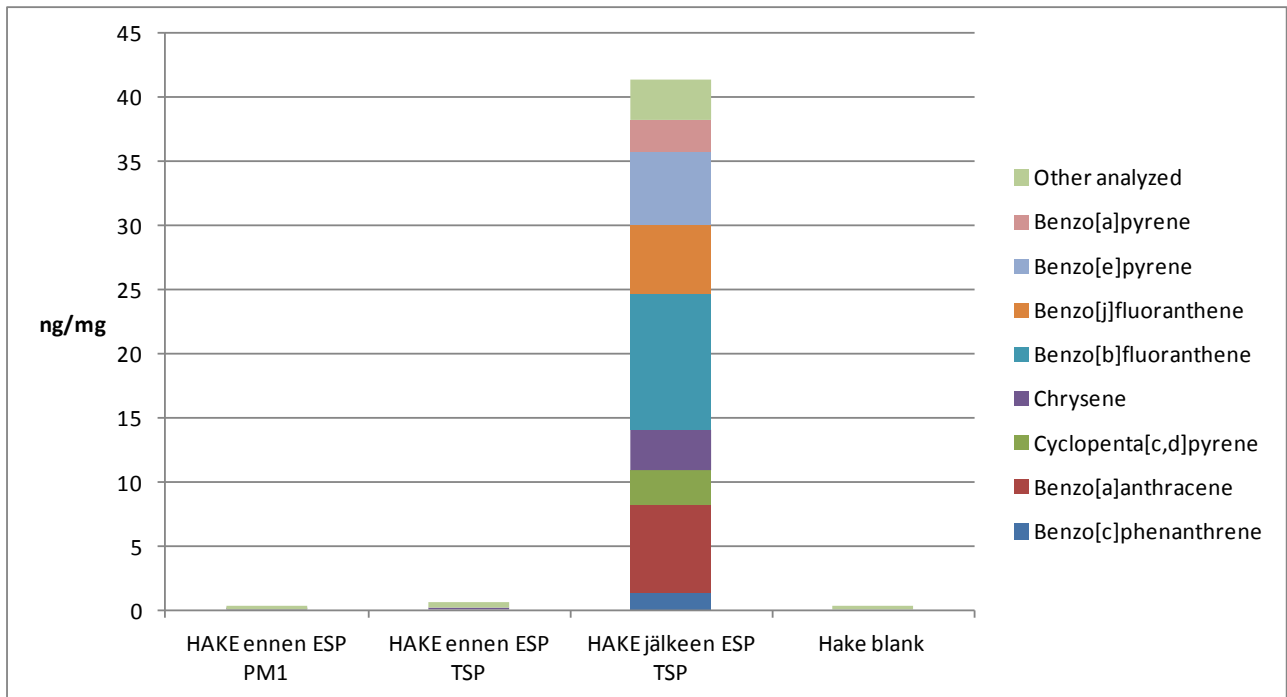
	SOODA A	SOODA B	SOODA Pesuri	SOODA Blank
Compound	ng/mg	ng/mg	ng/mg	ng/mg
Naphthalene	0,2	0,1	n.d.	0,1
Acenaphthylene	<DL	<DL	n.d.	<DL
Acenaphthene	<DL	<DL	n.d.	<DL
Fluorene	<DL	<DL	n.d.	<DL
Phenanthrene	0,1	0,1	1,1	0,3
Anthracene	<DL	<DL	n.d.	<DL
1-Methylphenanthrene *	<DL	<DL	0,9	<DL
Fluoranthene *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



Liite 2. Hakekattilan PAH-pitoisuudet

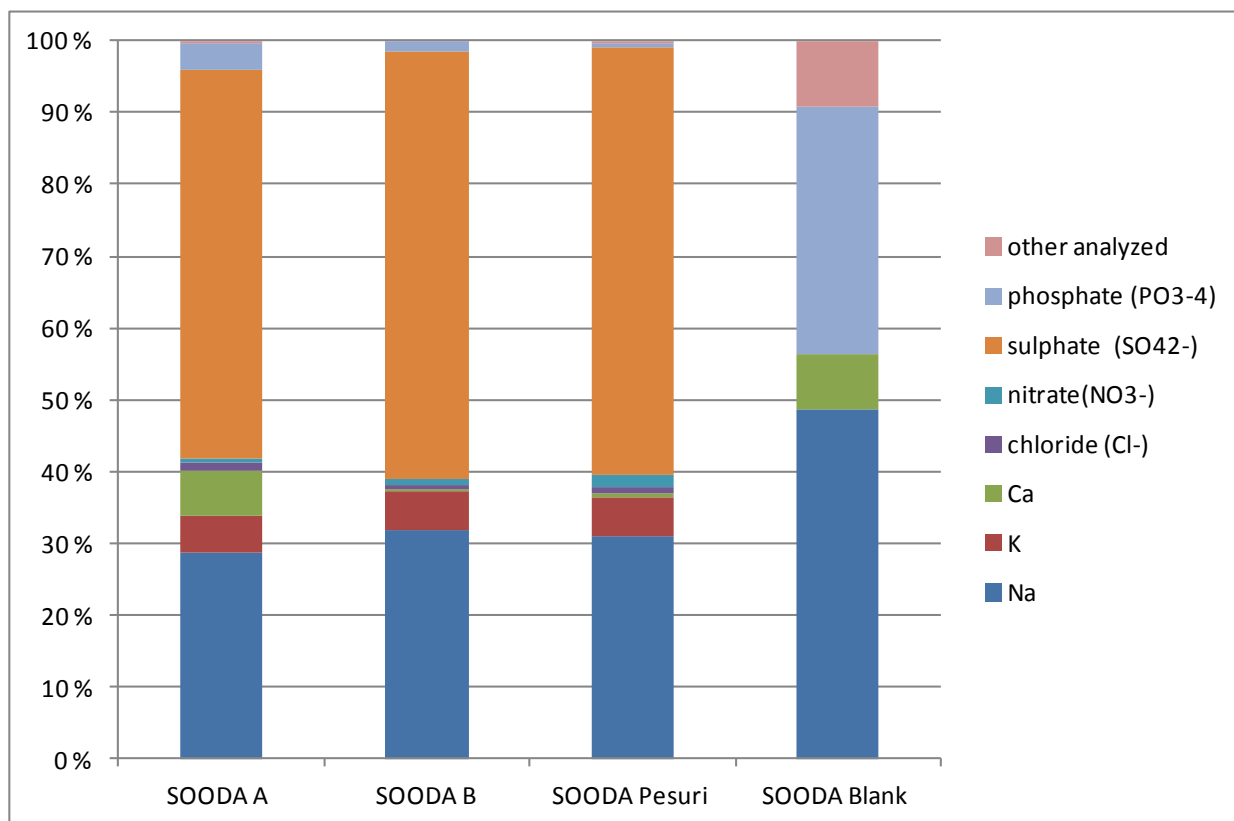
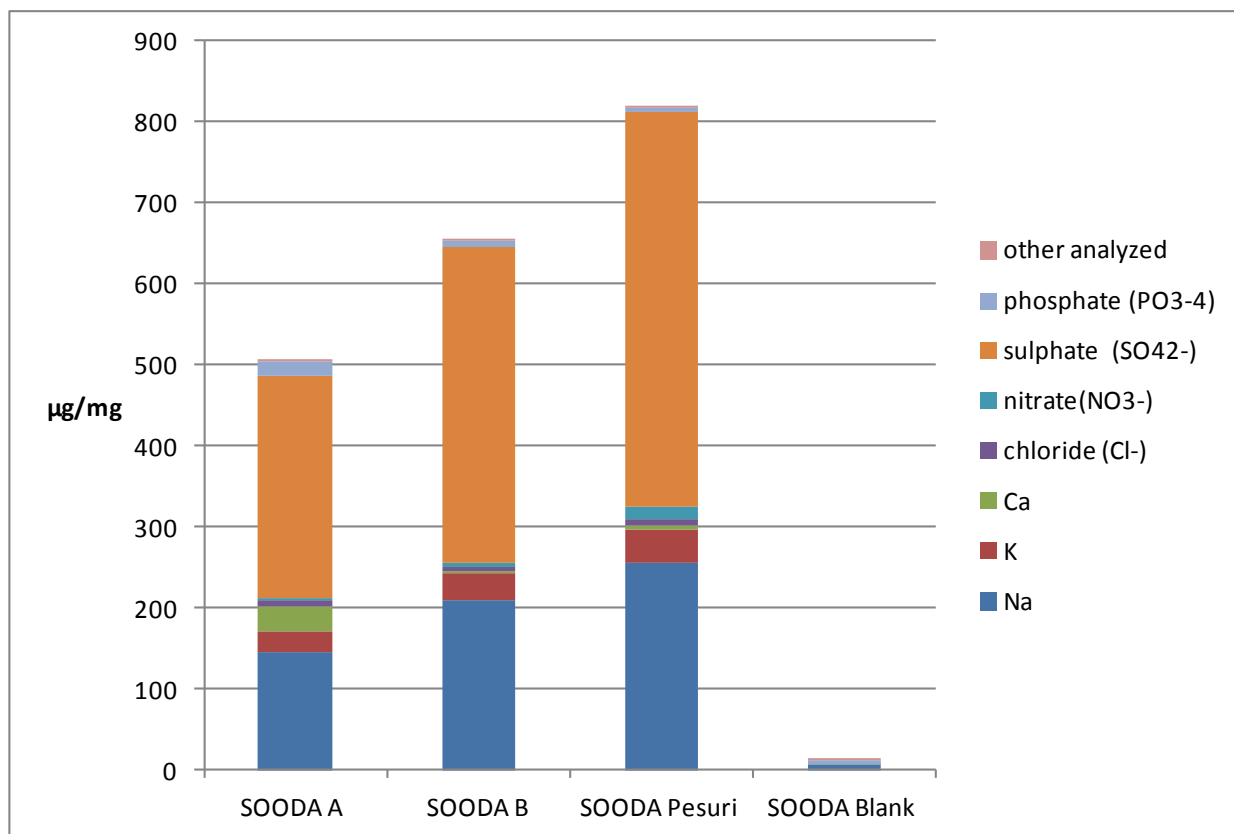
* Genotoxic

	HAKE ennen ESP PM1	HAKE ennen ESP TSP	HAKE jälkeen ESP TSP	HAKE blank
	ng/mg	ng/mg	ng/mg	ng/mg
Naphthalene	0,2	0,2	0,3	0,2
Acenaphthylene	<DL	<DL	<DL	<DL
Acenaphthene	<DL	<DL	<DL	<DL
Fluorene	<DL	<DL	<DL	<DL
Phenanthrene	<DL	0,2	0,2	0,1
Anthracene	<DL	<DL	<DL	<DL
1-Methylphenanthrene *	<DL	<DL	<DL	<DL
Fluoranthene *	<DL	<DL	0,4	<DL
Pyrene	<DL	<DL	0,7	<DL
Benzo[c]phenanthrene *	<DL	<DL	1,3	<DL
Benzo[a]anthracene *	<DL	<DL	6,9	<DL
Cyclopenta[c,d]pyrene *	<DL	<DL	2,8	<DL
Triphenylene *	<DL	<DL	<DL	<DL
Chrysene *	0,1	0,1	3,1	<DL
5-Methylchrysenen *	<DL	<DL	0,5	<DL
Benzo[b]fluoranthene *	<DL	<DL	10,5	<DL
Benzo[k]fluoranthene *	<DL	<DL	<DL	<DL
Benzo[j]fluoranthene *	<DL	<DL	5,5	<DL
Benzo[e]pyrene *	<DL	<DL	5,7	<DL
Benzo[a]pyrene *	<DL	<DL	2,5	<DL
Perylene *	<DL	<DL	0,3	0,1
Indeno[1,2,3-cd]pyrene *	<DL	<DL	<DL	<DL
Dibenzo[a,h]anthracene *	<DL	<DL	<DL	<DL
Benzo[g,h,i]perylene *	<DL	<DL	0,7	<DL
Anthanthrene *	<DL	<DL	<DL	<DL
Dibenzo[a,l]pyrene *	<DL	<DL	<DL	<DL
Dibenzo[a,e]pyrene *	<DL	<DL	<DL	<DL
Coronene *	<DL	<DL	<DL	<DL
Dibenzo[a,i]pyrene *	<DL	<DL	<DL	<DL
Dibenzo[a,h]pyrene *	<DL	<DL	<DL	<DL
S	0,3	0,6	41,4	0,3
tox	0,1	0,1	40,2	0,1



