

LIITE I

LUT

Effect of timescale on emission levels from pulp mills
alustava raportti
2.2.2011

Lappeenranta teknillinen yliopisto
Teknillinen tiedekunta. LUT Energia
Tutkimusraportti

Lappeenranta University of Technology
Faculty of Technology. LUT Energy
Research report

Marcelo Hamaguchi, Esa Vakkilainen

Effect of timescale on emission levels from pulp mills

Lappeenranta teknillinen yliopisto
Teknillinen tiedekunta. LUT Energia
PL 20
53851 LAPPEENRANTA

ISBN 978-952-
ISSN 1798-

Lappeenranta 2011

Abstract

Marcelo Hamaguchi, Esa Vakkilainen

Effect of timescale on emission levels from pulp mills

Lappeenranta 2011

78 pages

research report

ISBN

The aim of this study is to examine the air emissions from Finnish recovery boilers. The recovery boiler is largest source of air emissions in a pulp mill. In this study, the data used is emission from the stack of several pulp mills in Finland. The studied pulp mill emission data were all from at least a calendar year and was recorded as hourly averages.

The scope of the study was to: analyze of the data by using different time point views; study the emissions by the load and other operating factors of the recovery boiler; study whether regulation by maximum concentration (ppm) equals to regulation by maximum emission as weight flow per time unit and study the instability periods in the behaviour of the emissions.

It has been discovered that the time point of view is of key importance. It is common to see the measurement of emission with some irregularities, such as some short term peaks with no apparent reason. Often these peaks can be locally observed. Mostly the pulp mill emission regulations are based on yearly or monthly averages instead of hourly data.

Recovery boiler operates normally with a high load close to its MCR, but sometimes the load is reduced because of production problems. Recovery boilers are shut down and started up, often several times during one calendar year.

Another point of interest was the excessive fluctuations in some emission data with no obvious explanation. Those phenomena could be caused for various factors, such as problems in the measurement devices. But there is also the possibility that they occur for other factors.

Keywords: emissions, recovery boiler, renewable energy generation

Tiivistelmä

Marcelo Hamaguchi, Esa Vakkilainen

Päästötason riippuvuus tarkasteluajanjaksosta

Lappeenranta 2011

78 sivua

Tutkimusraportti

ISBN

Tämän tutkimuksen tavoitteena on tarkastella ilmapäästöjä Suomen soodakattiloista. Soodakattila on suurin ilmapäästöjen lähde sellutehtaalla. Tässä tutkimuksessa käytetyt tiedot ovat useiden sellutehtaitten piippupäästöjä. Tutkittujen sellutehtaitten päästötiedot olivat kaikki vähintään kalenterivuoden tuntikeskiarvoja.

Tarkoitus oli: analysoida kerättyjä tietoja; käyttäen erilaisia analyysiajan näkemyksiä; tutkia päästöjä kuormituksen ja muiden soodakattilan toiminta-arvojen avulla, tutkimaan onko suurin raja-arvopitoisuus (ppm) yhtä suuri kuin maksimi-päästö painotettuna virtauksella aikayksikköä kohden ja tutkia epävakauksien käyttäytymistä ja päästöjä.

On havaittu, että käytetty ajan näkökulma on erittäin tärkeää. On yleistä nähdä mittauksissa päästöjen joitakin sääntöjenvastaisuuksia, kuten lyhyen aikavälin huippuja ilman näkyvää syytä. Usein nämä huiput voidaan havaita vain paikallisesti. Enimmäkseen sellutehtaan päästömääräykset perustuvat vuosi- tai kuukausikeskiarvoihin tunnin mittaustuloksien sijaan.

Soodakattila toimii normaalisti suurella kuormituksella lähellä huippukuormaa, mutta joskus kuormaa on vähennettävä, koska tuotannossa on ongelmia. Soodakattiloita on suljettu ja käynnistetty uudelleen, usein monta kertaa kalenterivuoden aikana.

Lisäksi tutkittiin, oli liikaa vaihtelua joissain päästötiedoissa ilman selvää selitystä. Nämä ilmiöt voisivat johtua eri tekijöistä, kuten ongelmista mittauslaitteista. Mutta on olemassa myös mahdollisuus, että ne syntyvät muista tekijöistä.

Keywords: energy taxes, electricity price, renewable energy generation

Contents

Abstract

Contents

Abbreviations	7
1 Introduction	9
2 Study of emissions from recovery boiler	12
2.1 Determination of recovery boiler load	13
2.2 Data collection	13
2.3 Analysing of the emission data	14
2.4 Study of the emissions as a function of the load of the recovery boiler..	15
2.5 Study of the emissions as durability curves.....	16
3 Mill A: Recovery boiler	17
3.1 Operation during measuring time.....	17
3.2 Stability of operation during measuring time	19
3.3 Emission durability curves	20
3.4 Emission as function of load.....	25
4 Mill B: Recovery boiler	27
4.1 Operation during measuring time.....	27
4.2 Stability of operation during measuring time	28
4.3 Emission durability curves	30
4.4 Emission as function of load.....	34
5 Mill C: Recovery boiler	35
5.1 Operation during measuring time.....	35
5.2 Stability of operation during measuring time	36
5.3 Emission durability curves	38
5.4 Emission as function of load.....	42
6 Emission durability distributions	43
7 Emission instabilities	51
7.1 Emissions by the load of the recovery boiler.....	51
7.2 Operation by the stack temperature of the recovery boiler.....	52
7.3 Operation by the stack carbon dioxide of the recovery boiler	53
7.4 Instabilities in the behaviour of the emission	54
8 Conclusions	59
9 Acknowledgements	60

References	61
Appendix I Boiler A, Data by concentration and by flow	63
Appendix II Boiler B, Data by concentration and by flow	64
Appendix III Boiler C, Data by concentration and by flow	65

Abbreviations

CO	Carbon monoxide
NO _x	Nitrogen oxide emissions
SD	Standard deviation
TRS	Total reduced sulfur
VOC	Volatile organic carbohydrates

Figure 1. Emissions to the atmosphere from kraft pulp mills [EU IPPC, 2001].

The aim of this paper is to study the emissions from the recovery boilers. Recovery boiler carries out several functions, it burns the organic material that is contained in the black liquor to generate high pressure steam; it regenerates the used chemicals in black liquor, and reduces some waste streams in an environmentally friendly way [Vakkilainen, 2000]. The recovery boiler is the major source of atmospheric emissions in a kraft pulp mill, with sulphur dioxide, nitrogen oxide and particulate as the largest emissions. The recovery boiler is fired with evaporated black liquor. The current average black liquor dry solids content in Finland is around 80% dry solids. One benefit of this level of black liquor dry solids is the reduction of sulphur emissions as a result of the increase in the furnace temperature [Wallen et al., 2004]. On the other hand with a higher temperature and introduction of malodorous gases to furnace the emission of NO_x has not decreased [Brink et al., 2009]. An electrostatic precipitator removes a large amount of particulates from the flue gases [EU IPPC, 2001]. Another problematic emission is total reduced sulfur (TRS) [Adams et al., 1997]. Typical emissions to the air from the modern recovery boiler are shown in table 1 for 3% excess oxygen and dry flue gas.

Table 1. Typical emission (dry, 3% O₂) to air from recovery boilers [Vakkilainen, 2005].

Emission	ppm	mg/ m ³ n	mg/MJ	kg/ADt
SO ₂	35-275	100-800	60-250	1-4
TRS	<7	<10	<5	<0,05
NO _x	50-125	100-260	50-80	0,8-1,8
Dust		10-200		0,1-1,8

The modern view is to look at the total amount of the air emissions from kraft pulping. Typical emissions from the modern pulp mill are shown in table 2.

Table 2. BAT emission levels from kraft pulping process and recovery boiler [EU IPPC, 2001].

Emission	Unit	Kraft pulping	Recovery boiler
SO ₂	kg(S)/ADt	0,2...0,4	<0,1
TRS	kg(S)/ADt	0,1...0,2	<0,1
NO _x	kg(NO ₂)/ADt	1,0...1,5	0,7...1,1
Dust	kg/ADt	0,2...0,5	0,2...0,5

Effect of operation values to emissions has been studied[Costa et al., 2004 and Alameida et al., 2000]. Monthly variability of NO_x and SO₂ emissions from modern recovery boilers was noted by Salmenoja[2009]. Expressing the statistical variability of recovery boiler emissions is still lacking, which this study tries to address.

2 Study of emissions from recovery boiler



Figure 2. View of the recovery emissions from one pulp mill[Tikka, 2008].

The aim of this paper is to study the statistical variability of emissions from recovery boilers. Recovery boiler is largest source of air emission in a pulp mill. Data used in this study are the emissions from the stack of pulp mills in Finland, Table 3.

Table 3. Data on studied mills

Mill	Study period, hours (days)	Boiler up, hours	Steam MCR, kg/s	Analyzed emissions ¹⁾
Mill A	11688 (487)	11104	128.7	SO ₂ , NO _x , CO, TRS
Mill B	10926 (455)	10634	152.5	SO ₂ , NO _x , CO, TRS, Dust
Mill C	10416 (434)	10159	122.6	SO ₂ , NO _x , CO, TRS, Dust

¹⁾ For all emissions reliable online measurements were not available

2.1 Determination of recovery boiler load

The maximum continuous rate (MCR) can be defined as the flow value that corresponds to the ten percent of the uptime in the recovery boiler main steam flow duration graphic, Figure 3. Steam flow duration graphic is formed by arranging all hourly steam flows from largest to smallest. In the case in Figure 3 the value of MCR is 128,7 kg/s.

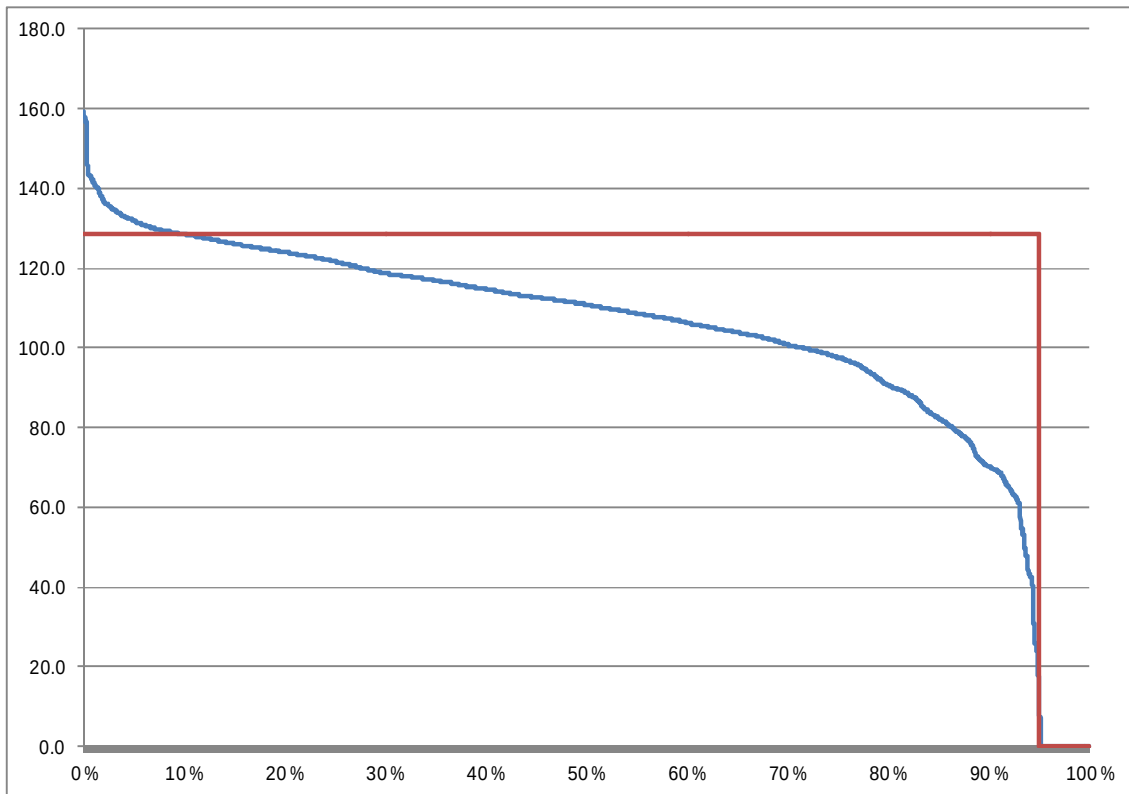


Figure 3. MCR of the recovery boiler from main steam flow duration curve.

Uptime can be defined as those hours where the main steam flow of a recovery boiler has been higher than 10 % of the MCR flow. The definition of MCR and uptime as presented here are standard industry practices.

2.2 Data collection

Recovery boiler emissions were recorded on each mills control system as hourly averages and retrieved to excel form. Stack emission data and some operating parameters such as flow of flue gas ($\text{Nm}^3/\text{s}(\text{dry})$), temperature in the stack ($^{\circ}\text{C}$), $\text{O}_2\%$, SO_2 , NO_x , CO , TRS and dust (mg/Nm^3) were retrieved for study periods. Emission data were retrieved as actual i.e. not corrected to 3 % O_2 . There are also unwanted deviations; devices can malfunction or will record zero as well maximum during calibration or maintenance for several hours with the recovery boiler in operation. For

some of the boilers, various boiler operating parameters such as steam flows, black liquor dry solids, black liquor flows etc were recorded. This data was also stored and retrieved as hourly averages.

2.3 Analysing of the emission data

In Figure 2 the recovery boiler emissions to air are presented as hourly averages for the whole fourteen month period. The emissions are expressed as mg/Nm^3 (dry) and are not corrected to fixed % of O_2 . It can be seen that SO_2 is very unsteady. There is no overall trend. Large peaks seem to appear almost randomly. The NO_x emissions are clearly making a trend and are ranging between maximum and minimum. CO behaves similar to SO_2 . It has some peaks, but mostly CO emission keeps stably in the lower part of the graphic. TRS is not as high as others. Nevertheless some peaks of TRS are visible covering the whole range of the measurement device. The last measured emission is dust. It seems that there are some problems with this emission measurement. Dust emission seems to behave irrationally and it is an clear example of why several dust measurements have not been further considered in this study

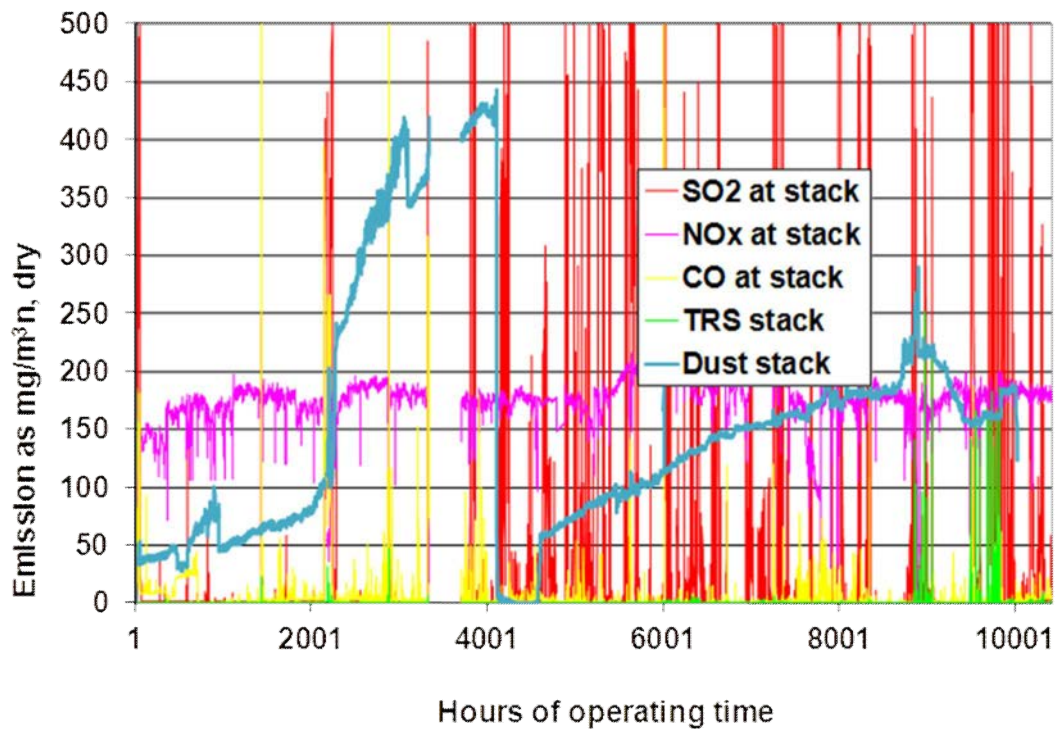


Figure 4. Example emission data of the recovery boiler.