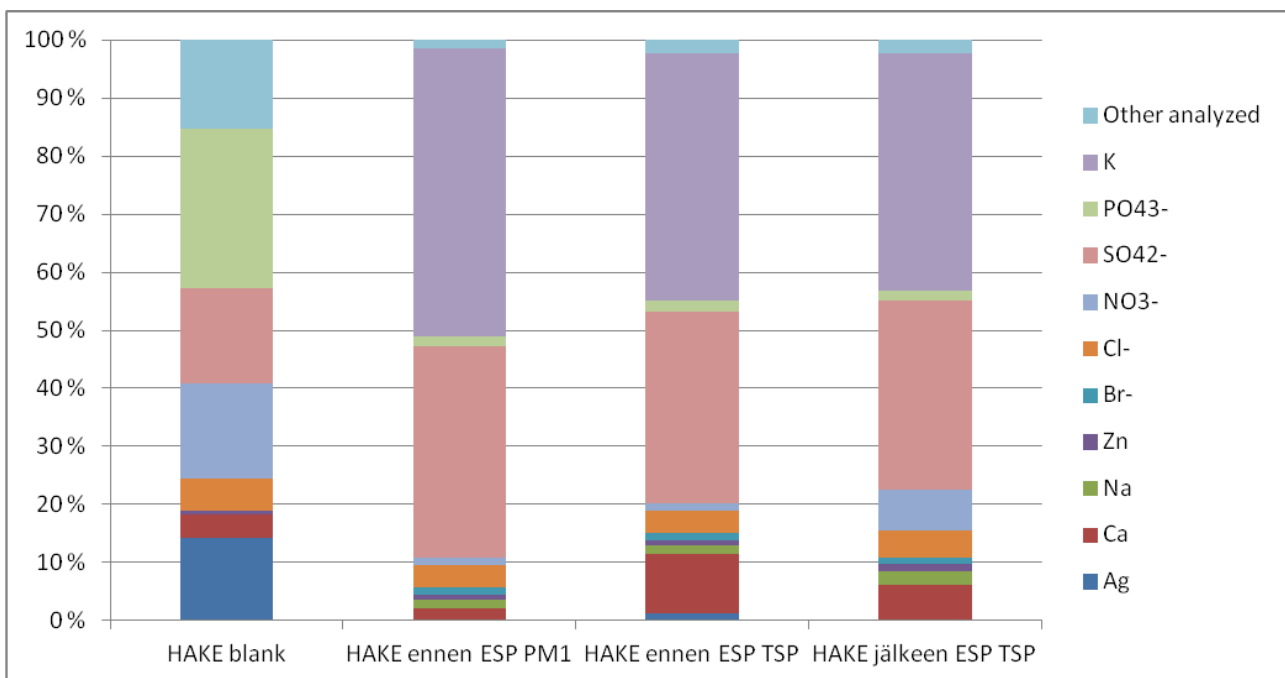
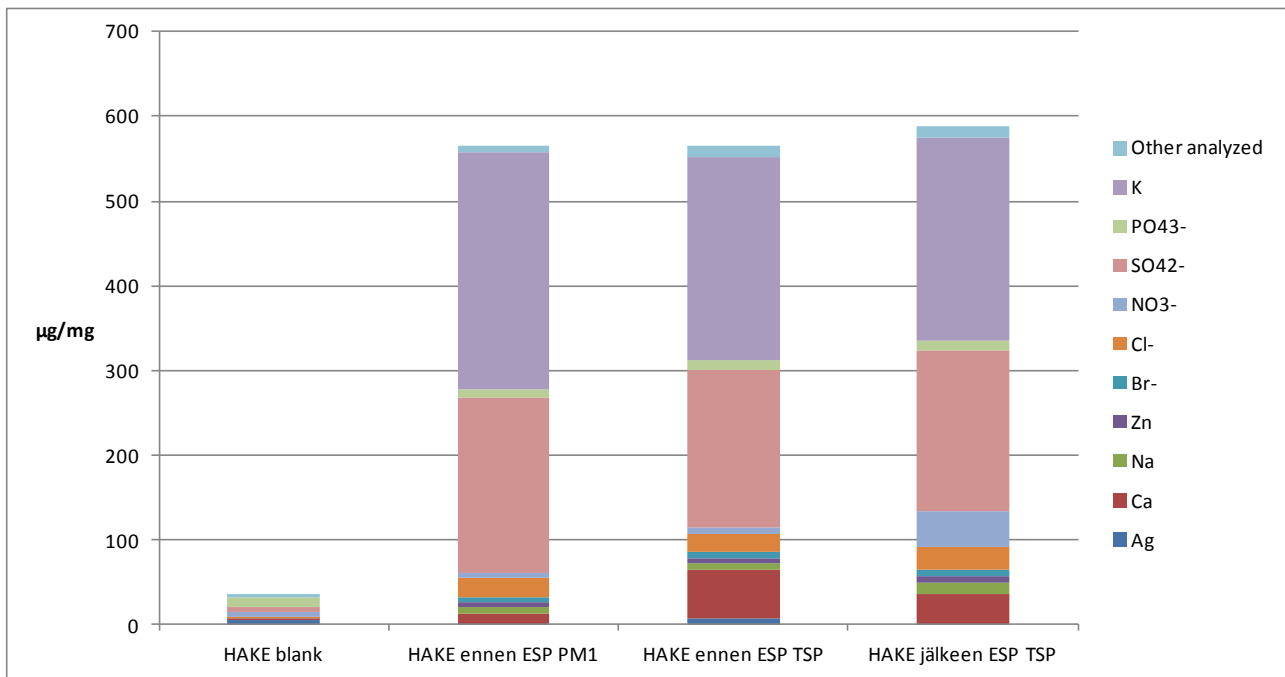
Liite 3. Soodakattilan alkuaine- ja ionipitoisuudet

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



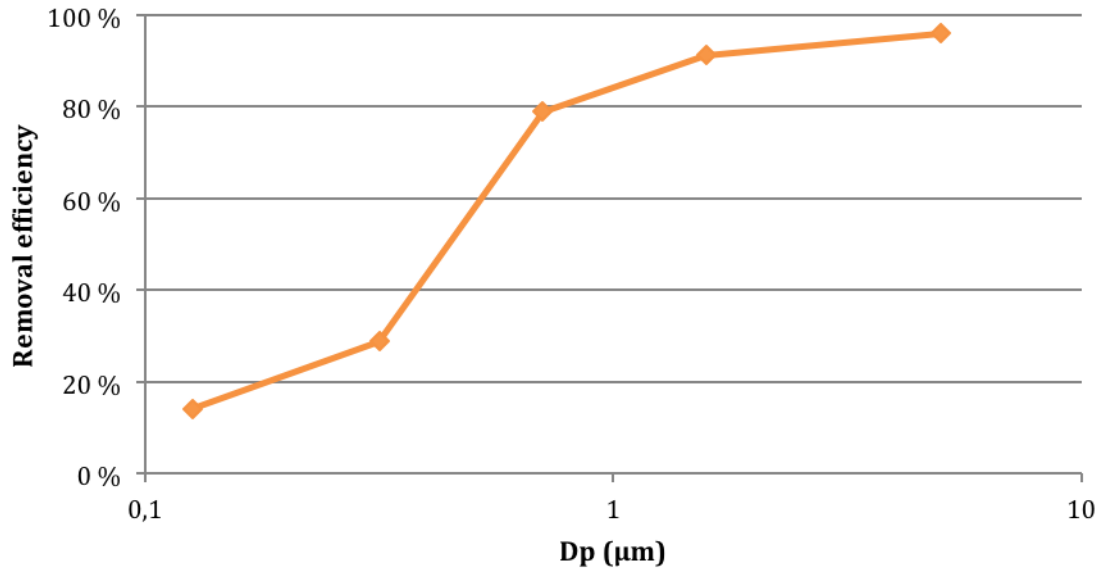
Liite 4. Hakekattilan alkuaine- ja ionipitoisuudet

		HAKE blank	HAKE ennen ESP PM1	HAKE ennen ESP TSP	HAKE jälkeen ESP TSP
Ag	µg/mg	5,2	<DL	7,6	<DL
Al	µg/mg	2,9	2,0	2,6	2,8
As	µg/mg	0,1	0,0	0,0	0,0
B	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Ba	µg/mg	0,1	0,1	0,2	0,5
Be	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Bi	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Ca	µg/mg	1,5	12,4	57,3	36,1
Cd	µg/mg	<DL	0,0	0,0	0,0
Co	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Cr	µg/mg	0,0	0,0	0,0	0,1
Cu	µg/mg	0,0	0,3	0,2	0,3
Fe	µg/mg	1,8	1,3	1,4	1,8
K	µg/mg	<DL	280,0	240,0	240,0
Li	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Mg	µg/mg	<DL	1,6	4,2	3,8
Mn	µg/mg	<DL	0,8	1,8	2,2
Mo	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Na	µg/mg	<DL	7,6	7,9	13,8
Ni	µg/mg	0,1	<DL	0,6	<DL
Pb	µg/mg	0,0	0,2	0,2	0,1
Rb	µg/mg	<DL	1,5	1,3	1,3
Sb	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Se	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Sr	µg/mg	<DL	0,0	0,1	0,1
Th	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Ti	µg/mg	0,3	0,2	0,2	0,3
Tl	µg/mg	<DL	0,0	0,0	0,0
U	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
V	µg/mg	0,2	0,3	0,3	0,3
Zn	µg/mg	0,2	5,5	5,7	7,2
bromide (Br-)	µg/mg	<DL	7,0	7,0	7,0
chloride (Cl-)	µg/mg	2,0	22,0	21,0	27,0
nitrate (NO3-)	µg/mg	6,0	7,0	7,0	42,0
sulphate (SO42-)	µg/mg	6,0	206,0	187,0	191,0
fluoride (F-)	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
phosphate (PO43-)	µg/mg	10,0	10,0	11,0	11,0
Total	µg/mg	36,5	566,0	564,6	588,7
Recovery	%	3,7	56,6	56,5	58,9

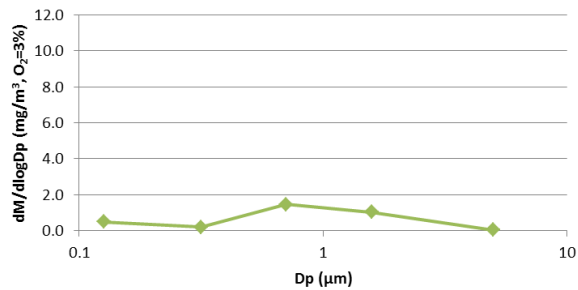


Liite 5. Soodakattilan pesurin erotustehokkuus ja pitoisuudet pesurin jälkeen kerätyistä näytteistä.

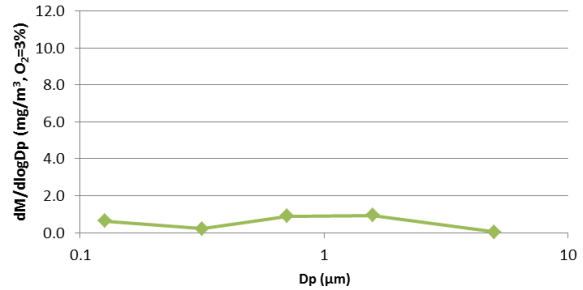
Scrubber removal efficiency



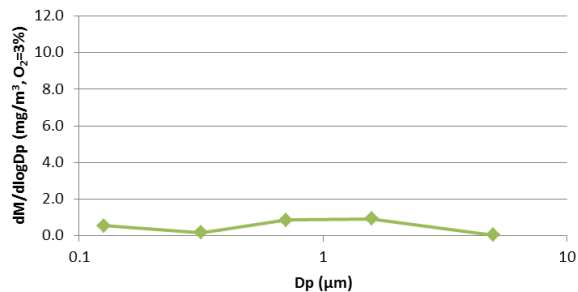
28.11.2012 - POPE026 - 14:11-21:01



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



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



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

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

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

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

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

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

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

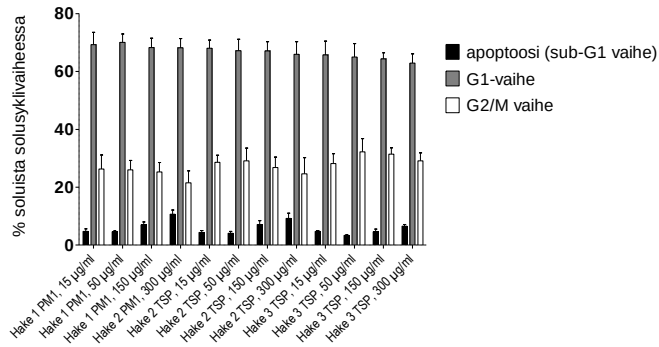
Eikös pesuriin tule se 170C-lämpöinen savukaasu, joka jäähtyy 100C -> 60C ja kerätty vesi oli noin 60C-lämpötilaltaan? *Vastaus on kohdassa 1.*

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

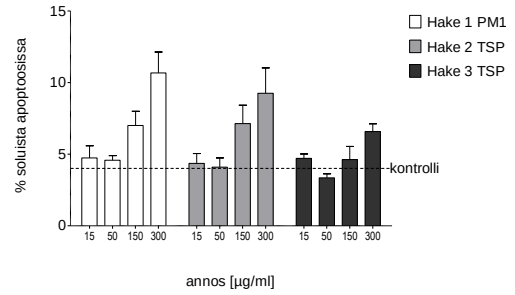
Eli onko jotain kemikaaleja lisätty veteen? *Klooridioksidi on ainoa kemikaali, jota pesurissa olevassa vedessä on lisättyinä.*

Liite 7. Solusyklianalyysi ja RAW267.4 solut

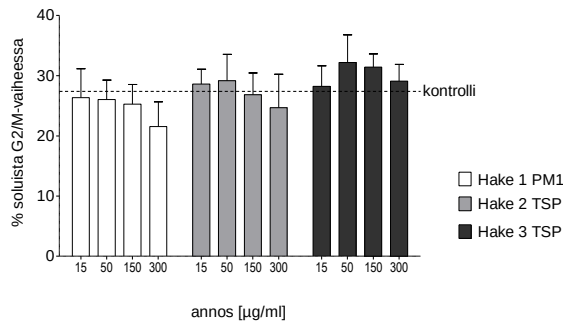
Solusykli analyysi, RAW264.7 solut



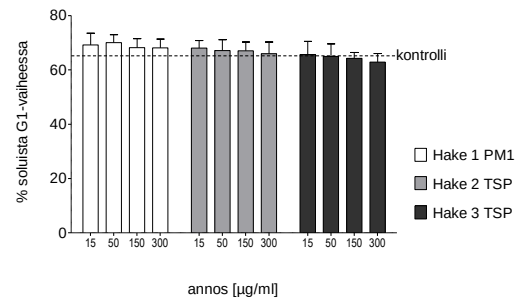
Solusykli analyysi, RAW264.7 solut, apoptoosi



Solusykli analyysi, RAW264.7 solut, G2/M vaihe



Solusykli analyysi, RAW264.7 solut, G1 vaihe



LIITE 4

**YTR: Soodakattilan ja meesauunin päästöhiukkasten
fysikaalis-kemialliset ja toksikologiset ominaisuudet Itä-Suomen
Yliopisto, tarjous ja tutkimussuunnitelma**

TUTKIMUSSUUNNITELMA

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

Osallistujat:

Itä-Suomen Yliopisto

Maija-Riitta Hirvonen, Ph.D., professori

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

Jorma Jokiniemi, Ph.D., professori

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

1 LÄHTÖKOHTA

1. Tausta ja tarve

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

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

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

2 Projektin tavoitteet

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

Tutkimushypoteesit:

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

sekä hiukkaskoko ovat hyvin erilaiset.

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

Strategiset tavoitteet:

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

3 TOIMENPITEET

3.1 NÄYTTEEN KERÄYKSET (PROF. JORMA JOKINIEMI)

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

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

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

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

3.2 PÄÄSTÖJEN KEMIALLINEN KARAKTERISOINTI (PROF. JORMA JOKINIEMI)

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

3.3 TOKSIKOLOGINEN KARAKTERISOINTI (PROF. MAIJA-RIITTA HIRVONEN)

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

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

Taulukko 1 : Analysoitavat näytteet, solualtistukset ja toksikologiset analyysit

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

3.3.1 Solualtistus

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

3.3.2 Mitattavat terveyshaittoja indikoivat biokemialliset vasteet

Tulehdus

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

Solukuolema

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

Genotoksisuus

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

3.4. RAPORTOINNIT

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

5 AIKATAULU

Tutkimus toteutetaan vuosina 2014-2015 taulukon 2. mukaisesti.

Taulukko 2. Tutkimusaikataulu 12 PM näytteelle.

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

6 Kustannusarvio

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

LIITE 5

**YTR: Soodakattilan käynnistyksen, alasajon ja häiriöiden määrittely,
kysely tehtaille 1.9.2014**



Markus Nieminen

1.9.2014

JAKELU: Soodakattilayhdistyksen yhdyshenkilöt

SOODAKATTILAN KÄYNNISTYS-, PYSÄYTYS- JA HÄIRIÖJAKSOJEN MÄÄRITTELY - PROJEKTI

Tämä kysely on osa Suomen Soodakattilayhdistyksen ympäristötyöryhmän projektia, joka koskee valmistautumista uusitun BAT-referenssiasiakirjan (BREF) päätelmien voimaantuloon. BAT-päätelmät otetaan lähtökohdaksi lupaehtoja määritettäessä seuraavalla ympäristölupakierroksella.

Yleisen käsityksen mukaan BAT-päätelmissä annetut parhaan käytettävissä olevan tekniikan mukaiset päästötasot koskevat vain normaaliajoa, eivät kattilan käynnistys-, pysäytys- ja häiriöjaksoja. Tämä on tärkeää koska esimerkiksi soodakattilan SO₂ päästö on normaalisti lähes nolla, mutta ylös/alasajossa SO₂ päästöt kasvavat.

Kyseisten jaksojen määrittely tullaan tekemään jonkun toimesta, muun muassa IE-direktiivin komission täytäntöönpanopäätöksessä [2012/249/EU](#) (ei sovelleta soodakattiloihin) on määritelty periaatteet käynnistys/pysäytysjaksoille.

Soodakattilayhdistys on päättänyt tehdä selvityksen kyseisistä jaksoista. Selvitystyötä varten keräämme tehtailta ehdotuksia ja mielipiteitä käynnistys-, pysäytys ja häiriöjaksojen määrittelyistä. Pyydämme lähettämään täytetyn kyselykaavakkeen soodakattilayhdistyksen sihteerille Markus Niemiselle viimeistään 1.10.2014 sähköpostilla markus.nieminen@poyry.com.

Soodakattilan ylösajojakso päättyy kun (voi luetella useita kriteerejä):

esim. sulaa tulee liuottajaan

esim. mustalipeävirtaus, prosenttiosuus mustalipeän virtauskapasiteetista

Soodakattilan alasajojakso alkaa kun (voi luetella useita kriteerejä):

esim. höyryvirtaus, prosenttiosuus höyryn virtauskapasiteetista

Miten määritellä soodakattilan häiriöjakso (voi luetella tyypillisimpiä tapauksia):

esim. polttolipeän parametrien avulla (lämpötila, paine), jos liian suuri tai pieni -> häiriö

esim. sähkösuodattimen toiminta (jännite ja virta)



Markus Nieminen

1.9.2014

--

LIITE 6

**LTR: Mustalipeän ei-Newtonilaisuus ja pisaroituminen,
Labtium/Aalto-yliopisto – projektin tilanne 3.9.2014**

Mustalipeän ei-Newtonilaisuus

AALTO&Labtium

Tehtävät

- Tehdään näytteenottolaite
- Otetaan näyte estäen höyryn karkaaminen
- Mitataan alustava viskositeetti tehtaalla
- Mitataan viskositeetti laboratoriossa
- Havu-, lehtipuu, seka- ja eucalyptuslipeä
- Mietitään tulosten merkitystä pisaroihin ym.