Typically emissions are discussed as averages of long time periods. Even if it is common to see the emission display short time irregularities, such as, large peaks. With different time point of views we can look at emissions from fresh perspectives. Also we

can find out how the emission indicators differ if we review them on a daily or on a monthly basis. For this study the emissions have been measured for at least a whole calendar year operating period. Thus, the emissions can be studied from different time scales up to one year.

In addition to retrieved hourly data also daily (calendar day from 0:00 to 24:00) and monthly average data were calculated. For those days that contained hours when the recovery boiler was up an average was calculated. So in theory average calendar day can contain data from one to twenty four hours, but in practice they contain at least fourteen hours. The monthly data contained all the days of that month when the boiler was up. In theory a calendar month can contain data from one to thirty one days, but in practice they all contain at least twenty five days.

2.4 Study of the emissions as a function of the load of the recovery boiler

The emission data are usually presented chronologically. This is not the only way to present emission data. Recovery boiler emissions are a function of many process variables such as temperatures (in many different points of the combustion process), where and how much air is inserted, composition of the black liquor and other operating parameters[Salmenoja, 2009]. Another way to examine the data is to review it as a function of the load of the recovery boiler. The load can be expressed as either steam flow or what was used the flue gas flow, Figure 5.

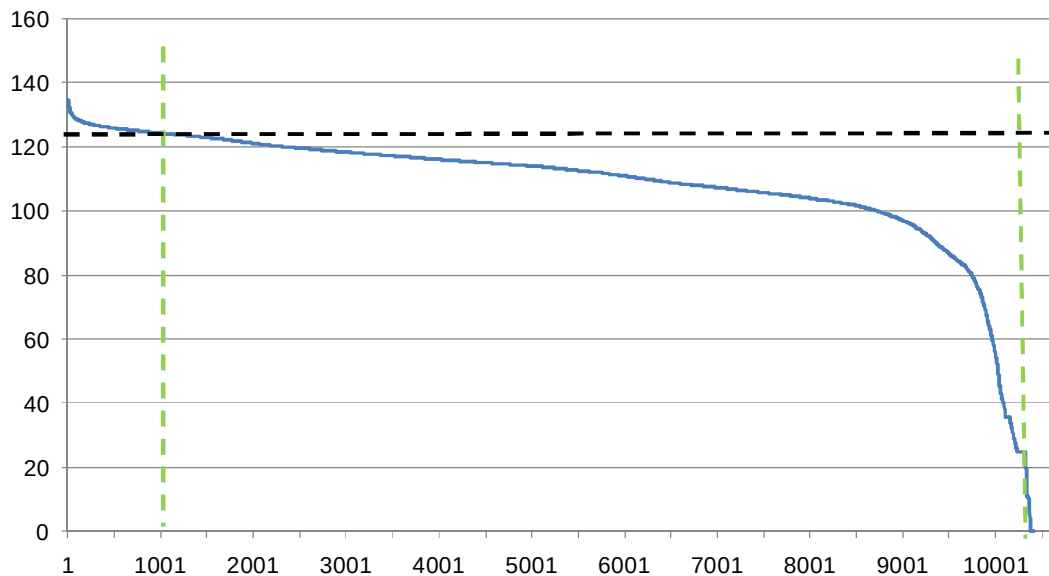


Figure 5. MCR of the recovery boiler from flue gas flow duration curve

2.5 Study of the emissions as durability curves

In emission duration graphics the emission data from boiler uptime is ordered in descending order of magnitude, rather than chronologically. Example of this is shown Figure 6. Black line represents the hourly emissions. More jagged blue line represents daily average emissions. Green line with flat parts represents monthly emissions. It can be seen that different time scales change average hourly emission duration graphs. Higher averaging time means that peaks are reduced and emission values concentrate more around average value. Yearly average would be a straight line.

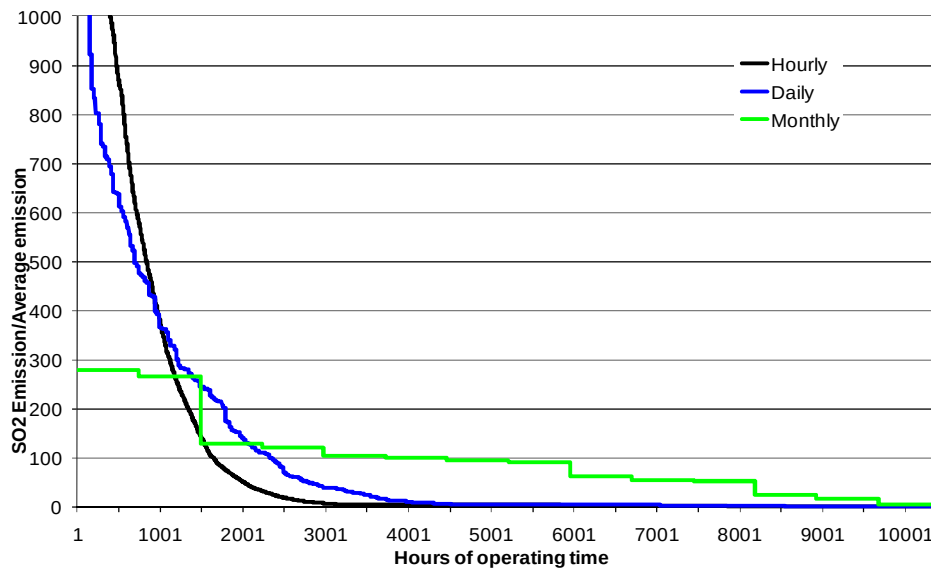


Figure 6. Example recovery boiler SO₂ emission durability distribution by hourly, daily and monthly averages, concentration.

The similar treatment has been given to emissions by flow. Emissions by flow have been calculated by multiplying the hourly average concentration by hourly average flow.

3 Mill A: Recovery boiler

The recovery boiler in question is a large new recovery boiler. The emission data were retrieved from 1.9.2009 to 31.12.2011. The period was sixteen months or 11688 hours. Of that time the recovery boiler was up 11104 hours or 95.0 %

The retrieved emission data were SO₂, NO_x, CO, TRS and dust. Of these, based on mills own opinion, the dust data were left out as the mill had had continuous problems with dust measuring device.

3.1 Operation during measuring time

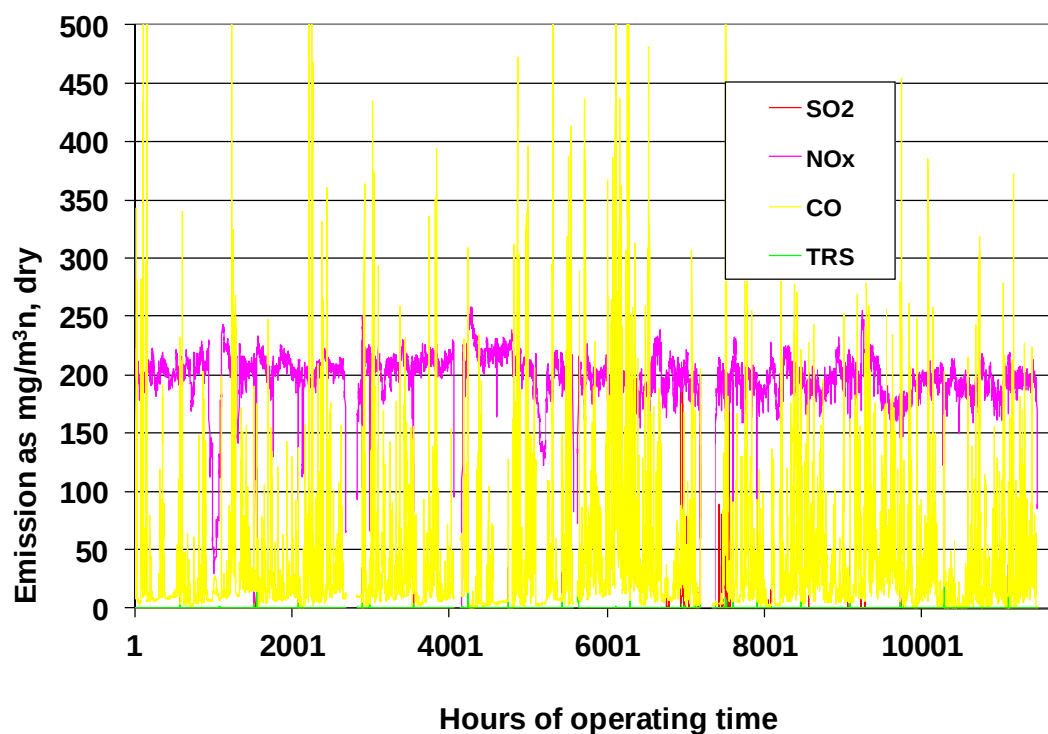


Figure 7. Recovery boiler A emissions by concentration (hourly averages).

As can be seen from Figure 7 the TRS emissions are typically very low, SO₂, peaks very seldom, NO_x varies around rather fixed value and CO keeps peaking regularly. It should be pointed out that typically O₂ is lowered to increase boiler efficiency until the CO starts peaking.

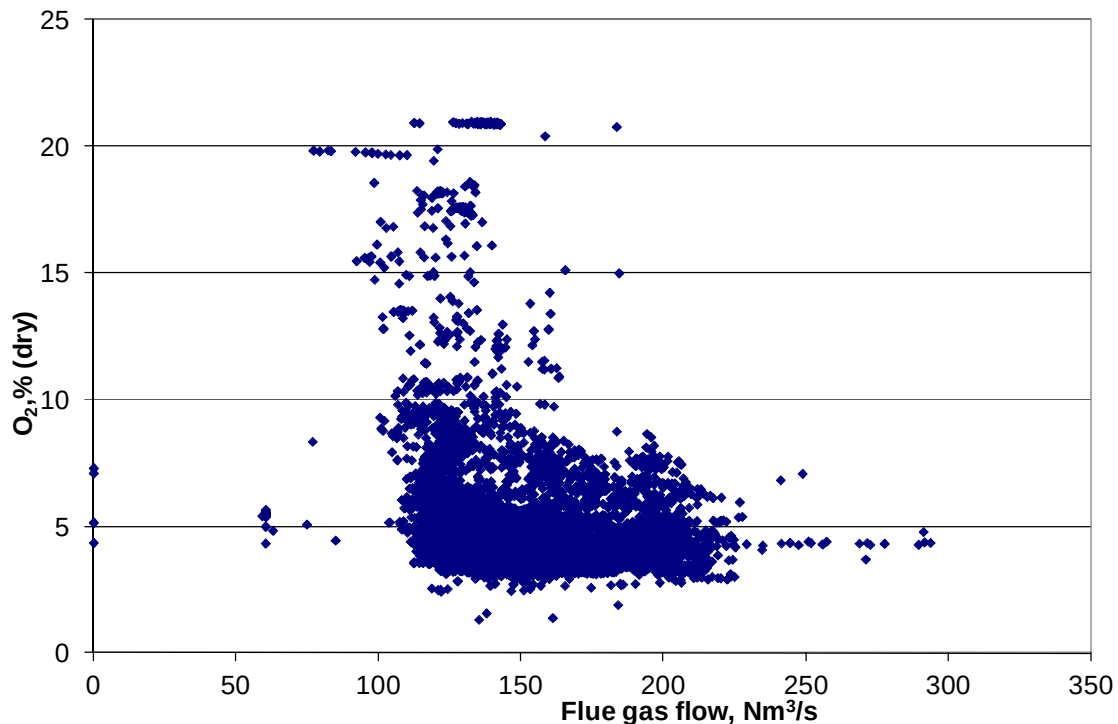


Figure 8. Recovery boiler A O₂-concentration in flue gas versus flue gas flow (hourly averages).

As seen in the Figure 8 the O₂ content in the flue gases is mainly below 5 %. One can observe large number of values around 21 %. Theoretically this would mean that no fuel is fired and recovery boiler produces steam by blowing air through the boiler which is not possible. More relevant explanation is calibration or malfunction of the O₂ measurement device.

It can be observed that keeping the air ratio (=flue gas oxygen content) low all the time has not succeeded. From pure optimum operation point of view it should be preferable to keep O₂ close to 3. In actual operation this does not seem to succeed.

There are very few flue gas flow values below 100 Nm³/s. In practice it is very difficult to operate at much lower than 60 % of recovery boiler MCR load. Smaller loads are mostly during recovery boiler shut-downs or start-ups.

3.2 Stability of operation during measuring time

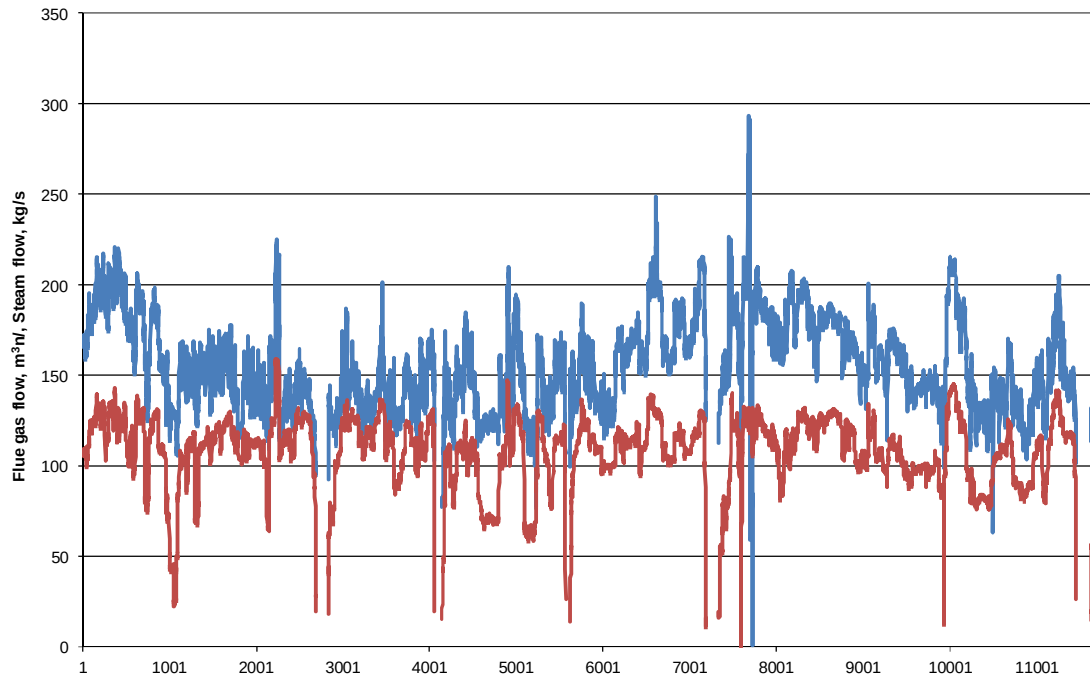


Figure 9. Recovery boiler A main steam and flue gas flow (hourly averages).

Recovery boiler a main steam flow (lower line) can be seen to correspond to flue gas flow (upper line), Figure 9. As seen the Mill A has had to make four large stoppages and roughly the same amount of load decreases to accommodate operating and maintenance demands. But overall the load of the recovery boiler has been stable.

One should note the abrupt swings in flue gas flow around 7700 hours first up to close of 300 m³n/s and then to almost zero during two days while e.g. steam flow, NO_x and O₂ remain fairly stable. This incident was classified as flue gas flow measurement malfunction.

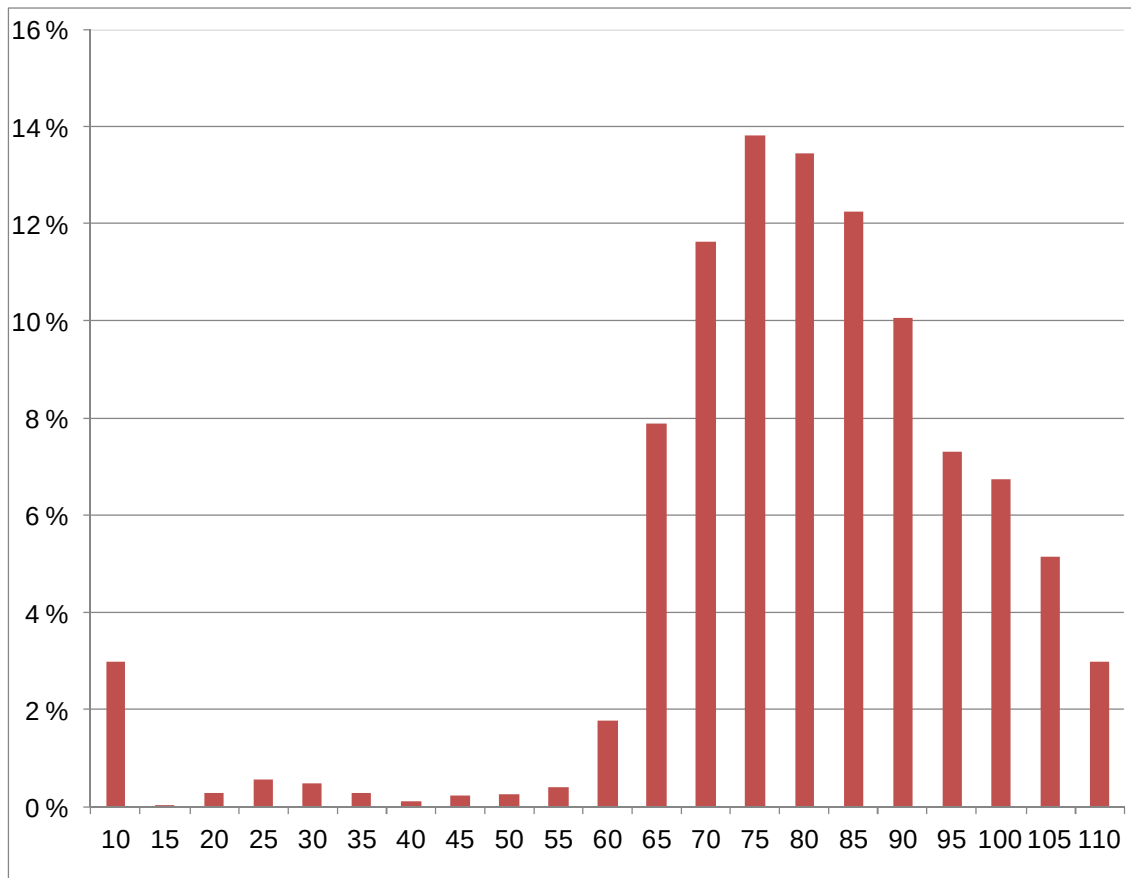


Figure 10. Recovery boiler A flue gas flow frequency curve (hourly averages).

As seen in Figure 9 practically all operation is done above 60 % of MCR flue gas flow. The flue gas flow data is a bit skewed but otherwise it corresponds to a bell curve with some randomly distributed flows during start-up and shutdown. The peak in <10 % data (~3 %) is the boiler operating with fossil fuel during start-up and shut-down.

3.3 Emission durability curves

The retrieved hourly averages emission values as concentration from boiler uptime were arranged as durability curves. These durability curves were done based on hourly, daily and monthly data. The curves are shown not as absolute values but as differences to averages for uptime hours for the whole period. Following each durability curve there is an emission frequency chart.

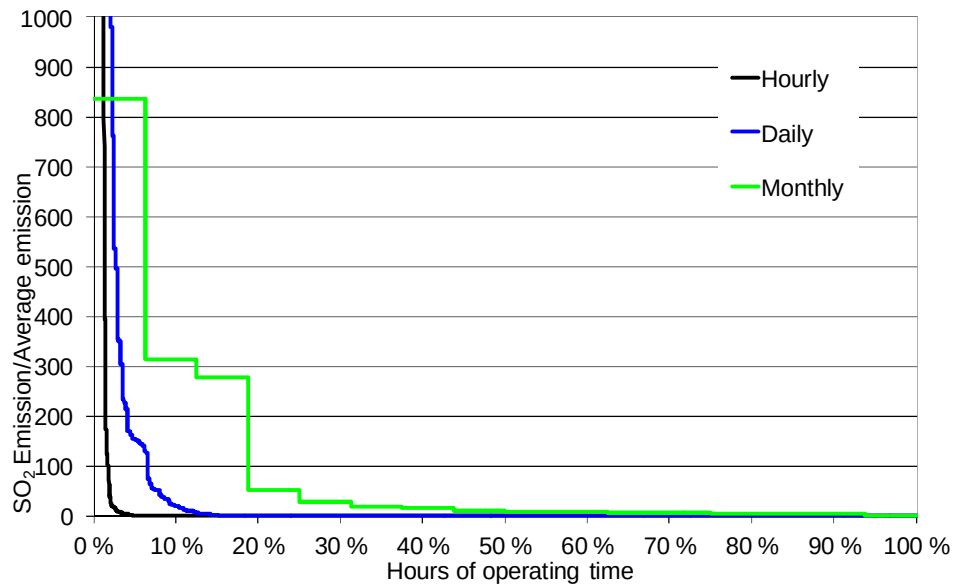


Figure 11. Recovery boiler A SO₂-durability curve, concentration.

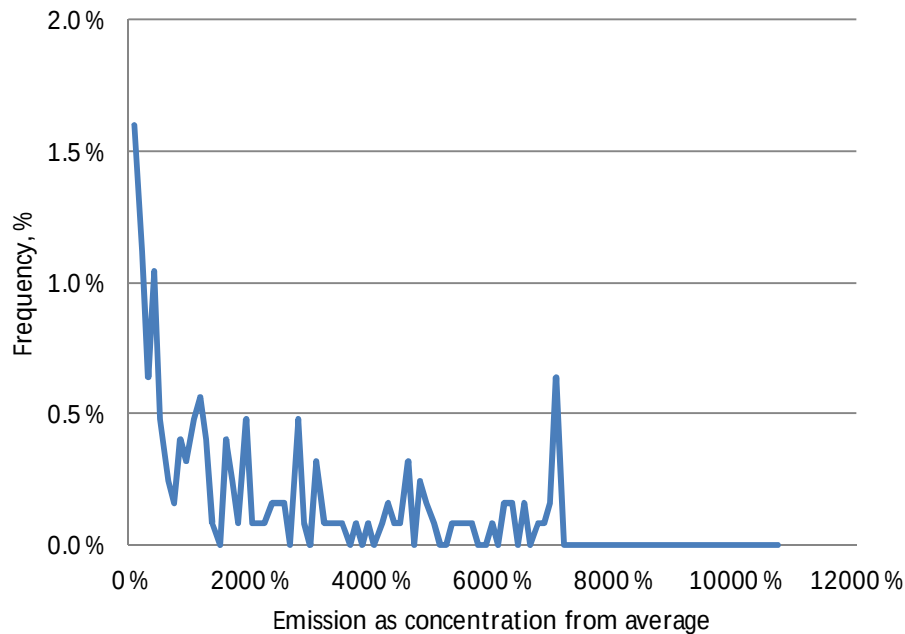


Figure 12. Recovery boiler A SO₂-emission frequency curve, concentration.

One notices on SO₂ curve that it has only a few months (three) higher than average. It has 6.6 % days and 1.8 % hours higher than average. One can see from the frequency curve that apart from high frequency below 200 % there is a peak close to 7000 %. This is because the maximum measured (recorded) value is 7000 %. It is difficult to have measurements that accurately reflect small typical values and record extreme peaks.

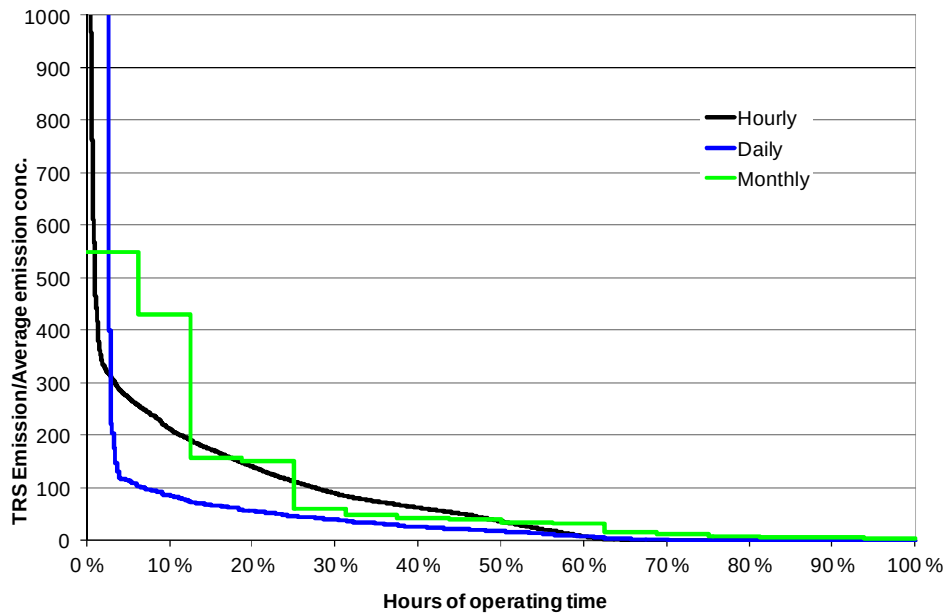


Figure 13. Recovery boiler A TRS-durability curve, concentration.

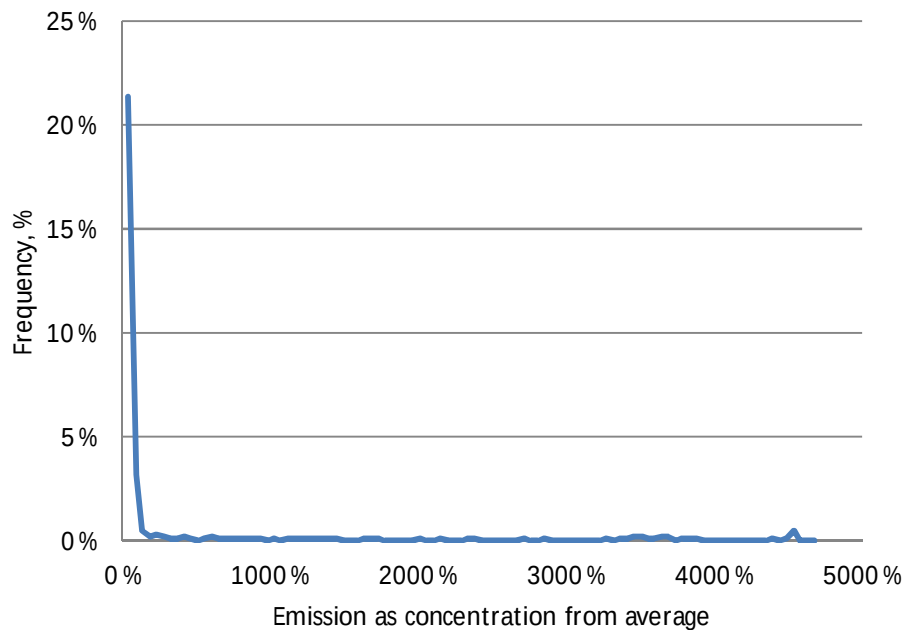


Figure 14. Recovery boiler A TRS- emission frequency curve, concentration.

The TRS behaves similarly to SO_2 . The upper range of TRS measurement is $\sim 4700\%$. But practically all the measurements are at lower edge of range with average value below the measurement error. There are four months above average, 7 % of hours and 27 % of days above average.

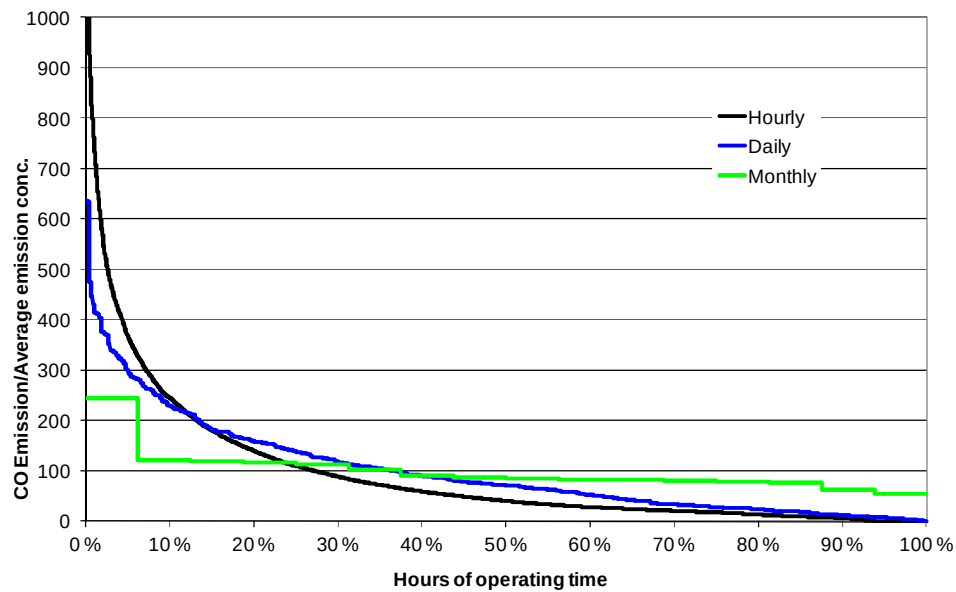


Figure 15. Recovery boiler A CO-durability curve, concentration.

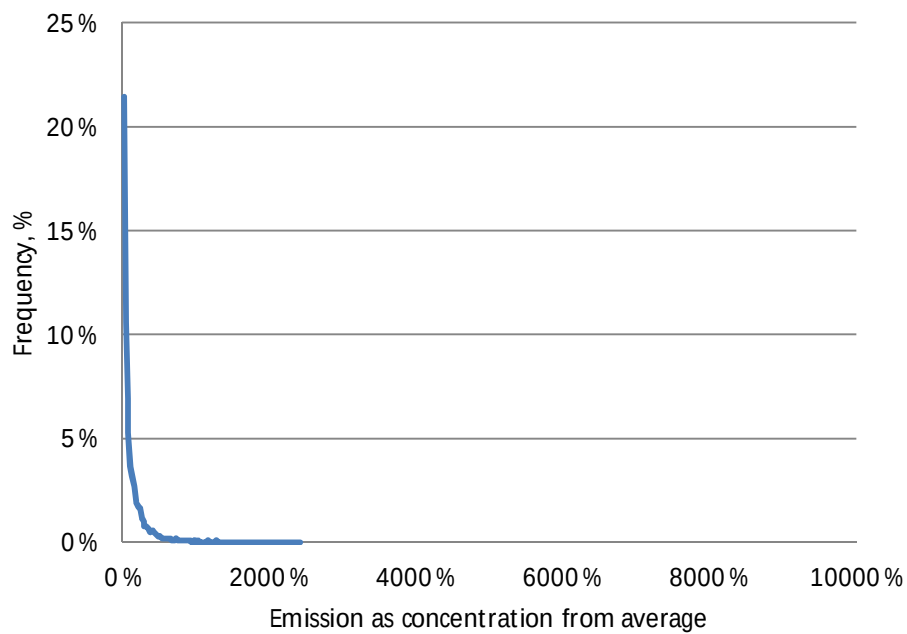


Figure 16. Recovery boiler A CO- emission frequency curve, concentration.

CO shows much more regular peaking behaviour with most of the values below 200 %. There is practically only one month above average. Days and hours are roughly equal.