Näytteenotin



Näytteenottimen kiinnitys



Viskositeetin mittaus tehtaalla



Hagen-Poiseuille

Hagen-Poiseuillen yhtälö on muotoa:

$$\Delta P = \frac{128\eta l q_v}{\pi d^4}$$

missä:

ΔP on painehäviö

η on nesteen dynaaminen viskositeetti

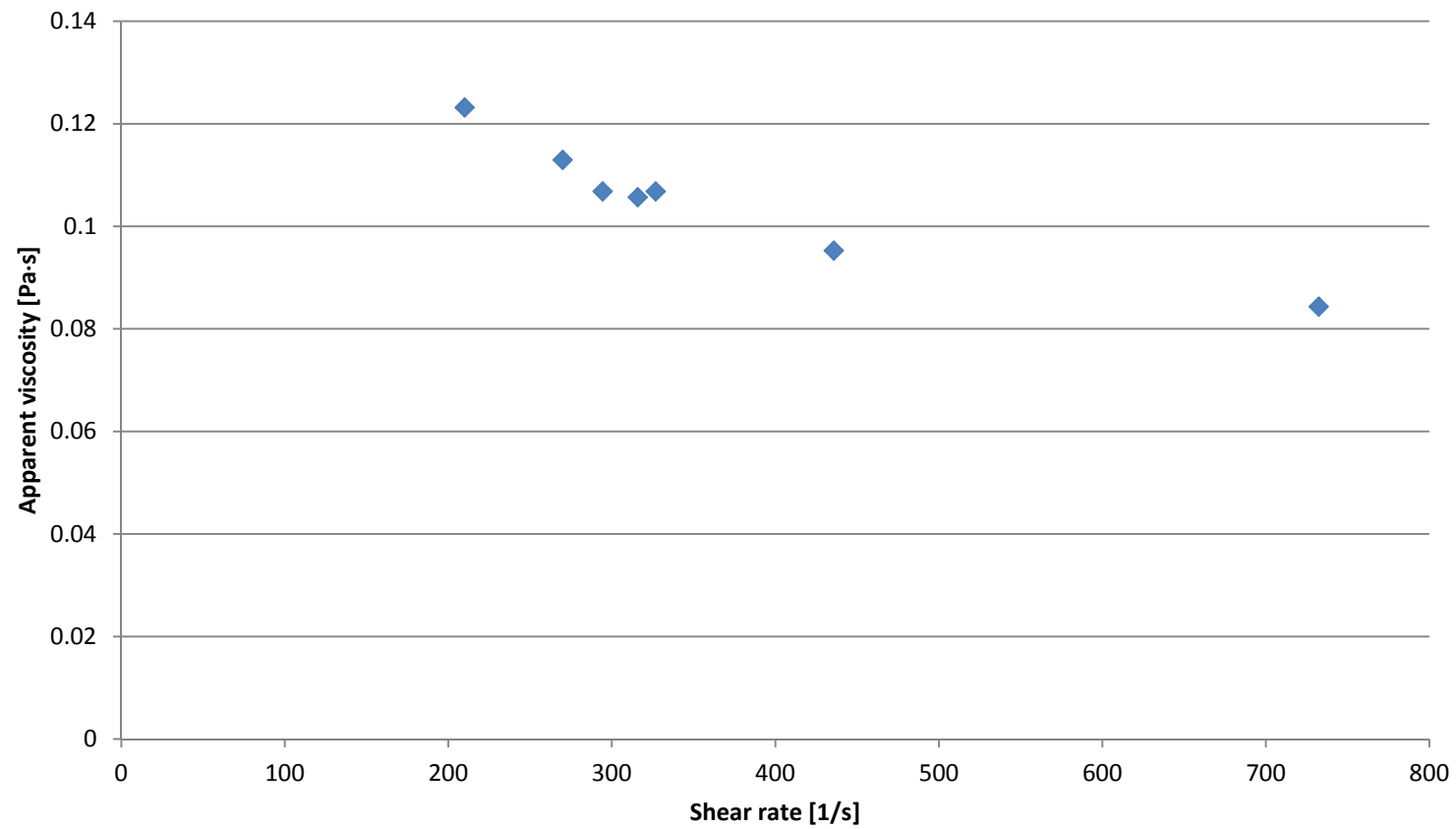
l on putken pituus

q_v on tilavuusvirta

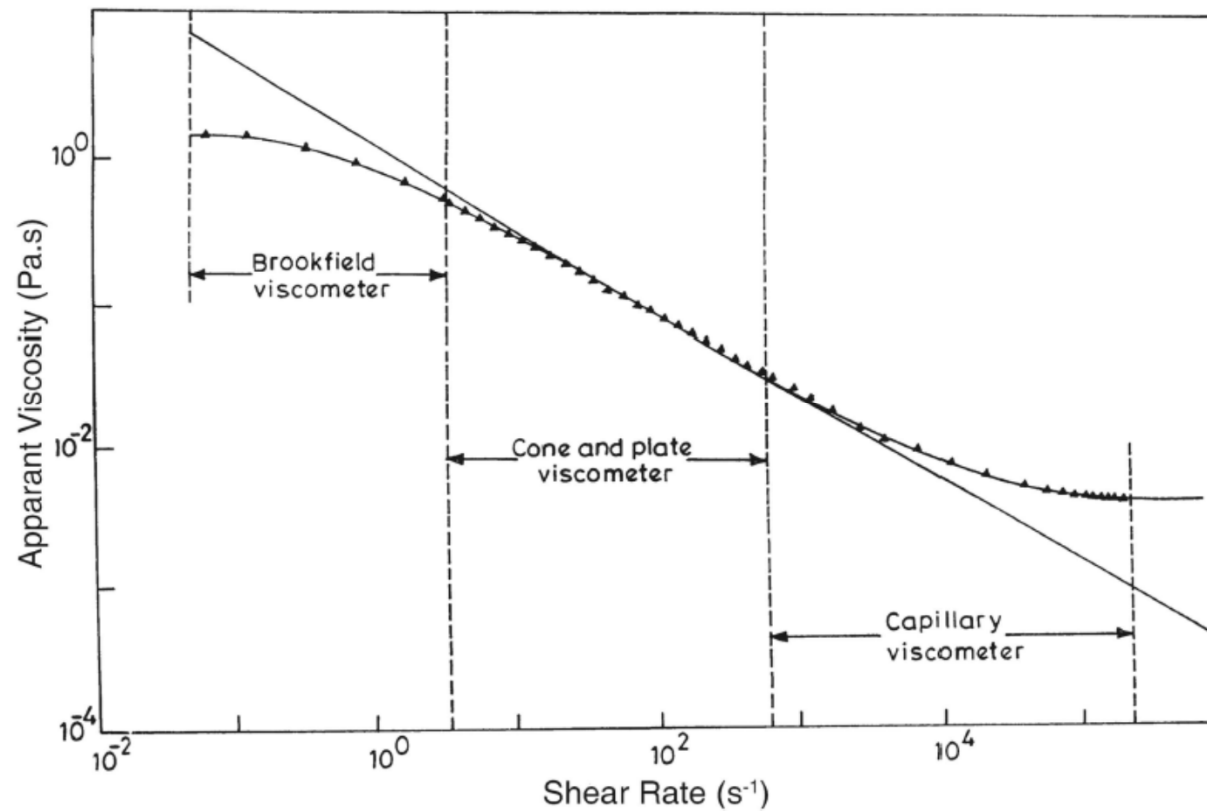
d on putken halkaisija

Tehdaskoe

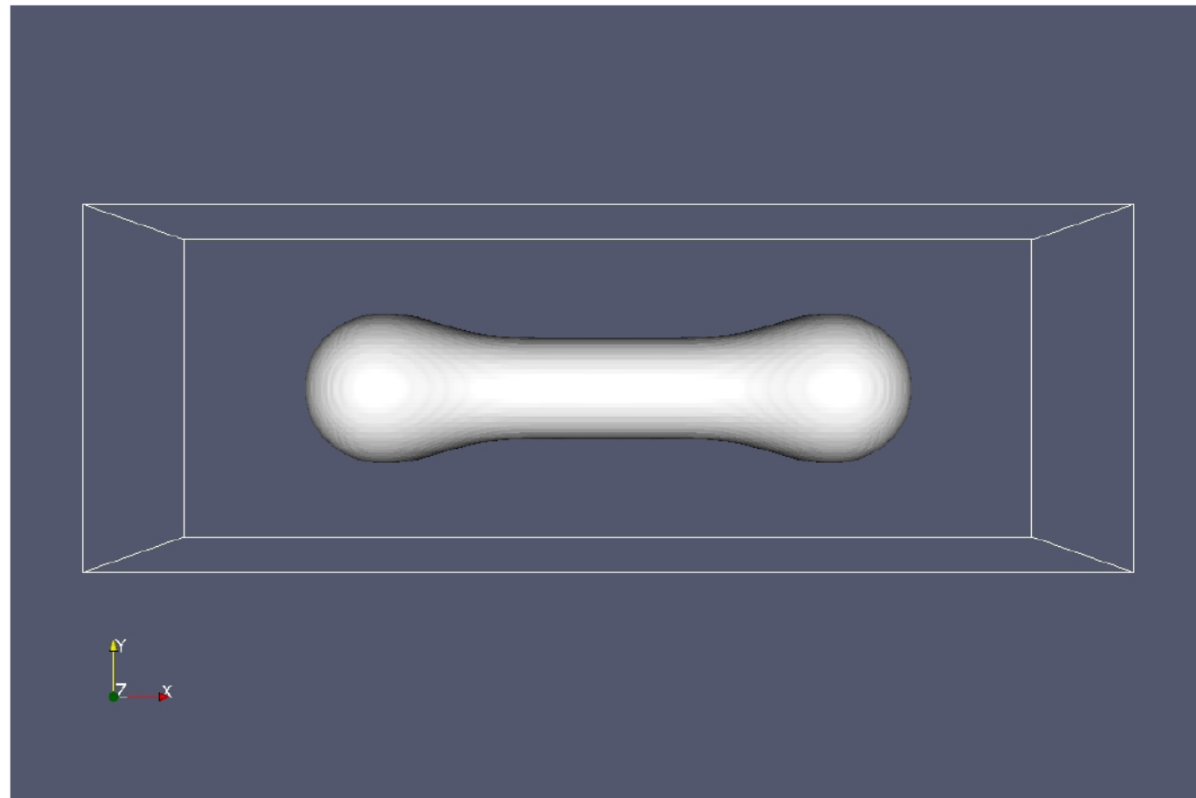
Black liquor (129°C)



Polymeerin viskositeettimittaukset

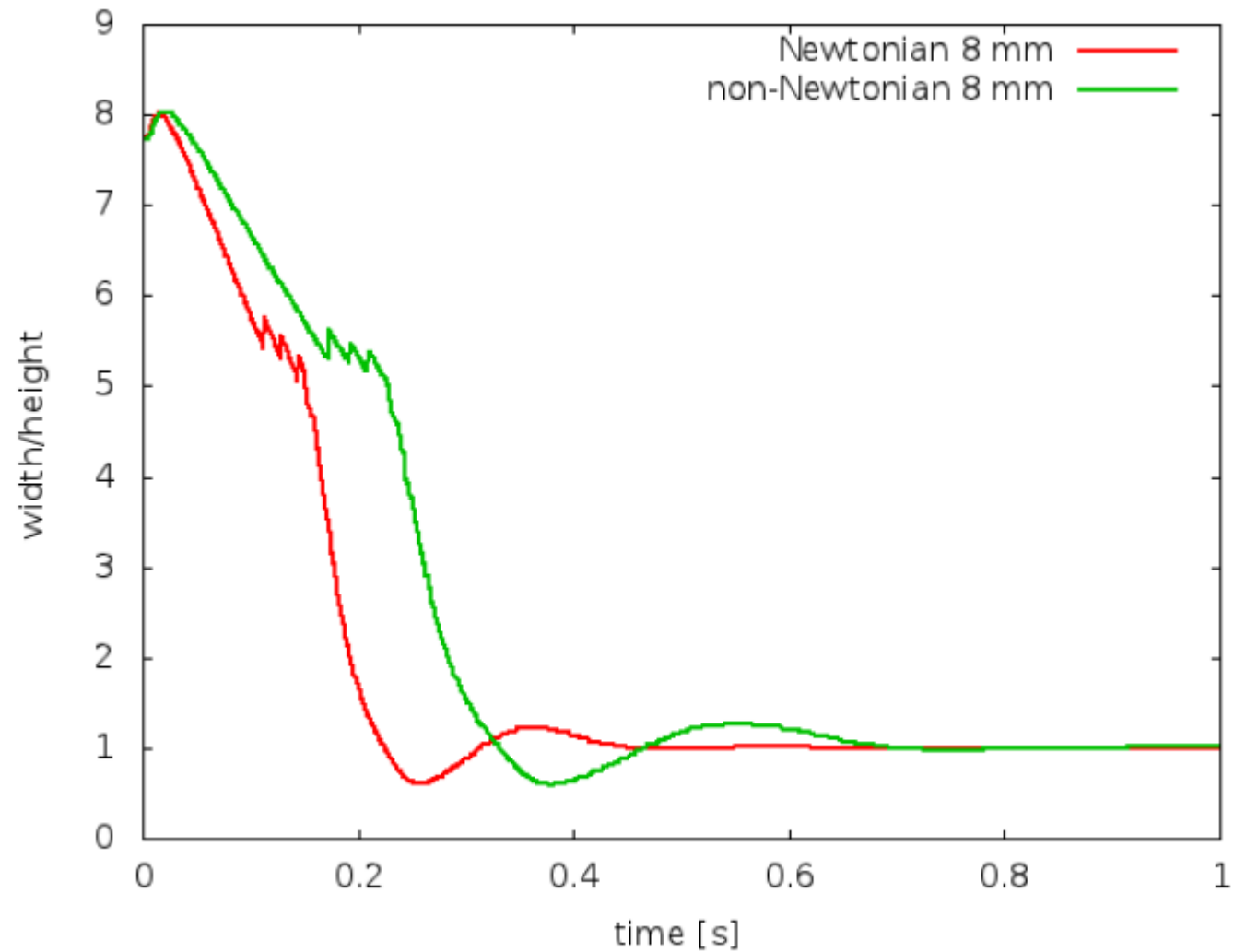


OpenFoam laskenta



OpenFOAM laskenta

Rihman ”vetäytyminen”