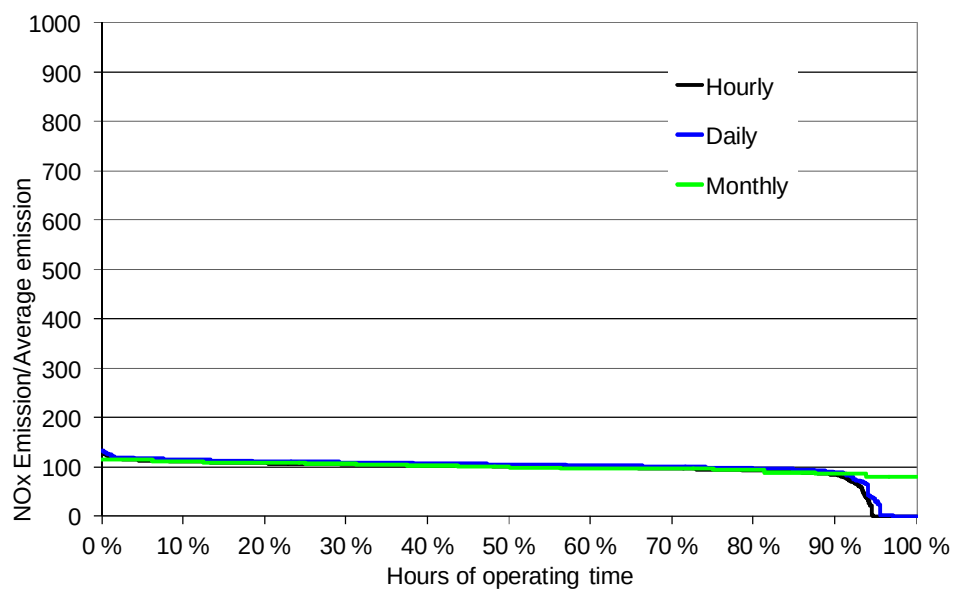


Figure 17. Recovery boiler A NO_x-durability curve, concentration.

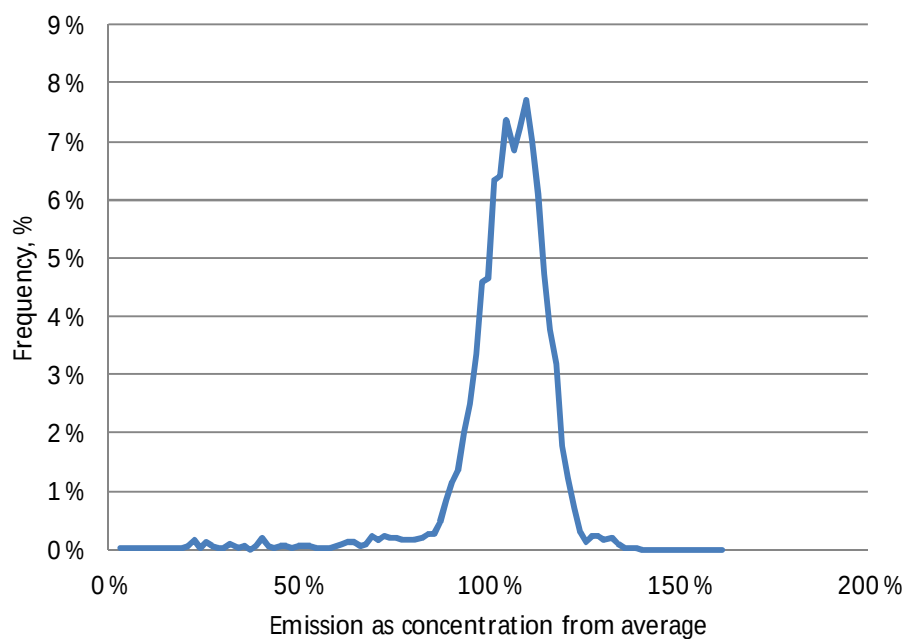


Figure 18. Recovery boiler A NO_x - emission frequency curve, concentration.

NO_x behaves close to a bell curve with values distributed around average. The distribution of hourly, daily and monthly values does not differ much. NO_x is the only emission which varies with bell shape around one average value.

3.4 Emission as function of load

The recovery boiler emission values were organized to classes based on the flue gas flow and emission averages for each of these classes were calculated. The results are shown in Figure 19.

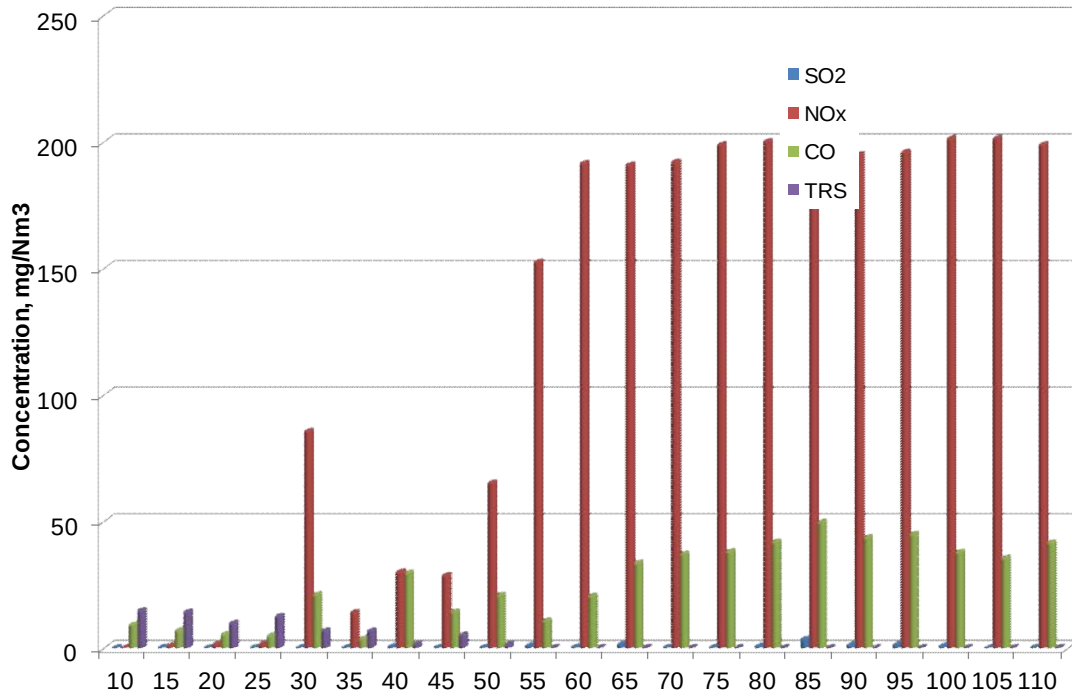


Figure 19. Emission data as class averages (mg/m³n) organized by recovery boiler load to classes based on flue gas flow.

The emissions do change when we dilute them with air. So based on retrieved oxygen content the emission data were corrected for changes in flue gas oxygen content. The resulting data are shown in Figure 19. It should be pointed out that for low loads not as many data points are used for averages as for higher loads. So validity of emission versus load is weak below 60 % with only about 7 % of data points.

It should be pointed out that the emissions in Figure 19 are corrected to 3 % O₂. In Figure 20 the same emissions are shown as not corrected to 3 % O₂.

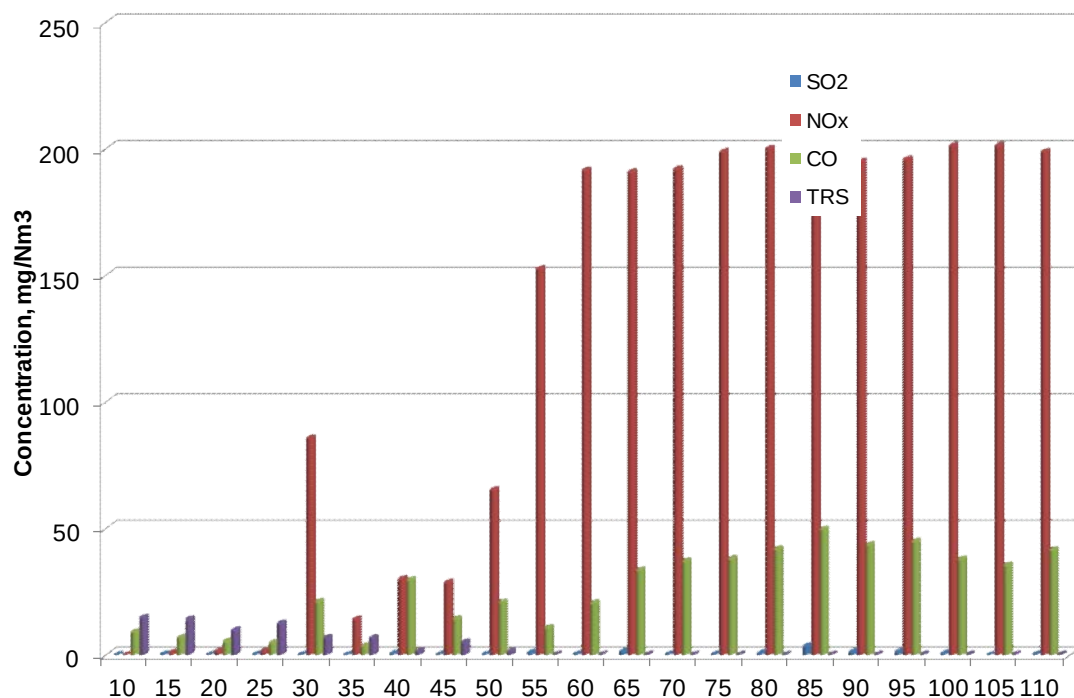


Figure 20. Emission data as class averages (mg/m³n, uncorrected to 3 % O₂) organized by recovery boiler load.

We notice from both sets of data that there are two operating regimes. Above 60 % the boiler is run almost all the time with black liquor firing only. Below 60 % the natural gas firing dominates as seen from NOx values.

Whether we correct the emissions or not they seem approximately equal. The reason for it is that the needed correction is below 10 % as long as the O₂ level is between 1.2 and 4.8 % in dry gases. From Figure 8 we note that O₂ is not dependent on the load.

4 Mill B: Recovery boiler

The recovery boiler in question is a large recovery boiler. The emission data were retrieved from 2.1.2007 to 1.4.2008. The period was fifteen months or 10926 hours. Of that time the recovery boiler was up 10634 hours or 97.4 %

The retrieved emission data were SO₂, NO_x, CO, TRS and dust. Of these the dust data were left out as the dust emission clearly didn't follow any known trends. Obviously the mill had problems with the dust measuring device.

4.1 Operation during measuring time

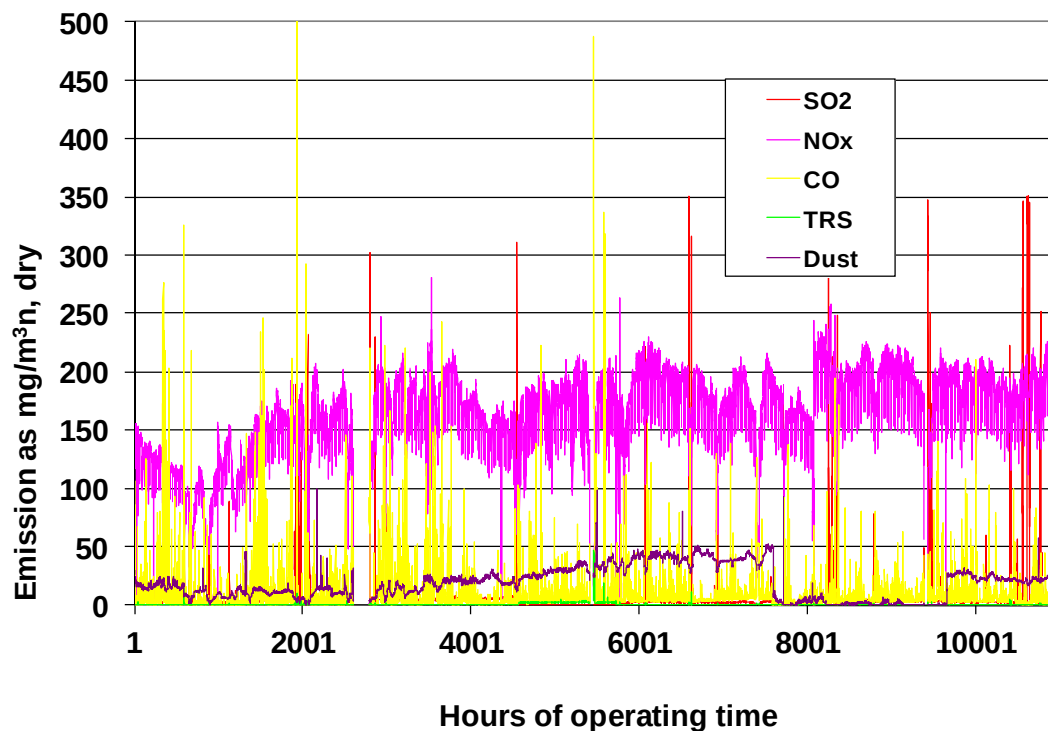


Figure 21. Recovery boiler B emissions by concentration (hourly averages).

As can be seen from Figure 21 the TRS emissions are typically very low, SO₂, peaks seldom, NO_x varies around rather fixed value and CO keeps peaking regularly. It should be pointed out that typically O₂ is lowered to increase boiler efficiency until the CO starts peaking.

As can be seen the dust is low the first about 4000 hours, then starts climbing. It reaches double the value at about 7000 hours. Then it is practically zero for more than 2000 hours after which it again starts to behave normally. The dust emission data was deemed not to be fit for processing.

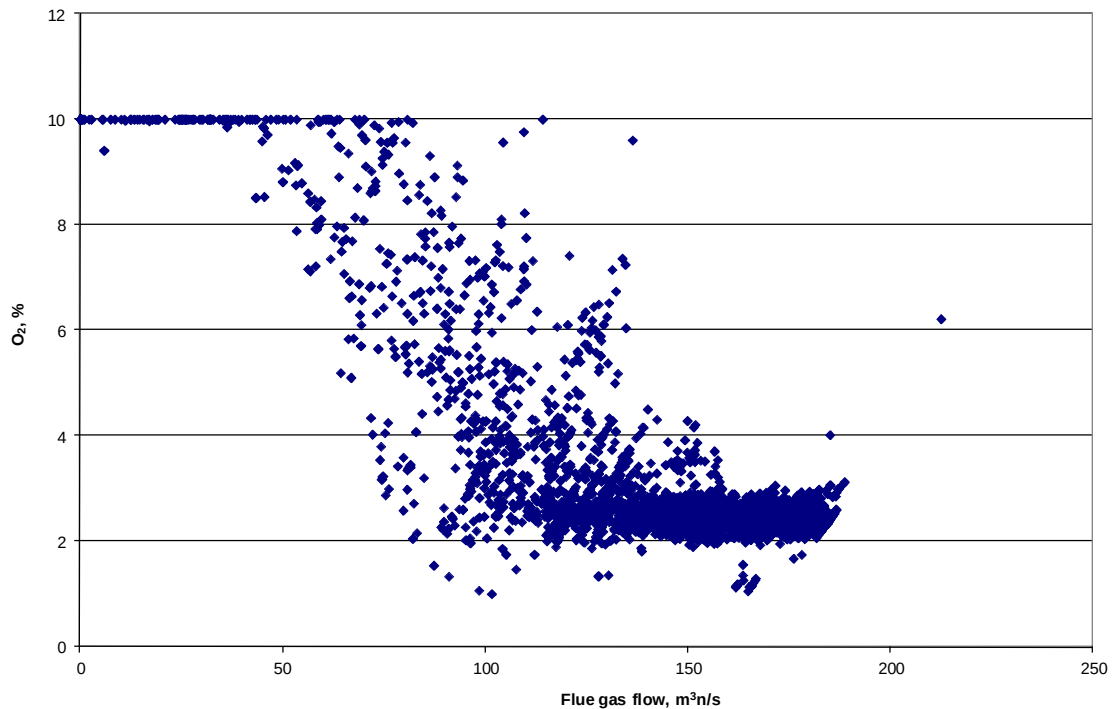


Figure 22. Recovery boiler B O₂-concentration in flue gas versus flue gas flow (hourly averages).

As seen in Figure 22 the flue gas oxygen concentration tends to increase when the flow is less than about 130 m³n/s. Below about 70 m³n/s the oxygen content hits the recording maximum 10 %.

4.2 Stability of operation during measuring time

Recovery boiler main steam flow (lower line) can be seen to correspond to flue gas flow (upper line) in Figure 23. As seen the Mill B has had to make two large stoppages and roughly a dozen load decreases to accommodate operating and maintenance demands. But overall the load of the recovery boiler has been fairly stable except a decline at the end of the period.

One should note the abrupt downward swings in steam and flue gas flow. Even though during several of more than 24 hour incidents the steam generation stays above 20 kg/s but the flue gas flow hits long periods of zero. This kind of behaviour can be considered as malfunction of the flue gas flow measurement.

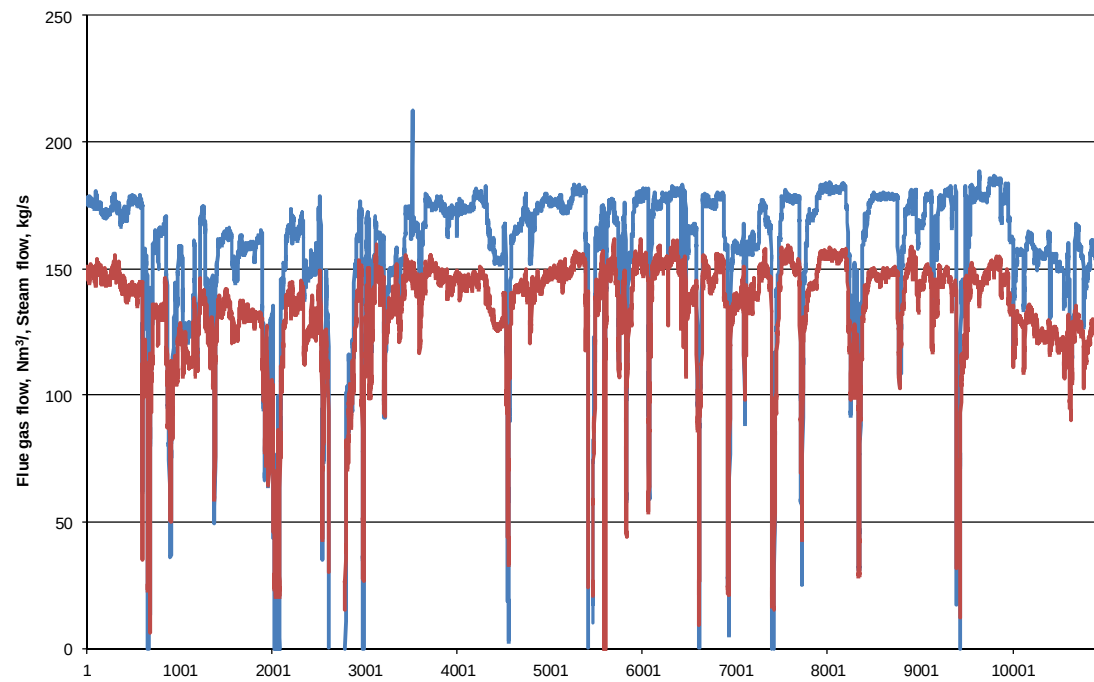


Figure 23. Recovery boiler C steam and flue gas flow (hourly averages).

As seen most of the time the recovery boiler has been operating between 100 to 160 kg/s and 100 to 180 m³n/s.

4.3 Emission durability curves

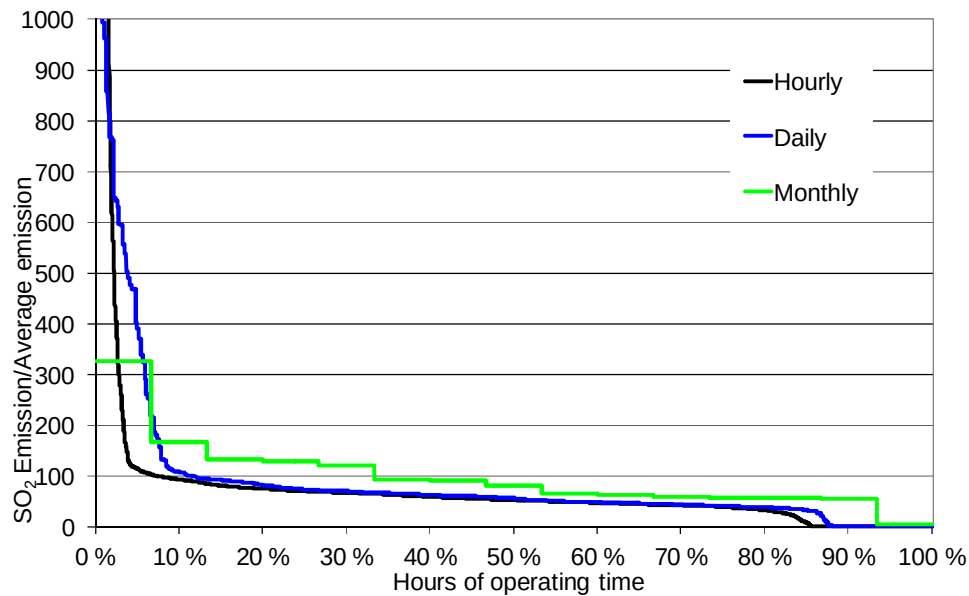


Figure 24. Recovery boiler B SO₂-durability concentration, curve.

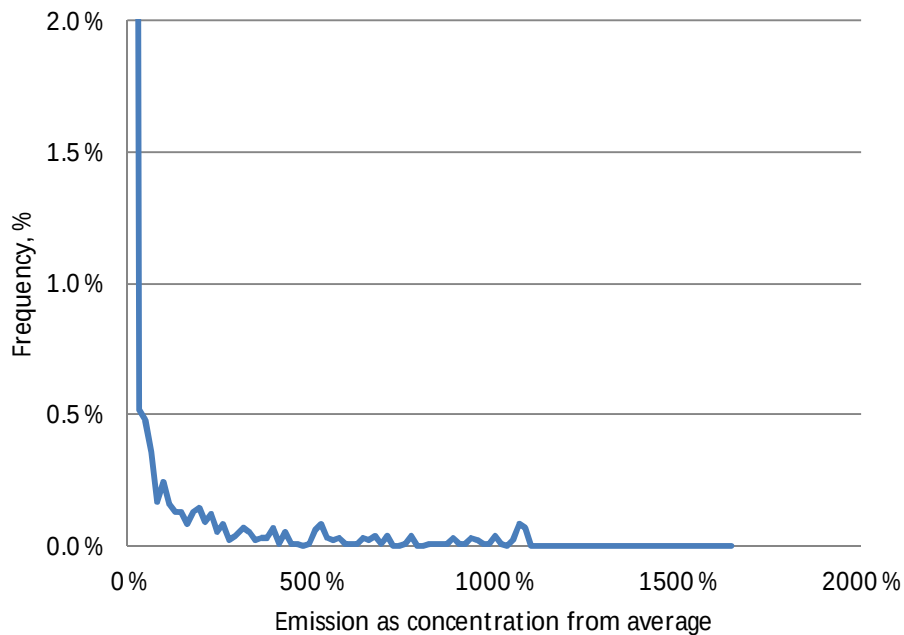


Figure 25. Recovery boiler B SO₂ - emission frequency curve, concentration.

The SO₂ peaks around 5 % of time and maintains few mg/m³n concentration the rest of the time. The 100 % concentration is still within the error margin of the measuring device. The peak around 1000 % represents the upper range of measurements.

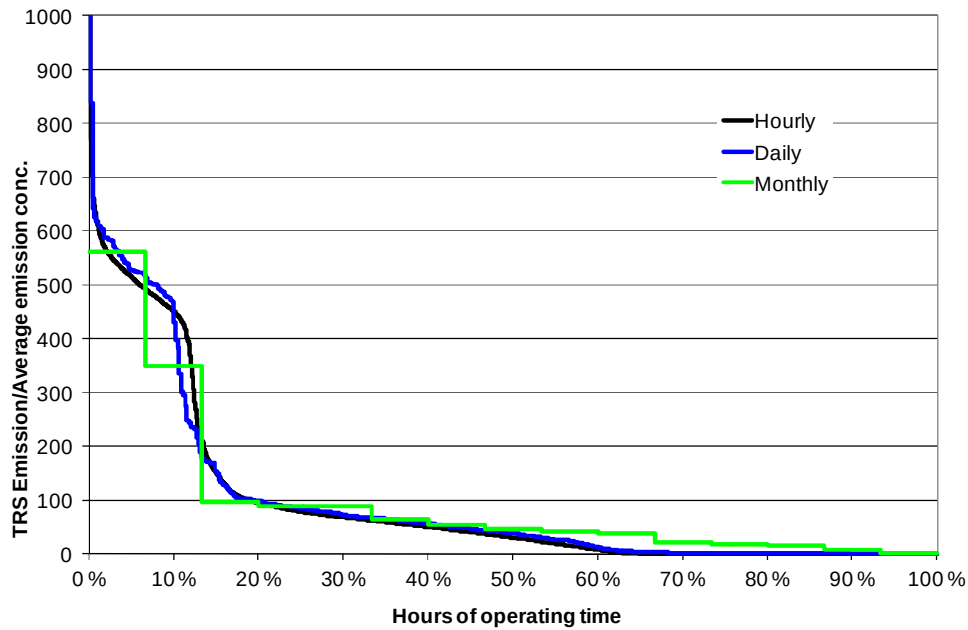


Figure 26. Recovery boiler B TRS-durability concentration, curve.

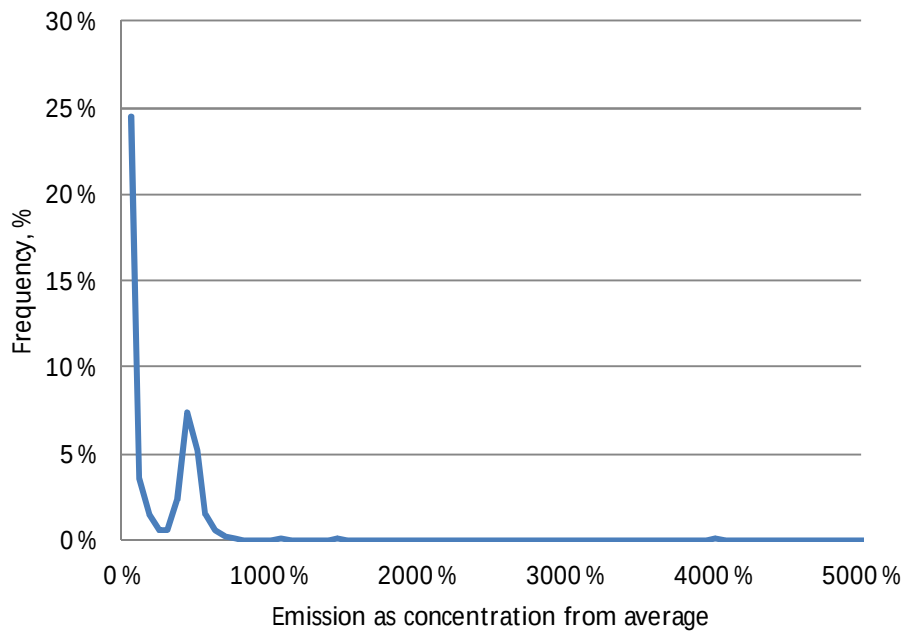


Figure 27. Recovery boiler B TRS - emission frequency curve, concentration.

TRS shows similar behaviour to SO_2 . The average is below one mg/m^3 concentration. The second peak can be explained by this. The second peak shows as a bump around 500 % in the frequency curve, Figure 27. The data shows again the problems associated with operation around the lowest measuring range during most of the operation.

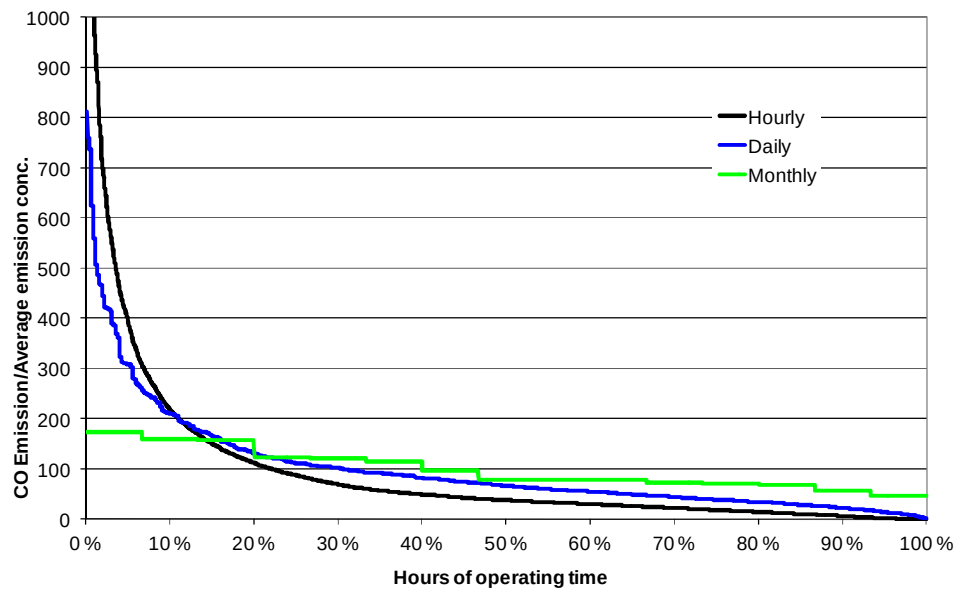


Figure 28. Recovery boiler B CO-durability concentration, curve.

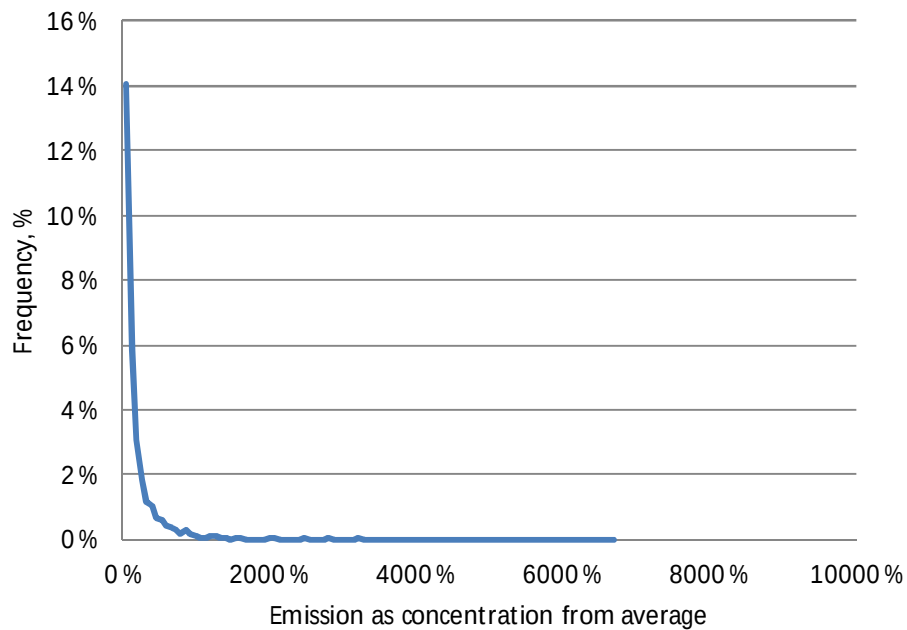


Figure 29. Recovery boiler B CO - emission frequency curve, concentration.

CO exhibits similar behaviour to SO₂ and TRS.

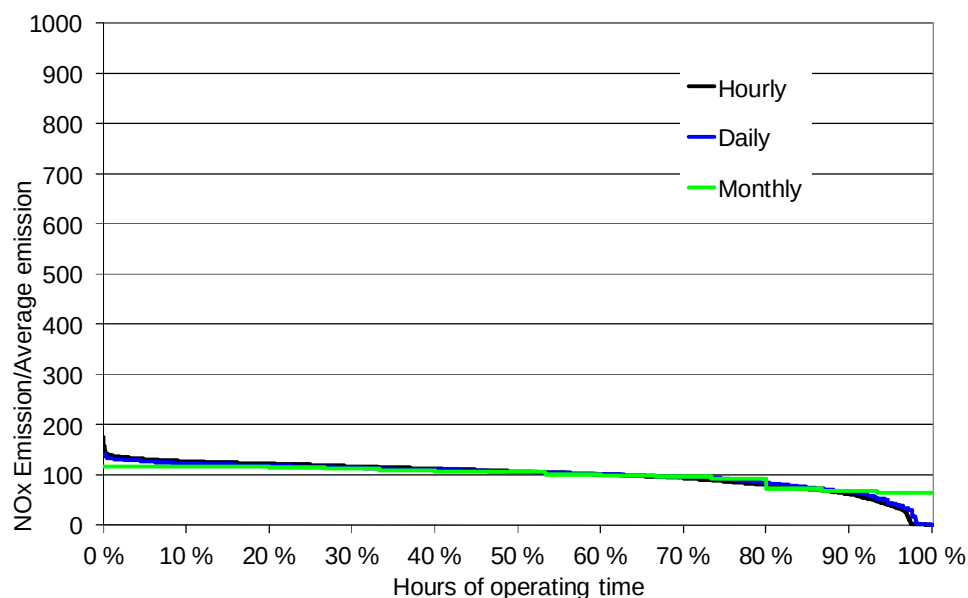


Figure 30. Recovery boiler B NO_x-durability concentration, curve.