Viskositeettiyhtälö?

$$\mu(\dot{\gamma}) = k\dot{\gamma}^{n-1}, \quad \text{for } n < 1.$$

Mustalipeän ei-Newtonilaisuus

Johdanto

Tausta

Mustalipeän ei-Newtonilaiseen viskositeettiin vaikuttavat tekijät

Mustalipeän ruiskutuksen vaiheet ja vastaavat leikkausnopeudet

Pisaran muodonmuutoksen simulointi (OpenFoam-ohjelmalla)

Leikkausnopeudet pumpuissa, putkistoissa ja haihduttimissa

Kokeet neljällä mustalipeällä

Koelaitteisto

Kalibrointi

Tulokset

Johtopäätökset

Seuraavaksi

- Analysoidaan eucalyptuslipeän viskositeetti
- Käyränsovitukset leikkausnopeuden funktiona
- Simuloidaan 3-D pisarat (OpenFoam, Oulu)
- Raportti suomeksi
- Julkaisu englanniksi

LIITE 7

**LTR: CFD Modeling of Reduced Lignin Black Liquor Combustion,
ÅA – projektin tilanne 3.9.2014**



PROCESS CHEMISTRY CENTRE



CFD Modeling of Reduced Lignin Black Liquor Combustion

Markus Engblom, Niko DeMartini,
Åbo Akademi

SKY Lipeätyöryhmä meeting 3.9.2014

Objective and CFD runs 1-3

- CFD modeling for studying what operational changes may be needed when firing reduced lignin black liquor
- CFD modeling of Wisaforest recovery boiler
 - **Run 1:** Base Case, 100% MCR, flue gas O₂ 3% (wet)
 - **Runs 2 and 3:** 10% and 20% lignin removed, total air adjusted for flue gas O₂ 3% (wet), other variables unchanged – presented here
 - **Runs 4-7:** 10% & 20% lignin removed, modifications to air distribution and liquor spraying – to be run this fall

Modeled Black Liquors (1/3)

	Original Black Liquor (wt% d.s.)	Lignin [1] (wt% d.s.)	Composition of reduced lignin BL based: • Lignin content of BL: 36 wt-% • 175 kg H ₂ SO ₄ /ton lignin precipitated [1]
C	32.2	64.5	
H	3.3	6	
N	0.09	0.1	
Na	21.4	0.3	
K	2.4	0.05	
Cl	0.3	0	
Tot. S	6.4	2.5	
SO ₄	5.4	0	
OH	1.74	0	
HHV (MJ/kg d.s.)	13.2	26.5	

1 Tomani, P. The lignoboost process. In Proceedings to The 2nd Nordic Wood Biorefinery Conf., 2-4 Sept. 2009, Helsinki, Finland, pp. 181-188.

Modeled Black Liquors (2/3)

	Original Black Liquor (wt% d.s.)	10% lower lignin (wt% d.s.)	20% lower lignin (wt% d.s.)
C	32.2	30.9	28.9
H	3.3	3.2	3.03
N	0.09	0.09	0.09
Na	21.4	22.8	23.9
K	2.4	2.6	2.7
Cl	0.3	0.32	0.34
Tot. S	6.4	7.0	7.5
SO ₄	5.4	6.7	7.87
OH	1.74	1.4	1.1
HHV (MJ/kg d.s.)	13.2	12.4	11.6

Modeled Black Liquors (3/3)

	Original Black Liquor	10% lower lignin	20% lower ligning
Liquor d.s. (wt-%)	81.3	81.3	81.3
Volatiles (kg/kg d.s.)	0.337	0.337	0.337
Char-C (kg/kg d.s.)	0.143	0.103	0.074
Inorganics (kg/kg d.s.)	0.516	0.555	0.585
Na ₂ S (kg/kg d.s.)	0.115	0.120	0.121
Na ₂ SO ₄ (kg/kg d.s.)	0.080	0.101	0.118
Na ₂ CO ₃ (kg/kg d.s.)	0.320	0.335	0.345
HHV (MJ/kg d.s.)	13.2	12.4	11.6

Liquor feed and combustion air

	Original Black Liquor	10% lower lignin	20% lower ligning
Liquor feed (tds/d)	5320	5160	5000
Of MCR (%)	100	97	94
Air (kg/s)	272	256	232
Air (Nm ³ /s)	211	199	180
Primary	23%	23%	23%
Secondary	43%	43%	43%
Tertiary	35%	35%	35%
Target flue gas O ₂ (% wet)	3.0	3.0	3.0

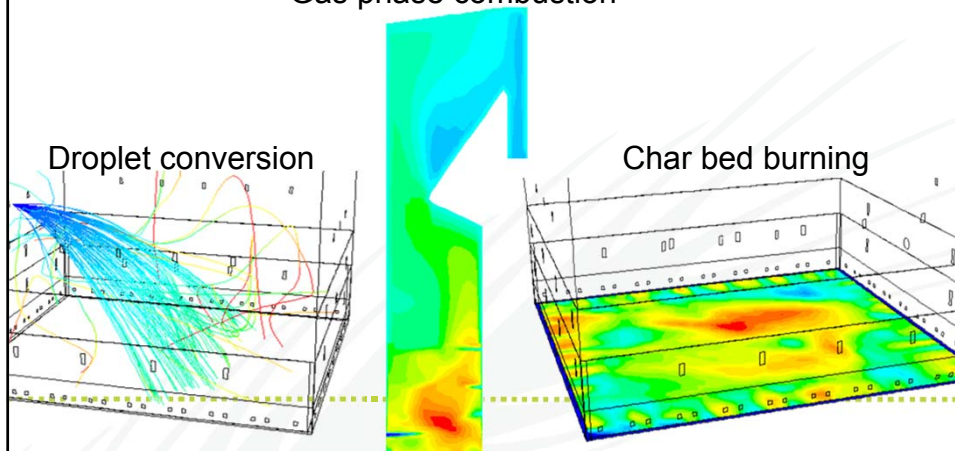
CFD calculation strategy

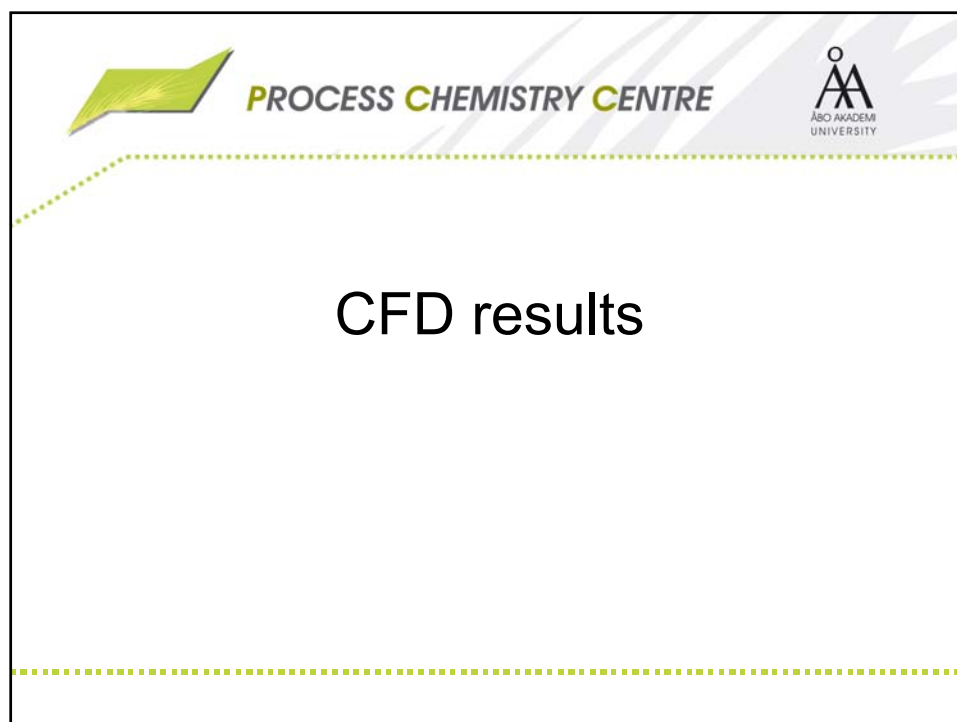
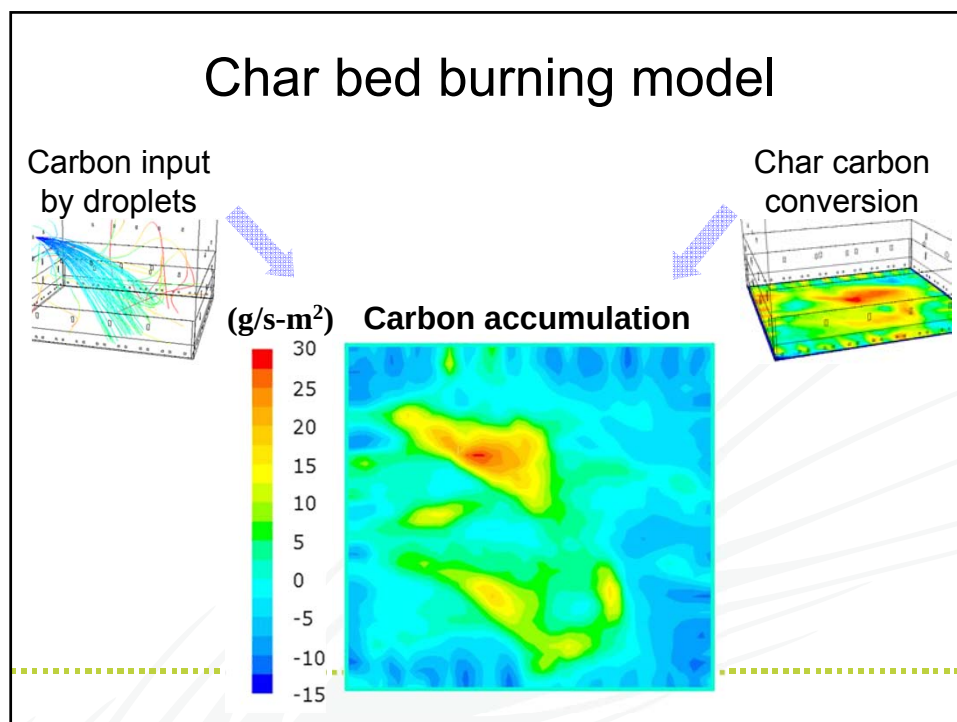
- Set up Base Case
 - Liquor and air mass flows
 - Droplet size for C-balanced situation
- Reduced ligning cases
 - liquor to 10% or 20% reduced lignin
 - total air for target 3% O₂ (wet flue gas)
 - Other variables remain the same

AA CFD Recovery Furnace Model

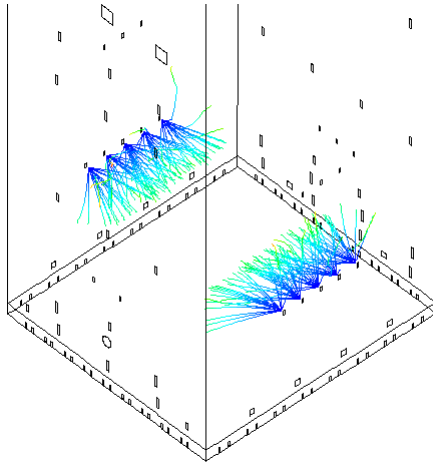
- Fluent based
- AA sub-models for droplets and char bed

Gas phase combustion



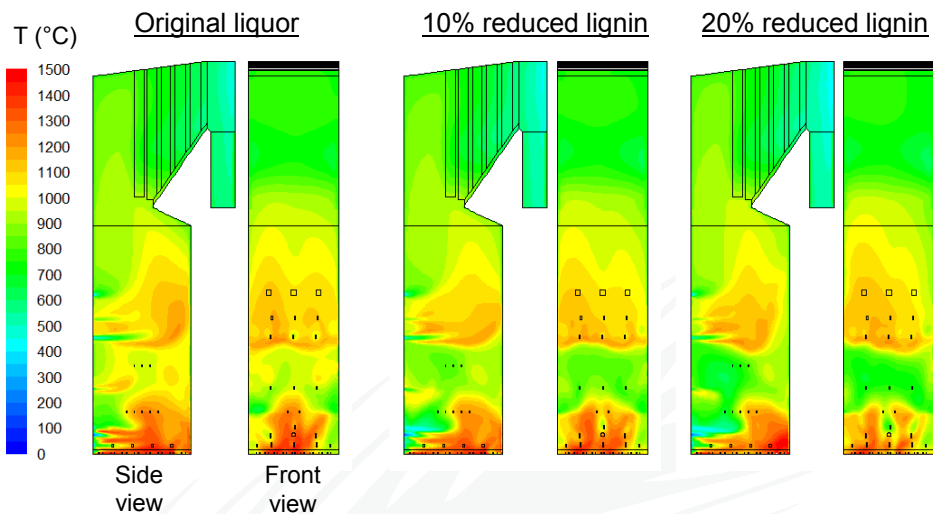


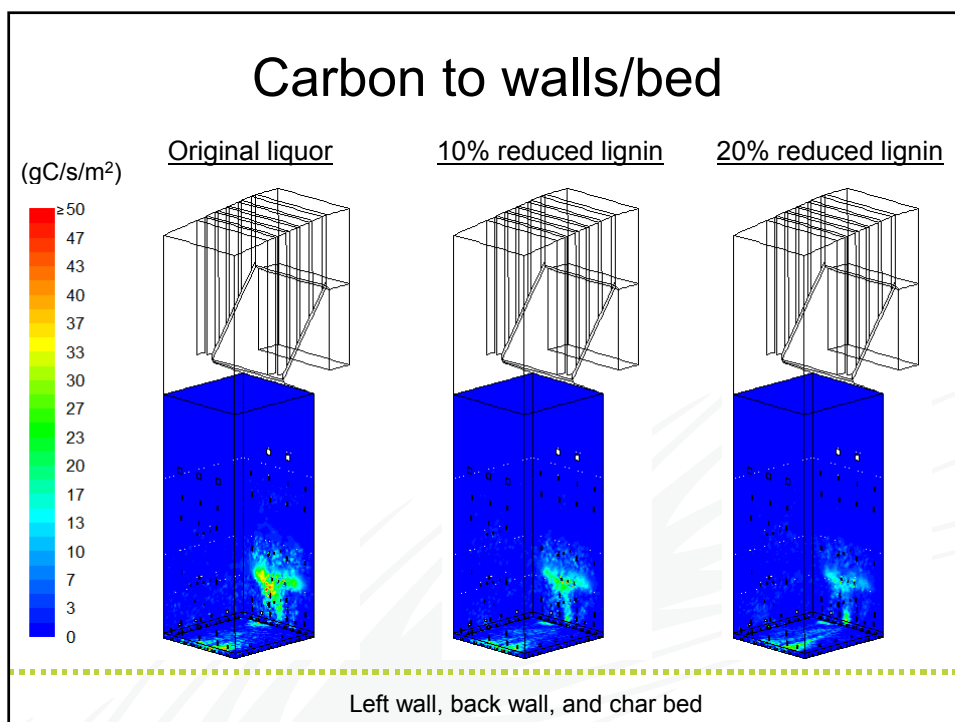
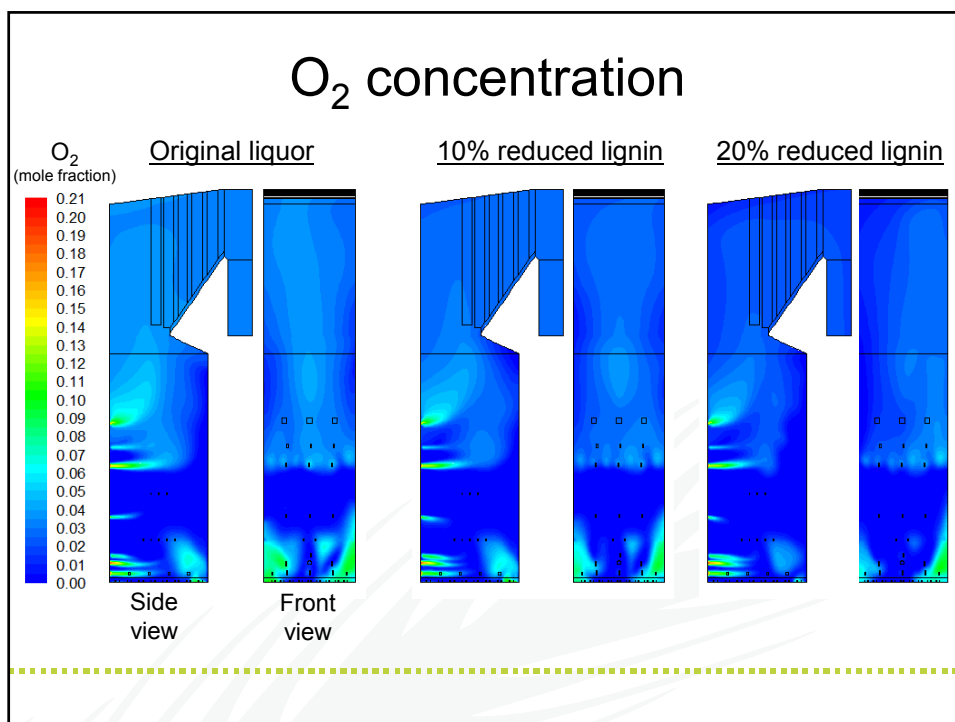
Wisa liquor gun locations

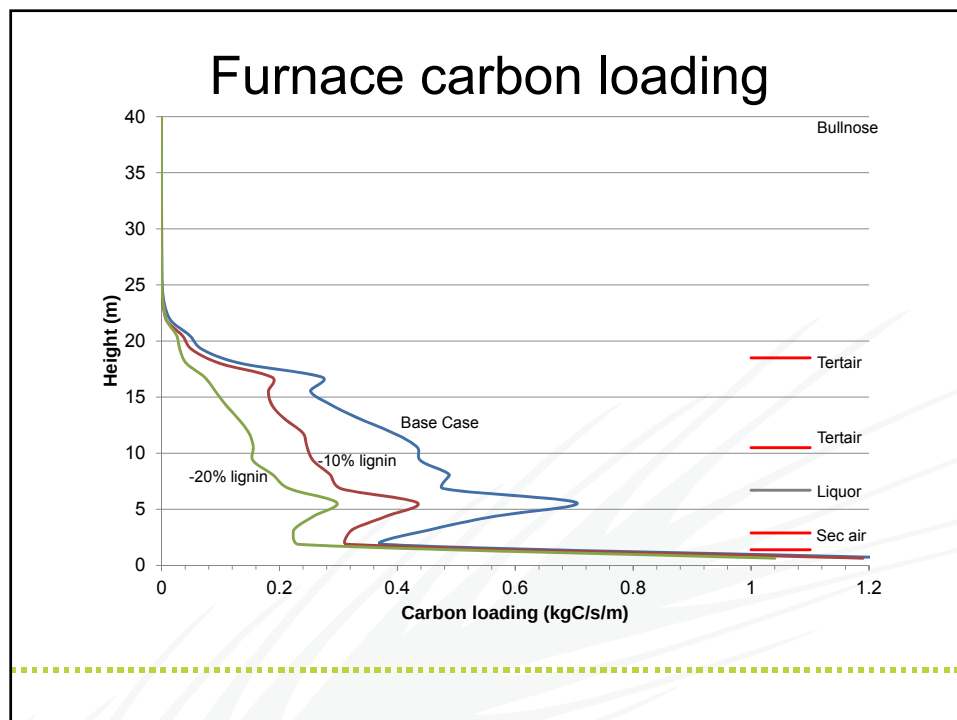
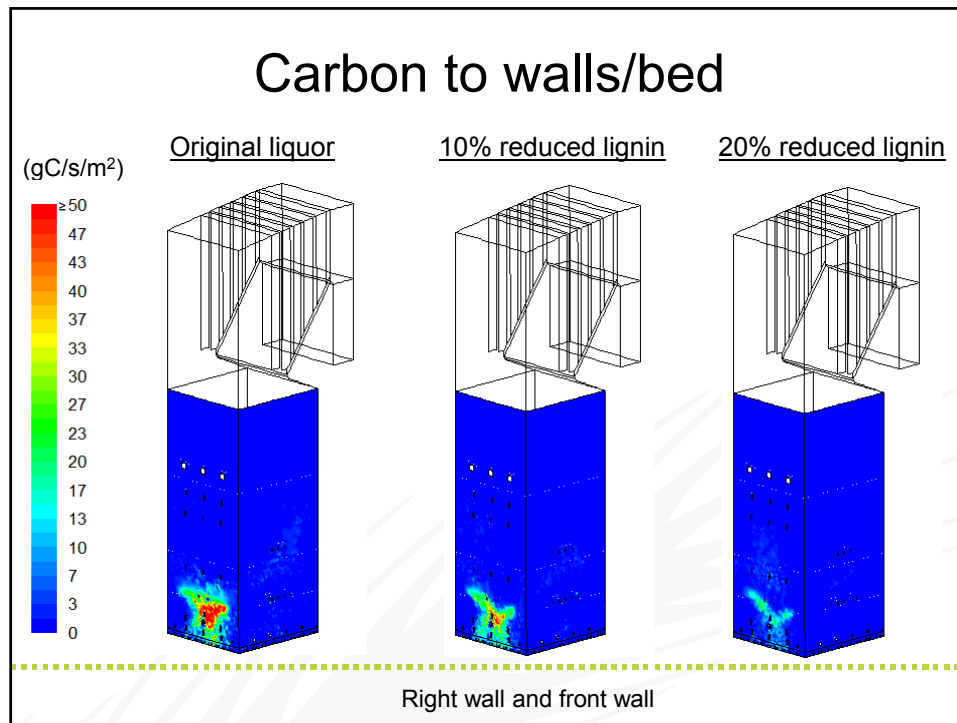