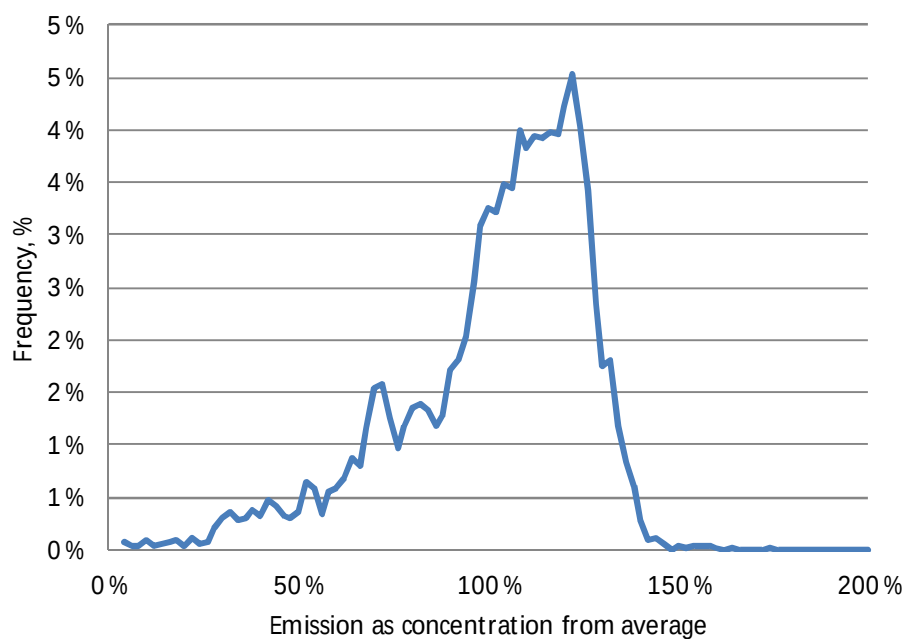


Figure 31. Recovery boiler B NO_x - emission frequency curve, concentration.

NO_x emission is showing bell shape behaviour. It is slanted towards higher values because at the beginning of measuring period the NO_x was lower for bit more than 1000 hours.

4.4 Emission as function of load

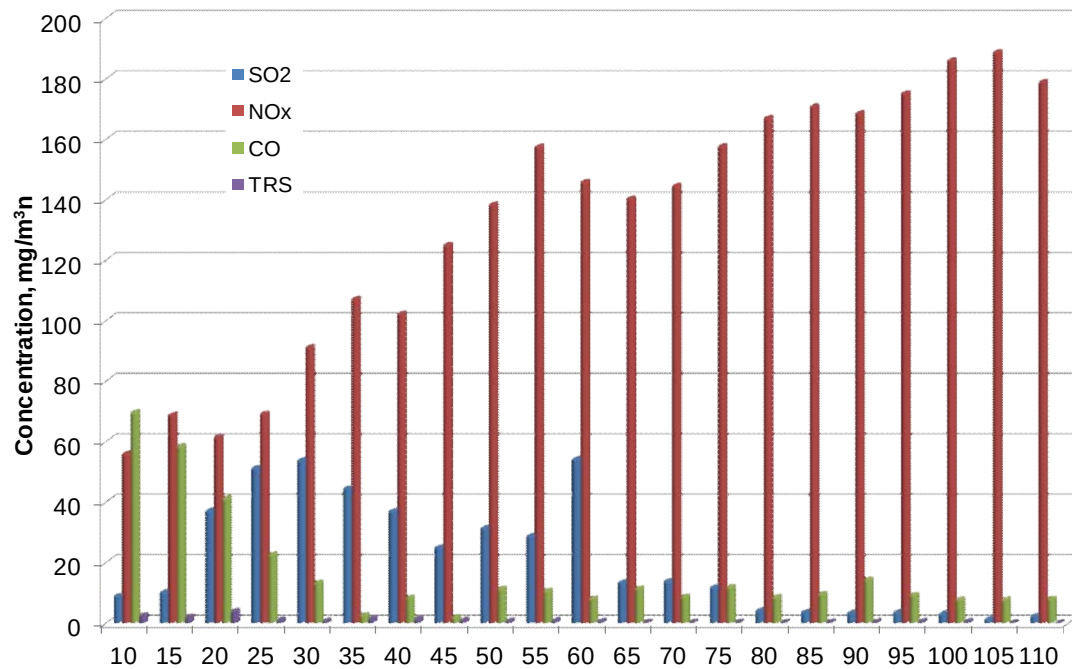


Figure 32. Emission data as class averages (mg/m³n) organized by recovery boiler flue gas load.

One can clearly see that the lower the load the higher is SO₂. Decrease in NO_x is not real but is caused by the higher O₂ at loads below 85 %. Note that in the largest two categories >110 % and 110%-105% there are only a few datapoints.

5 Mill C: Recovery boiler

The recovery boiler in question is a large recovery boiler. The emission data were retrieved from 1.1.2007 to 10.3.2008. The period was fourteen months or 10416 hours. Of that time the recovery boiler was up 10159 hours or 97.5 %

The retrieved emission data were SO₂, NO_x, CO, TRS and dust. Of these the dust data were left out as the dust emission clearly didn't follow any known trends. Obviously the mill had problems with the dust measuring device.

5.1 Operation during measuring time

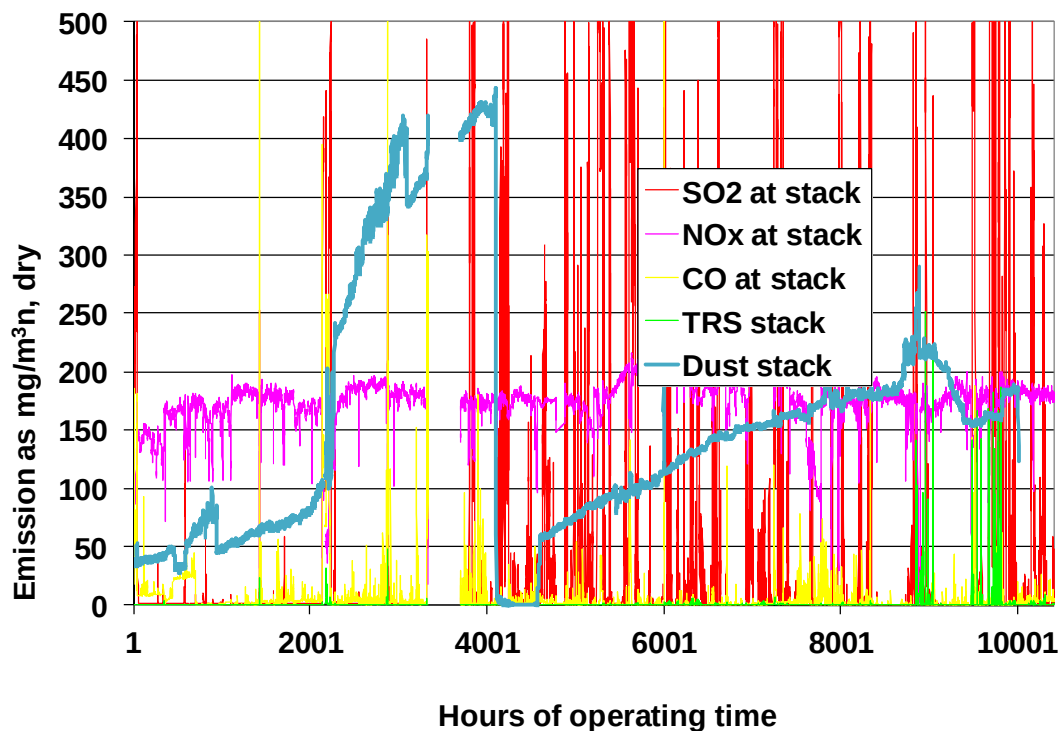


Figure 33. Recovery boiler C emissions by concentration (hourly averages).

As can be seen from Figure 33 the TRS emissions are live and exhibit regular peaking. Similarly SO₂, peaks especially during the latter two thirds of the recorded period, NO_x varies around rather fixed value between 150 and 200 mg/m³n. CO keeps peaking regularly. It should be pointed out that typically O₂ is lowered to increase boiler efficiency until the CO starts peaking.

As can be seen the dust is low the first about 2000 hours, then starts climbing. It reaches very high value at about 400 hours. Then it is practically zero for about 500 hours after which it claims again and starts to behave normally. The dust emission data was deemed not to be fit for processing.

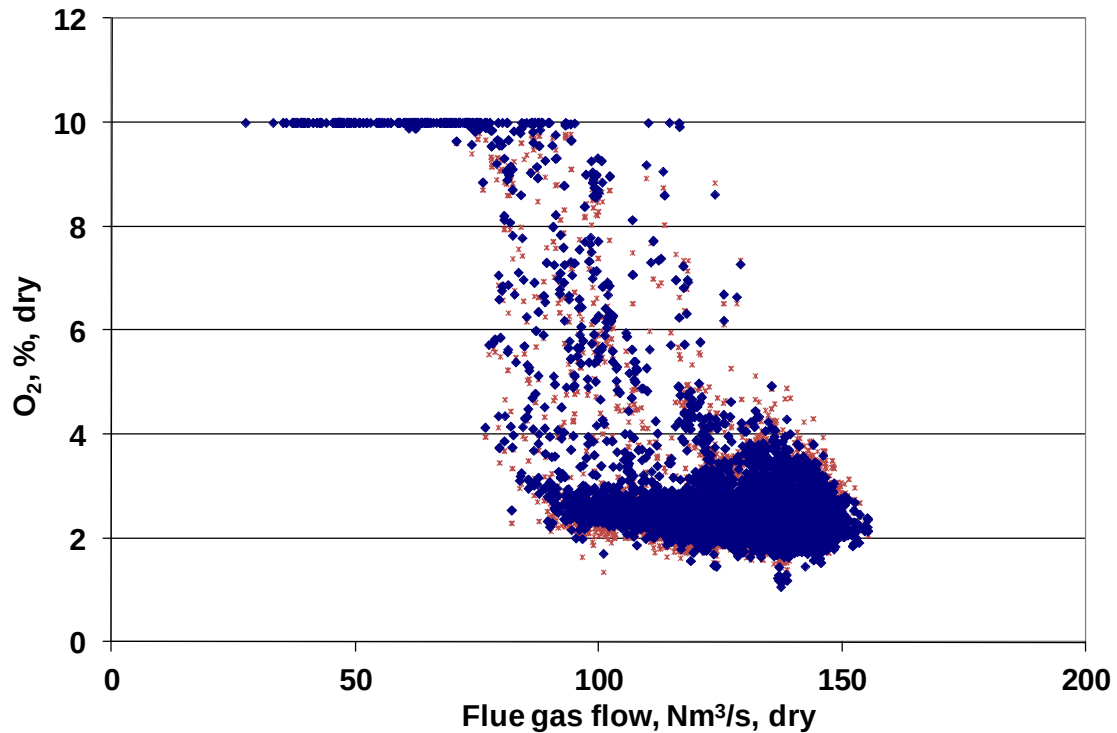


Figure 34. Recovery boiler C O₂-concentration in flue gas versus flue gas flow (hourly averages).

As seen in Figure 34 the flue gas oxygen concentration tends to increase when the flow is less than about 130 m³n/s. Below about 80 m³n/s the oxygen content hits the recording maximum 10 %.

5.2 Stability of operation during measuring time

Recovery boiler a main steam flow (Figure 35, lower line) can be seen to correspond to flue gas flow (upper line). As seen the Mill C has had to make one short and one large stoppage and roughly twenty large load decreases to accommodate operating and maintenance demands. But overall the load of the recovery boiler has been fairly stable except a decline at the end of the period.

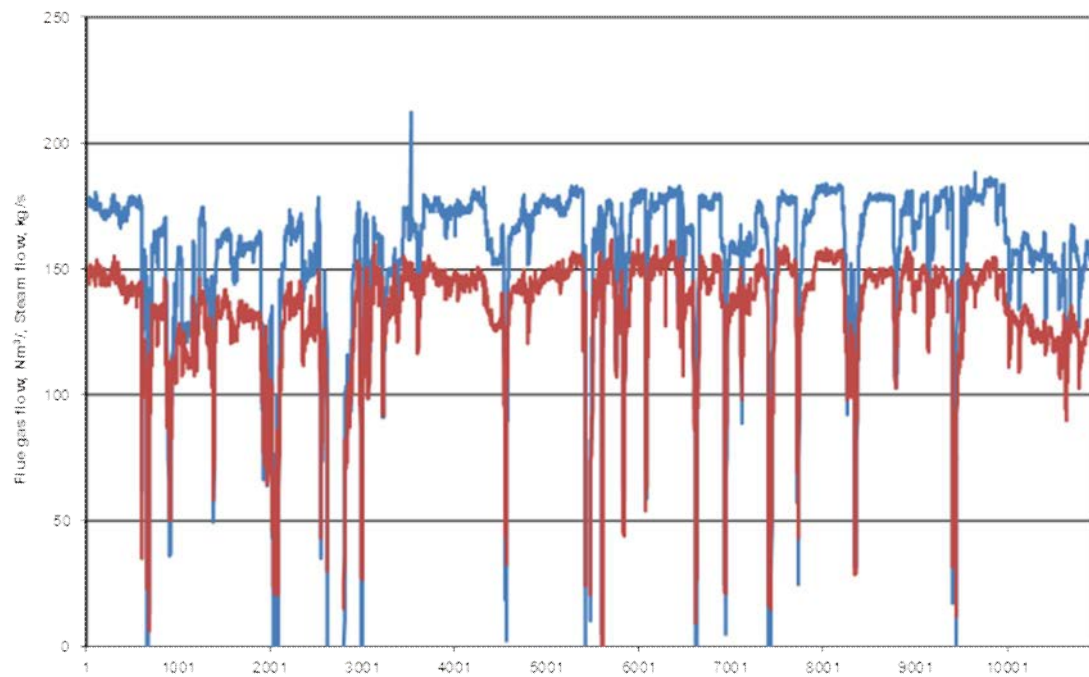


Figure 35. Recovery boiler C steam and flue gas flow (hourly averages).

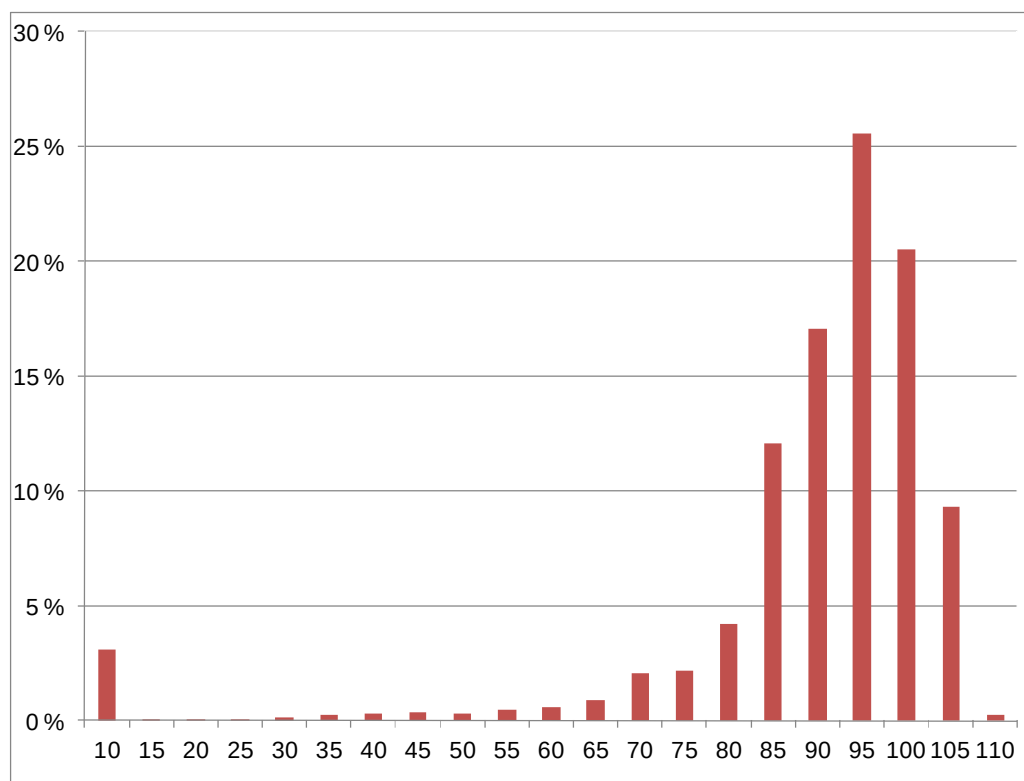


Figure 36. Recovery boiler C frequency of flue gas flow (hourly averages).

In Figure 36 we can see that boiler C operates very steadily. The flue gas flow frequency curve is almost a bell shaped curve.

5.3 Emission durability curves

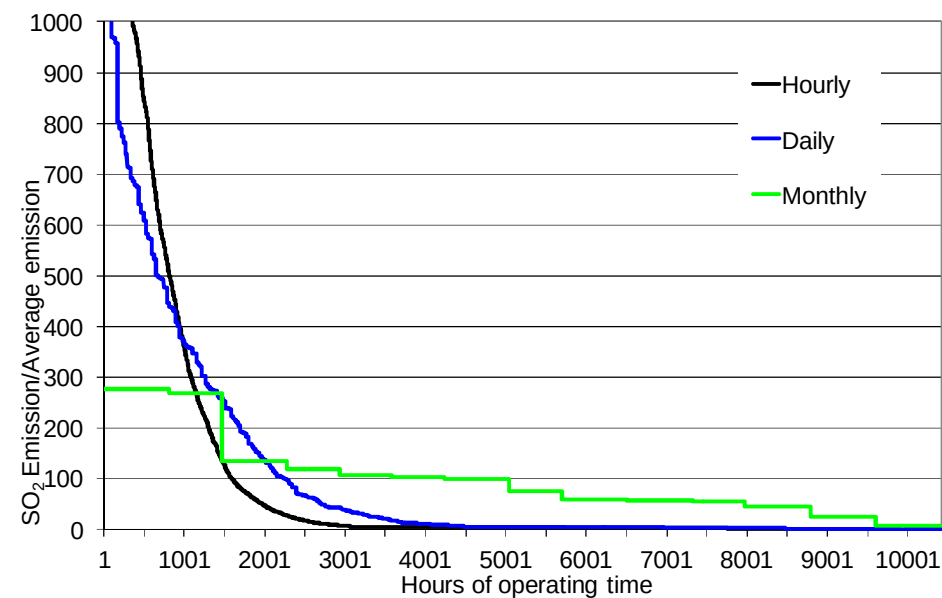


Figure 37. Recovery boiler C SO₂-durability concentration, curve.

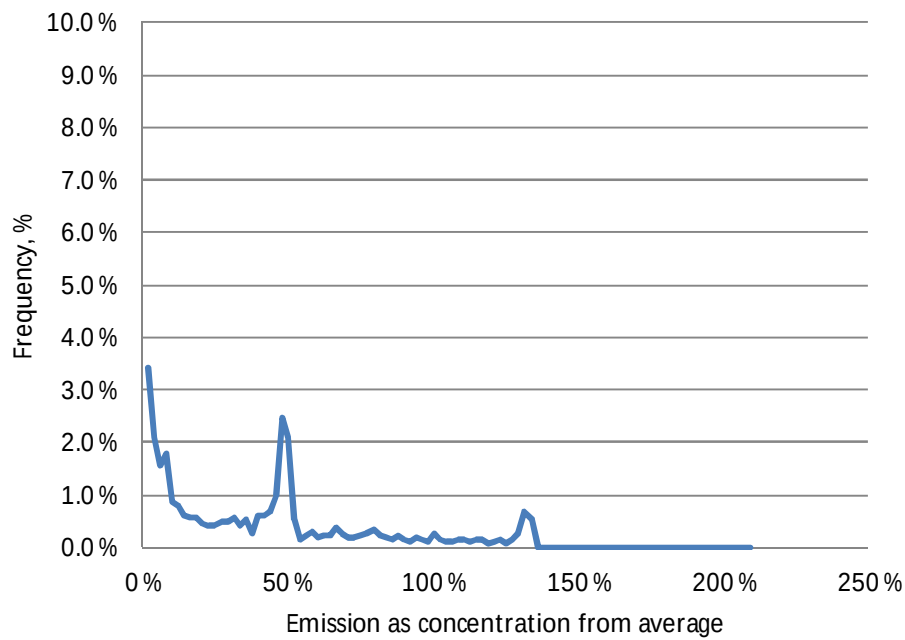


Figure 38. Recovery boiler C SO₂ - emission frequency curve, concentration.

The SO₂ peaks around 20 % of time and is below five mg/m³n concentration the rest of the time. The 100 % concentration is still within the error margin of measuring device.

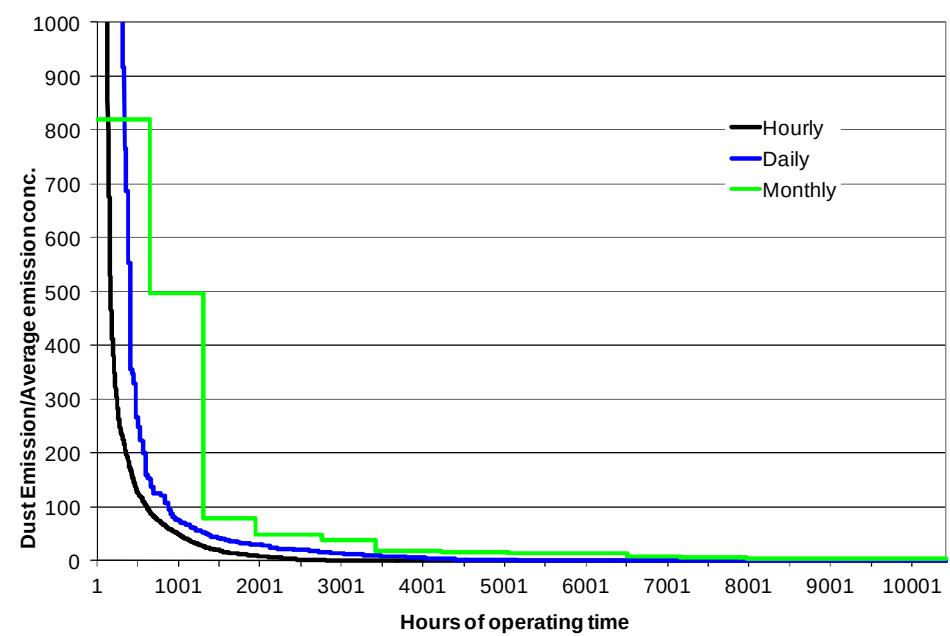


Figure 39. Recovery boiler C TRS-durability concentration,curve.

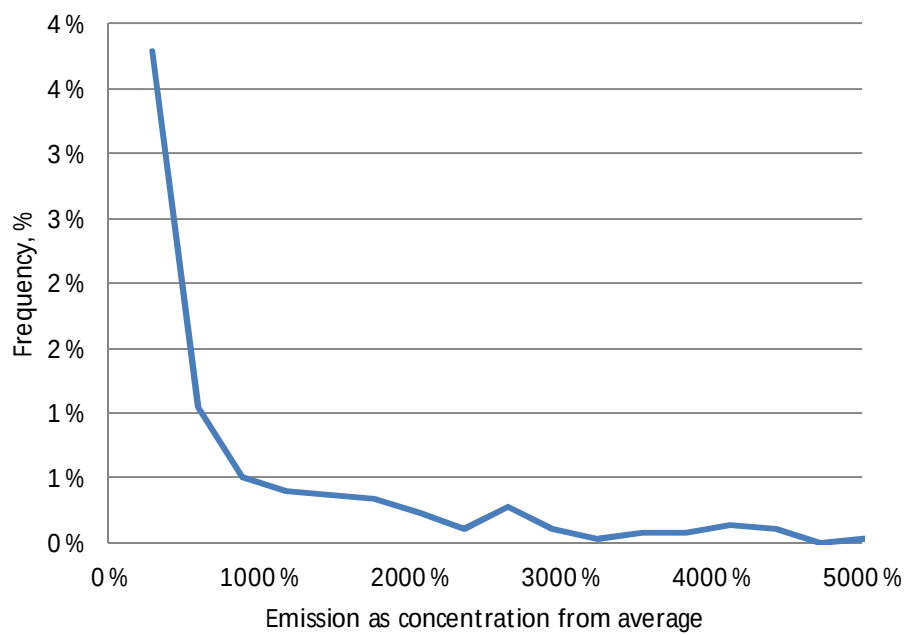


Figure 40. Recovery boiler C TRS - emission frequency curve, concentration.

TRS shows similar behaviour to SO₂. The average is below one mg/m³n concentration.

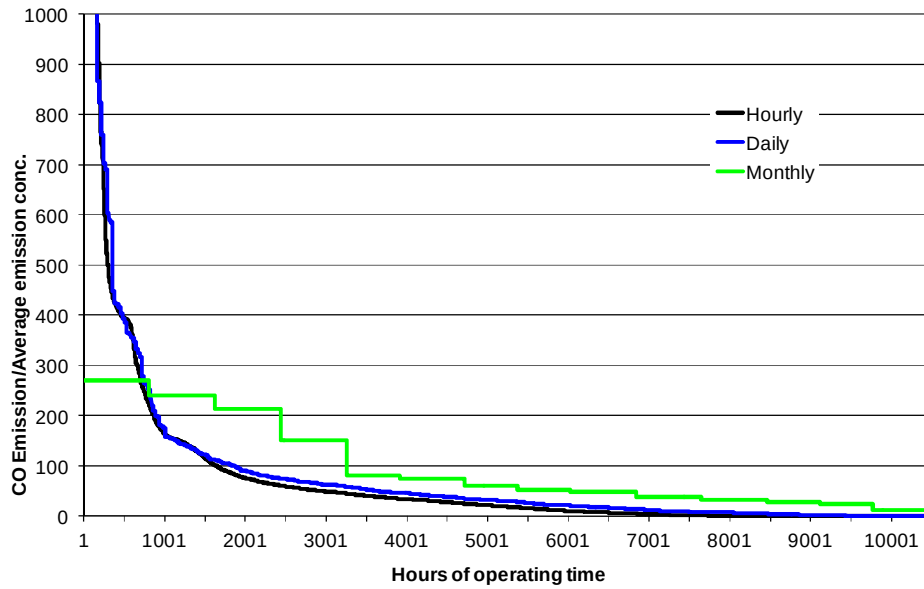


Figure 41. Recovery boiler C CO-durability concentration, curve.

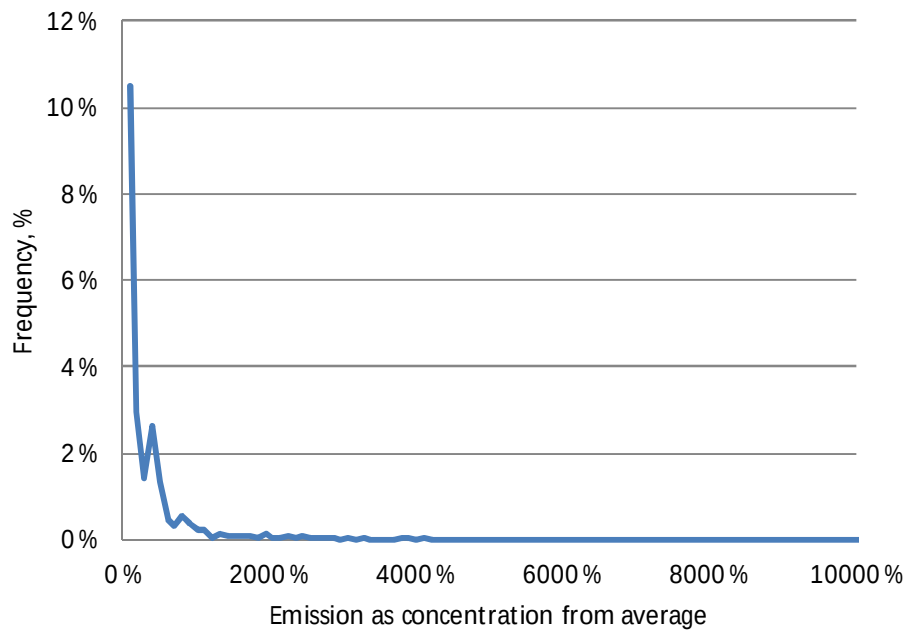


Figure 42. Recovery boiler C CO - emission frequency curve, concentration.

CO exhibits similar behaviour to SO₂ and TRS.

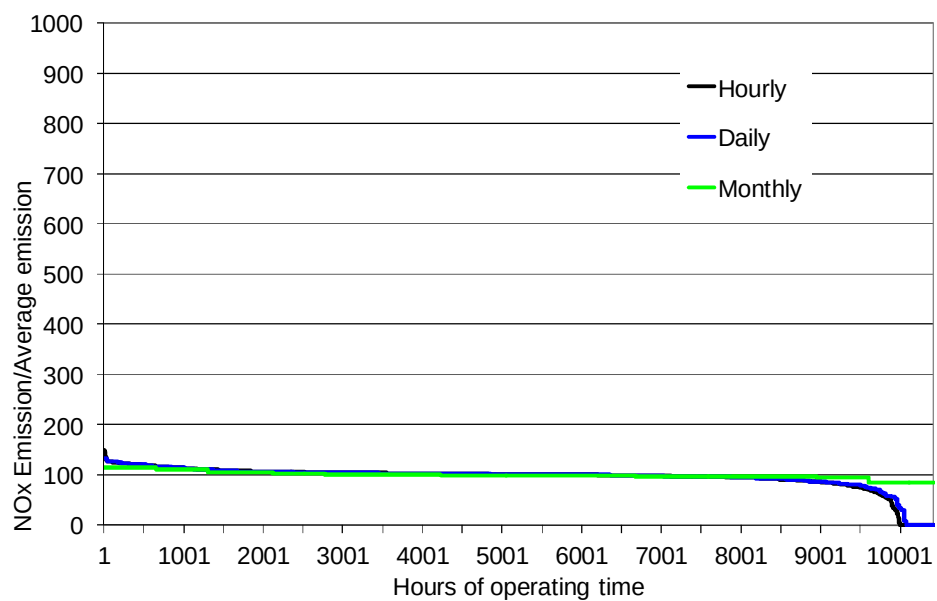


Figure 43. Recovery boiler C NO_x-durability concentration,curve.

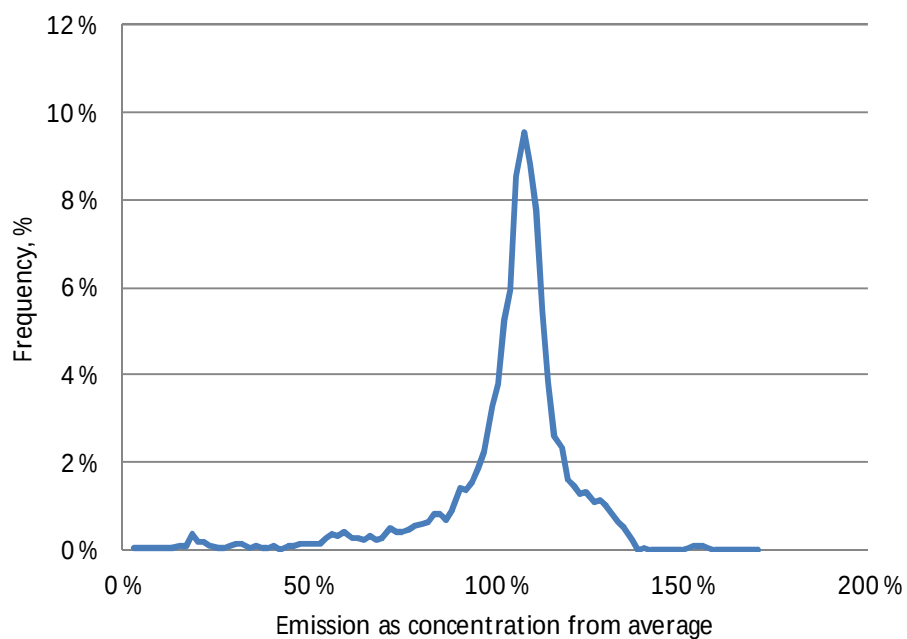


Figure 44. Recovery boiler C NO_x - emission frequency curve, concentration.