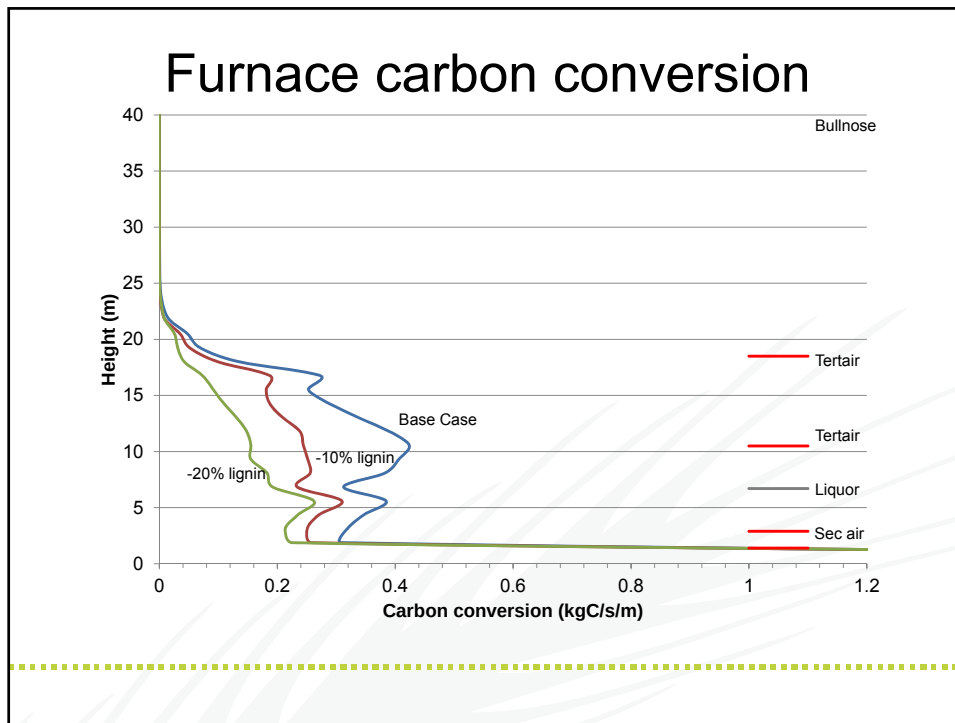
Guns on left and right wall; 5 guns/wall

Temperature









Fate of char carbon

(kg/s)	Base Case	10% reduced lignin	20% reduced lignin
In liquor feed	8.81	6.19	4.30
in-flight conversion	3.90	2.60	1.79
to bed/walls	4.91	3.59	2.51
conversion on bed/walls	4.70	4.37	4.10
carbon accumulation	0.21	-0.78	-1.59

Fate of char carbon

(%)	Base Case	10% reduced lignin	20% reduced lignin
In liquor feed	100.0	100.0	100.0
in-flight conversion	44.3	42.0	41.6
to bed/walls	55.7	58.0	58.4
conversion on bed/walls	53.4	70.5	95.5
carbon accumulation	2.3	-12.5	-37.1

Carbon accumulation and comb. air

	Base Case	10% reduced lignin	20% reduced lignin
carbon accumulation (kg/s)	0.21	-0.78	-1.59
Air to balance carbon (kg/s)	2.4	-8.9	-18.2

Conclusions - Runs 1-3

- Less char-C with lignin removal
- Lower furnace less loaded with char-C
- Dynamic situation of more carbon conversion than delivery
- Operational changes
 - Reduce prim/sec air (runs 4 & 5) and/or
 - Change spraying – larger droplets (runs 6 & 7)

Time Line

- Sept 3, 2014: ppt presentation for runs 1-3 at the Lipeätyöryhmä meeting as well as suggestions for how to proceed with runs 4-7.
- Sept 17, 2014: Comments and suggestions from the Lipeätyöryhmä and SKY boards given to ÅAU
- Sept 24, 2014: ÅAU will provide a revised plan for runs 4-7 as needed based on the board's comments.
- Sept 31, 2014: Final comments by the board for the plan for runs 4-7
- Final reporting to be agreed upon in the Sept 3, 2014 meeting.
- Suggest we move all dates back one week

Runs 4 & 5 – Reduced air

- Primary and secondary air need to be reduced to reflect the reduced char carbon load to the lower furnace

Recommended Air Distribution – Runs 4 & 5

	Run 4	Run 5
Lignin Removed	10%	20%
Total Air (kg/s)	256	232
Primary (kg/s)	50	35
Secondary (kg/s)	110	100
Tertiary (kg/s)	96	97
Primary (%)	20	15
Secondary (%)	43	43
Tertiary (%)	37	42

Runs 6 & 7 – Larger Droplets

- Larger droplets will result in more carbon reaching the lower furnace. The droplet size distribution has been proposed to provide a carbon balance based on the original primary, secondary and tertiary air distribution
 - In practice this larger particle size distribution would be achieved by reducing the firing temperature or changing the spray angle or nozzle
-

LIITE 8

**LTR: Understanding Low Temperature Corrosion in BL Combustion,
ÅA – projektin tilanne 3.9.2014**



Understanding Low Temperature Corrosion in BL Combustion

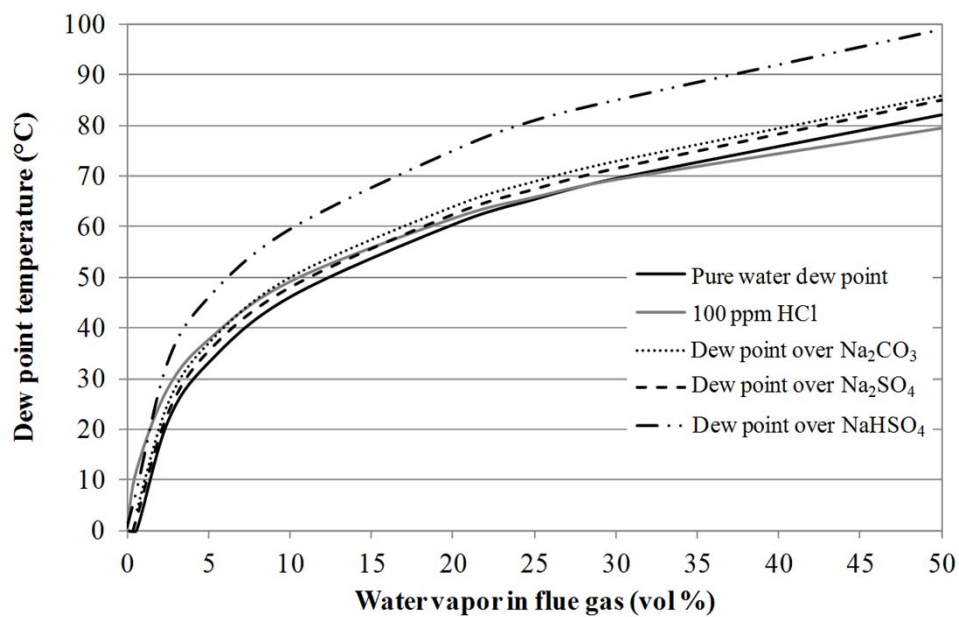
Nikolai DeMartini, Niklas Vähä-Savo

Background

- Low temperature corrosion has been observed historically – ex. in the economizer headers
- The cause of this low temperature corrosion was not been established
- General observation was that flue gases needed to be kept ~ 140 °C
- Recent measurements have found no $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ or acid dew point in the flue gases from recovery boilers

Objectives

- Long-term: to provide industry with corrosion information that can be utilized to recover additional heat from flue gases
- Short term: test a hypothesis that hygroscopic salts lower the water dew point resulting in dew point corrosion if surface temperatures drop too low

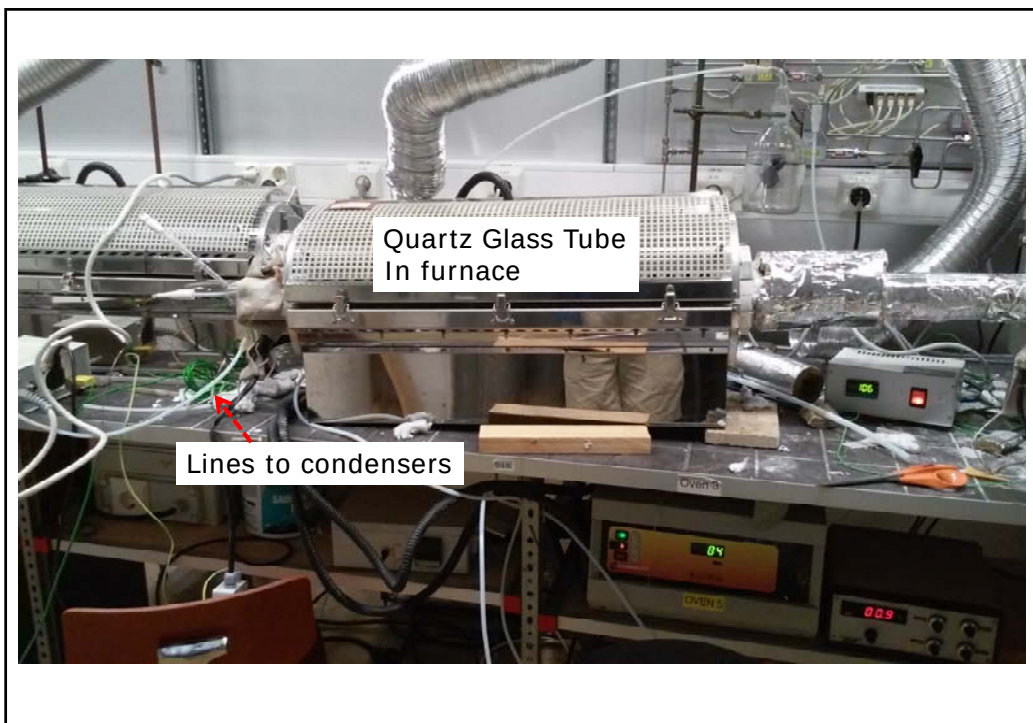
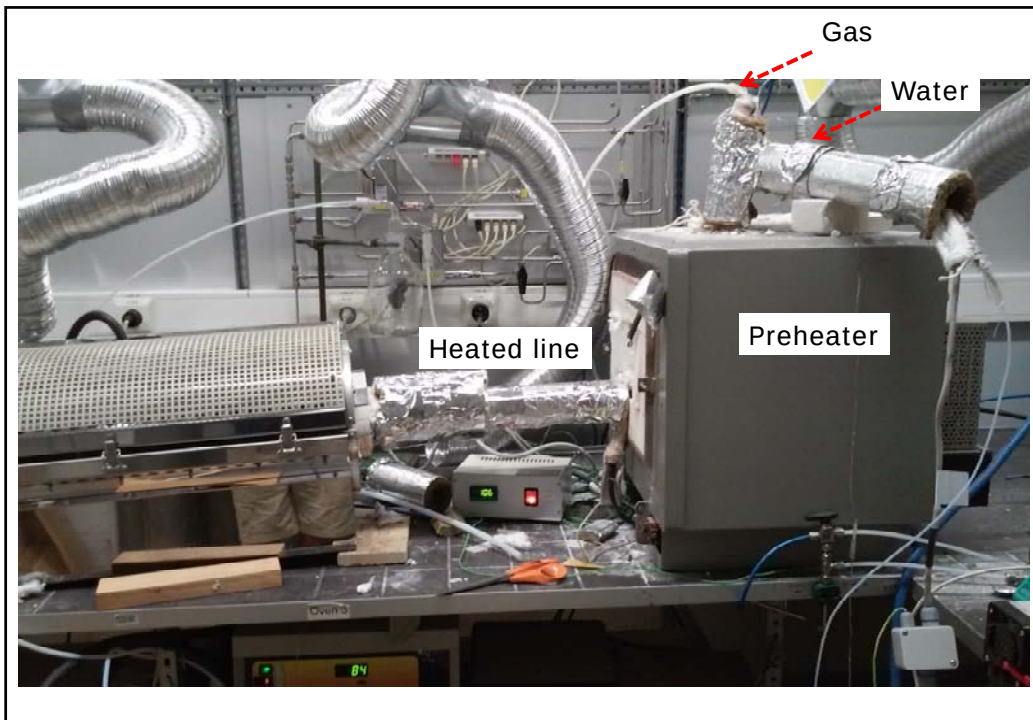


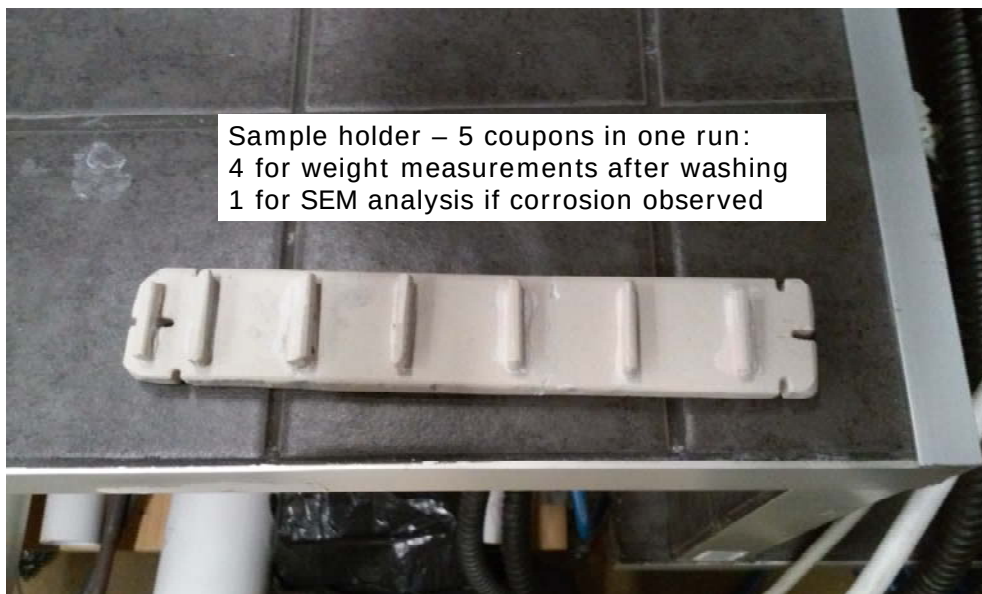
Deliverables – Yr 1 project

- Development of a method to study corrosion at low temperature flue gas conditions (~85-140 °C)
- Completion of 8 runs (2 salts, 4 temperatures, 1 humidity) that will provide some initial information and be the basis for the planning of follow up work next year

Status

- Reactor system set-up and is undergoing testing
- Reactor test time will be established (2h expected to be sufficient)
- Experimental tests will be started after system testing is complete





Experimental Matrix

Run	Salt	Humidity (%)	Temp (°C)	Steel
1	Na ₂ SO ₄	60%	125	Carbon Steel
2	Na ₂ SO ₄	60%	115	Carbon Steel
3	Na ₂ SO ₄	60%	105	Carbon Steel
4	Na ₂ SO ₄	60%	85	Carbon Steel
5	NaHSO ₄	60%	125	Carbon Steel
6	NaHSO ₄	60%	115	Carbon Steel
7	NaHSO ₄	60%	105	Carbon Steel
8	NaHSO ₄	60%	85	Carbon Steel

Gas will be a mix of CO₂, H₂O, O₂ and N₂

Summary

- This first project is expected to validate a method for measuring low temperature corrosion at different temperatures and humidities
- System is set up
- Initial system testing is under way

LIITE 9

Historiikin sisällysluettelo 14.8.2014, Risto Valkeapää

Sisällysluettelo

1. Johdanto
2. Yhdistyksen työryhmät
 - 2.1. Kestoisuustyöryhmä
 - 2.2. Lipeätyöryhmä
 - 2.3. Ympäristötyöryhmä
 - 2.4. Automaatiotyöryhmä
 - 2.5. Ohjelmatyöryhmä
3. Henkilöt
 - 3.1. Viirihenkilöt
 - 3.2. Puheenjohtajat
 - 3.3. Sihteerit
4. Jäsentehtaat
 - 4.1. Metsä Fibre Oy Joutseno
 - 4.2. Metsä Fibre Oy Kemi
 - 4.3. Metsä Fibre Oy Rauma
 - 4.4. Metsä Fibre Oy Äänekoski
 - 4.5. Kotkamills Oy
 - 4.6. Stora Enso Oyj Enocell Oy
 - 4.7. Stora Enso Oyj Heinolan Flutingtehdas
 - 4.8. Stora Enso Oyj Imatran tehtaat
 - 4.9. Stora Enso Oyj Oulun tehdas
 - 4.10. Stora Enso Oyj Varkauden tehdas
 - 4.11. Stora Enso Oyj Veitsiluodon tehtaat
 - 4.12. Stora Enso Oyj Sunilan tehdas
 - 4.13. UPM-Kymmene Oyj Kaukaan tehdas
 - 4.14. UPM-Kymmene Oyj Pietarsaaren tehtaat
 - 4.15. UPM-Kymmene Oyj Kymi, Kuusanniemen sellutehdas
5. Laitetoimittajat
 - 5.1. Andritz
 - 5.2. Valmet
6. Raporttiosuus
 - 6.1. Äänekosken onnettomuus

LIITE 10

LTR: Black Liquor Evaporation Book, ÅA – tarjous 16.3.2014

Proposal: Black Liquor Evaporation Book

Prepared by: Nikolai DeMartini

This is a proposal to write a book on black liquor evaporation with Jim Frederick. This proposal to SKY is for covering Niko DeMartini's portion of the work. The money for Jim Frederick's time is being proposed to AF&PA. The Table of Contents for the proposed book is attached. The book provides introductory text to the basic principles of black liquor evaporation for young engineers in chemical recovery and detailed black liquor properties and scaling chapters which will serve as both a reference, and as a guide to troubleshooting and resolving scaling problems. This keeps the scope within the areas of expertise of the authors and also allows us to deliver the completed manuscript by 30 June 2015.

Black liquor evaporation will likely be affected by lignin removal in a number of ways. Boiling point, viscosity, solubility limit and the first salt to precipitate may all be affected by lignin removal. This book will include the available public knowledge on the properties of reduced lignin black liquor and evaporator scaling in evaporation of reduced lignin black liquor. Additionally, the available scaling and fouling knowledge can be utilized to predict potential changes in the scaling behavior of reduced lignin Kraft black liquor. A first estimate of solubility limits can be made from the literature and the salt expected to precipitate can be determined from the CO_3/SO_4 ratio. These can be compared to results from Chalmers which will be presented at the ICRC and included in the literature review. This information will provide a first indication of how black liquor evaporation load should be adjusted, in particular to avoid upsets due to fouling. This is a small, but important part of the preparations for full scale implementation of lignin removal.

The cost for Niko's part in this proposed work is 14 750€ not including VAT. This includes a 1000€ honorarium for a European reviewer as well as some money for travel/reporting in Finland. We would suggest Lars Olauson. The proposal to AF&PA will include money for a reviewer in N. America. We would suggest David Clay. This proposal does not include publishing. We will work with SKY and AF&PA to find an agreeable method of publishing. The timeline can be adjusted if necessary to accommodate spreading the budget over two years for example.



Table of Contents

1 Introduction

2 Evaporation Fundamentals

2.1 *Evaporator equipment*

2.1.1 Evaporator hardware

2.1.2 Concentrator hardware

2.1.3 Direct contact evaporators

2.2 *Heat & mass balances in black liquor evaporation*

2.2.1 Design principles for black liquor evaporation

2.2.2 Heat transfer in black liquor evaporation

2.2.3 Heat and mass balances

2.2.4 Instrumentation and monitoring evaporator performance

2.3 *Auxiliary processes*

2.3.1 Soap recovery

2.3.2 Fiber removal

2.3.3 Condensate segregation and stripping

2.3.4 Removal of non-condensable gases

3 Black liquor properties relevant to evaporation

3.1 *Introduction to black liquor properties*

3.2 *Chemical composition of black liquor*

3.2.1 Black liquor composition

3.2.2 Molecular size and conformation of Kraft lignin and polysaccharides

3.2.3 Extractives

3.2.4 Turpentine

3.3 *Thermal and transport properties*

3.3.1 Viscosity

3.3.1.1 How composition and molecular properties of components affect viscosity



3.3.1.2 How wood species and pulping conditions affect viscosity

3.3.1.3 Effect of residual alkali on viscosity

3.3.1.4 Non-Newtonian behavior

3.3.1.5 Reduction of black liquor viscosity by thermal treatment

3.3.1.6 Controlling black liquor viscosity in the mill environment

3.3.2 Boiling point rise

3.4 *Solubility limit*

3.5 *Density*

3.6 *Heat capacity and Enthalpy*

3.6.1 Heat capacity

3.6.2 Heat of dilution

3.6.3 Enthalpy

3.7 *Surface tension*

3.8 *Thermal conductivity*

3.9 *Impact of lignin and hemicellulose removal on black liquor properties*

3.9.1 Lignin removal

3.9.2 Hemicellulose removal

3.10 *Summary*

3.11 *Nomenclature*

3.12 *References*

4 Control of Evaporator Fouling

4.1 *Solubility*

4.2 *Crystallization chemistry*

4.3 *Crystallization processes*

4.4 *Characteristics of scale deposition processes*

4.5 *Salt precipitation and scaling in black liquor evaporation*

4.5.1 Sodium, carbonate and sulfate salts



4.5.2 Sodium oxalate

4.5.3 Calcium carbonate

4.5.4 Aluminosilicate

4.6 *Monitoring and troubleshooting fouling of black liquor evaporators*

4.7 *Design and operating practices to minimize fouling*

4.8 *Cleaning fouled evaporators*

4.9 *Impact of organics removal*

4.9.1 Basic principles of lignin removal processes

4.9.2 Impact of lignin removal on scaling

4.9.3 Basic principles of hemicellulose removal and impact on scaling

5 Research needs in black liquor evaporation