NO_x emission is showing bell shape behaviour.

5.4 Emission as function of load

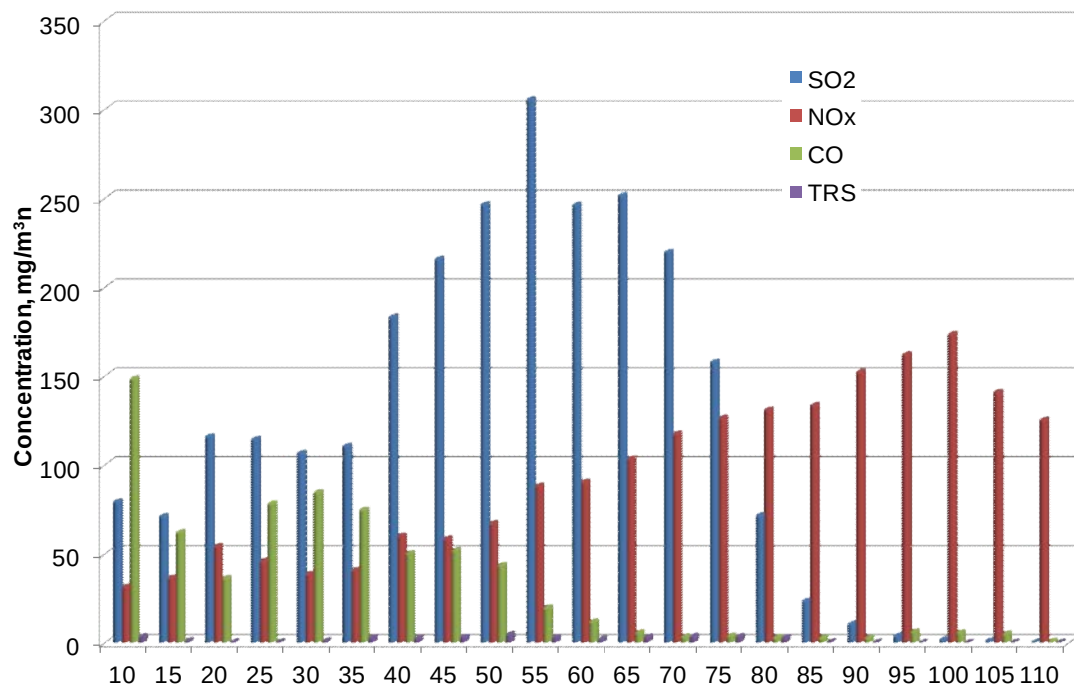


Figure 45. Emission data as class averages (mg/m³n) organized by recovery boiler flue gas load.

Contrary to boilers A and B, boiler C operates with higher sulphur emission. One can clearly see that the lower the load the higher is SO₂. NO_x is fairly stable. TRS starts to come apparent at lower than 45% loads.

6 Emission durability distributions

The emission curves change if we organize the data by hour, day or month. Even the maximum is reduced strongly when we look at the monthly averages. The averages and standard deviations for each time scale of representing the SO₂ emission data are shown for each boiler in Appendices I to III. Differences in averages are caused by the time periods omitted from averaging i.e. not all months have the same number of hours, but still they are treated equally when we average months. All collected hourly operating data above 10 % steam flow was used but only operating days and months without any data were left off.

Recovery boilers are regulated based on emission concentrations in the flue gas flow at the stack. The ground concentrations depend on the mass flow of each emission from the stack. The mass flow of each emission as calculated simply by multiplying the concentration (mg/m³n) by flue gas flow (m³n/s) and expressing the result as g/s.

Table 4: Average and standard deviation of SO₂ data hourly/daily/monthly.

		A	B	C
Average		100 %	100 %	100 %
Hourly SD		1124 %	392 %	256 %
Daily SD		720 %	242 %	207 %
Monthly SD		212 %	72 %	78 %
Hourly average		100 %	100 %	100 %
	99 %	3446 %	2174 %	1109 %
	95 %	2 %	116 %	846 %
	90 %	0 %	94 %	343 %
	80 %	0 %	75 %	40 %
	70 %	0 %	67 %	5 %
	60 %	0 %	59 %	4 %
Daily Average		100 %	100 %	100 %
	99 %	4649 %	1499 %	1025 %
	95 %	155 %	468 %	624 %
	90 %	22 %	109 %	364 %
	80 %	0 %	83 %	126 %
	70 %	0 %	70 %	33 %
	60 %	0 %	62 %	8 %
Monthly Average		100 %	100 %	100 %
	99 %	835 %	326 %	276 %
	95 %	835 %	326 %	276 %
	90 %	315 %	166 %	268 %
	80 %	53 %	133 %	134 %
	70 %	28 %	120 %	106 %
	60 %	17 %	93 %	102 %

Durability curves based on flow for SO₂, TRS, CO and NO_x can be seen as Figures 46 – 50 respectively.

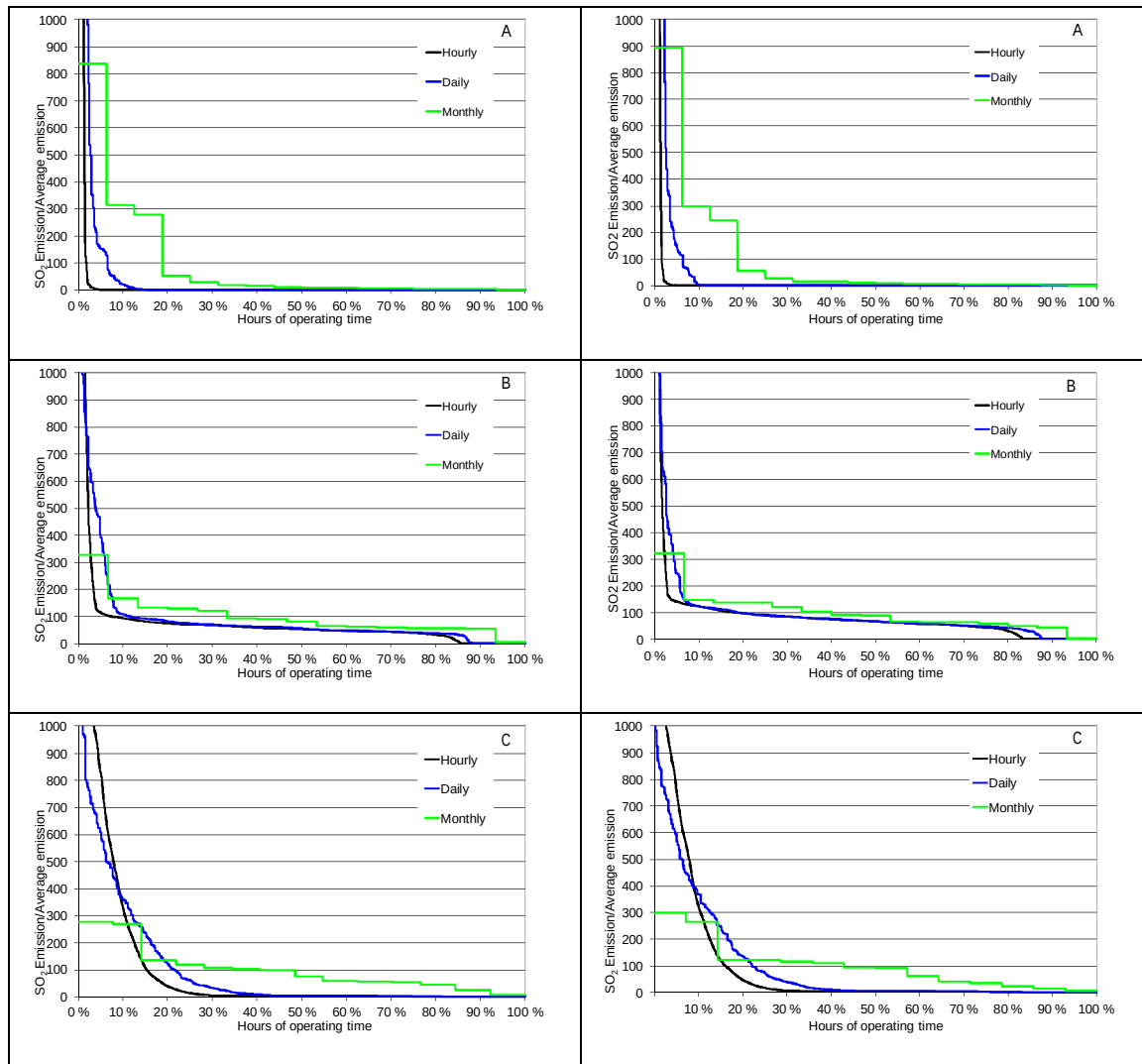


Figure 46. Recovery boiler SO₂-durability, concentration left flow right, curves.

There seems to be no difference between SO₂ emission distributions expressed as mass flow of emission or as concentration from recovery boiler stack. This is mainly because the boilers mostly operate around the MCR load.

If we look at emissions we note that they look alike. In practice boiler A has lowest SO₂ emission followed by the boiler B and then C. This can be seen in Table 4 where the durabilities follow the same respective trend. Low SO₂ is also signified by high standard deviation (SD).

We note, for example, that hourly SO₂ emissions exceeded the average emission about 2, 10 or 15 % of time respectively for boilers A, B and C. Daily averages exceeded the average emission by about 7, 10 and 25 % of time and in each case 3, 5 and 5 monthly averages exceeded the average emission. So the consequence of analyzing emission data with these different time scales is that depending on the used averaging time scale we

get a different answer to question; How often does the SO₂ emissions exceeded the yearly average emission. The larger time averaging results in smaller standard deviation. This means that if some value is used as e.g. not to be exceeded 5 % of time the resulting maximum average yearly emission depends on the averaging time scale.

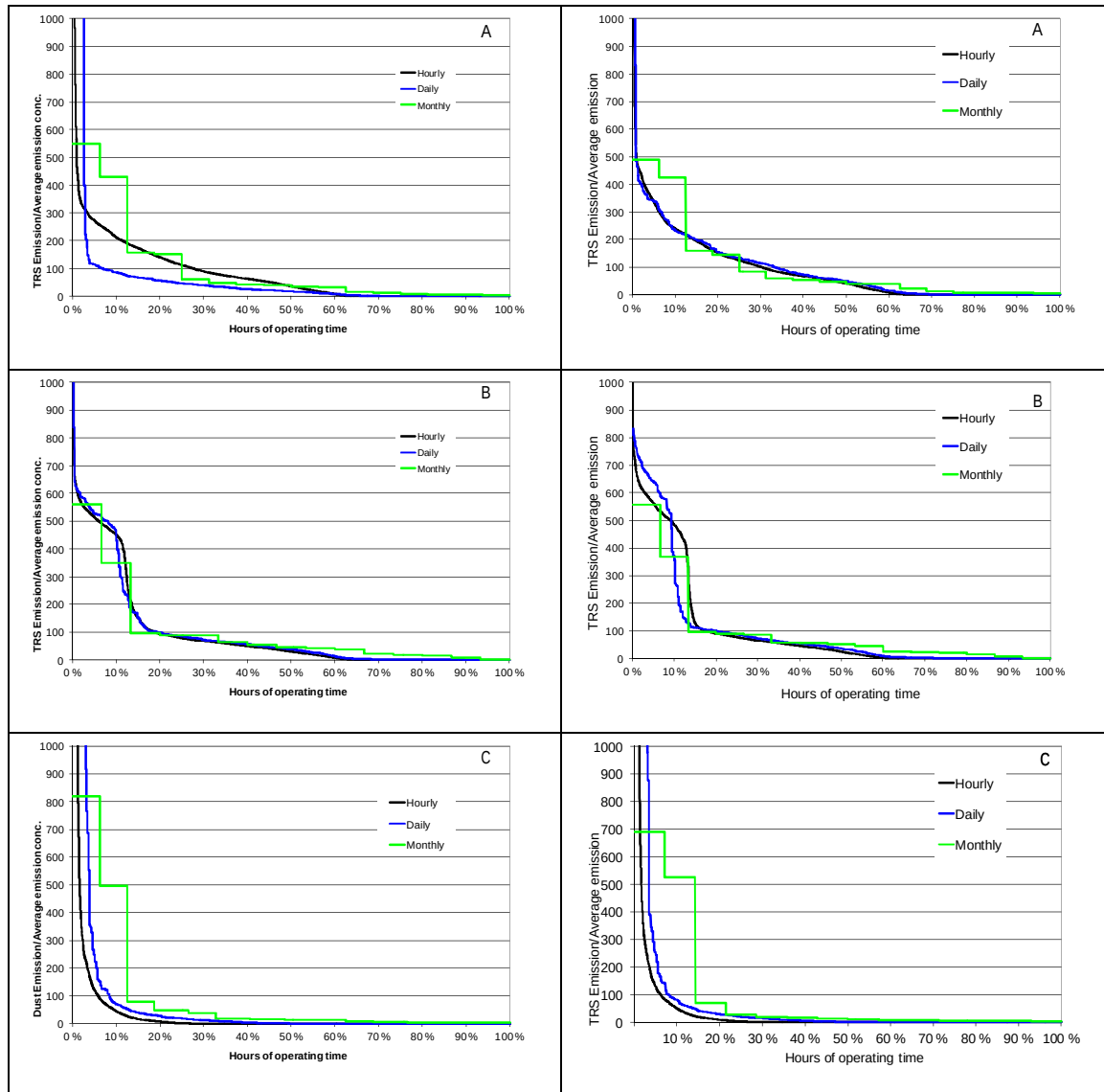


Figure 47. Recovery boiler TRS-durability, concentration left flow right, curves.

There is much more shape variation in the TRS emissions than in the SO₂ emissions. This was because in all cases the level of TRS emissions was very low and practically all the time at the limit of measuring accuracy.

If we look at the Standard deviations of TRS, Table 5, we note that TRS varies more than SO₂. Statistically the TRS is then signified by abrupt spikes followed by long periods of practically zero.

Table 5: Average and standard deviation of TRS data hourly/daily/monthly.

		A	B	C
Average		100 %	100 %	100 %
Hourly SD		434 %	255 %	980 %
Daily SD		494 %	192 %	457 %
Monthly SD		156 %	148 %	219 %
Hourly average		100 %	100 %	100 %
	99 %	622 %	637 %	2404 %
	95 %	276 %	519 %	128 %
	90 %	215 %	455 %	47 %
	80 %	142 %	96 %	8 %
	70 %	91 %	68 %	0 %
	60 %	63 %	51 %	0 %
Daily Average		100 %	100 %	100 %
	99 %	3918 %	627 %	3158 %
	95 %	115 %	532 %	267 %
	90 %	87 %	473 %	75 %
	80 %	56 %	99 %	28 %
	70 %	40 %	73 %	13 %
	60 %	26 %	57 %	5 %
Monthly Average		100 %	100 %	100 %
	99 %	549 %	561 %	820 %
	95 %	549 %	561 %	820 %
	90 %	430 %	350 %	496 %
	80 %	152 %	97 %	49 %
	70 %	60 %	89 %	38 %
	60 %	42 %	65 %	18 %

Allowable recovery boiler TRS emission is often unlike the other emissions regulated based on “time over limit”. Average TRS emission for all recovery boilers is very low, Table 5. The standard deviation of TRS is however very high. TRS is known to “peak every now and then”. If we look at the requirement “95 percent of the time below limit”, then the hourly data shows that average for boiler C almost fulfils this requirement. For boilers A and B the average is close to 80 percent of the time. If we look at the daily value, then the limit is from close to five times the average value.

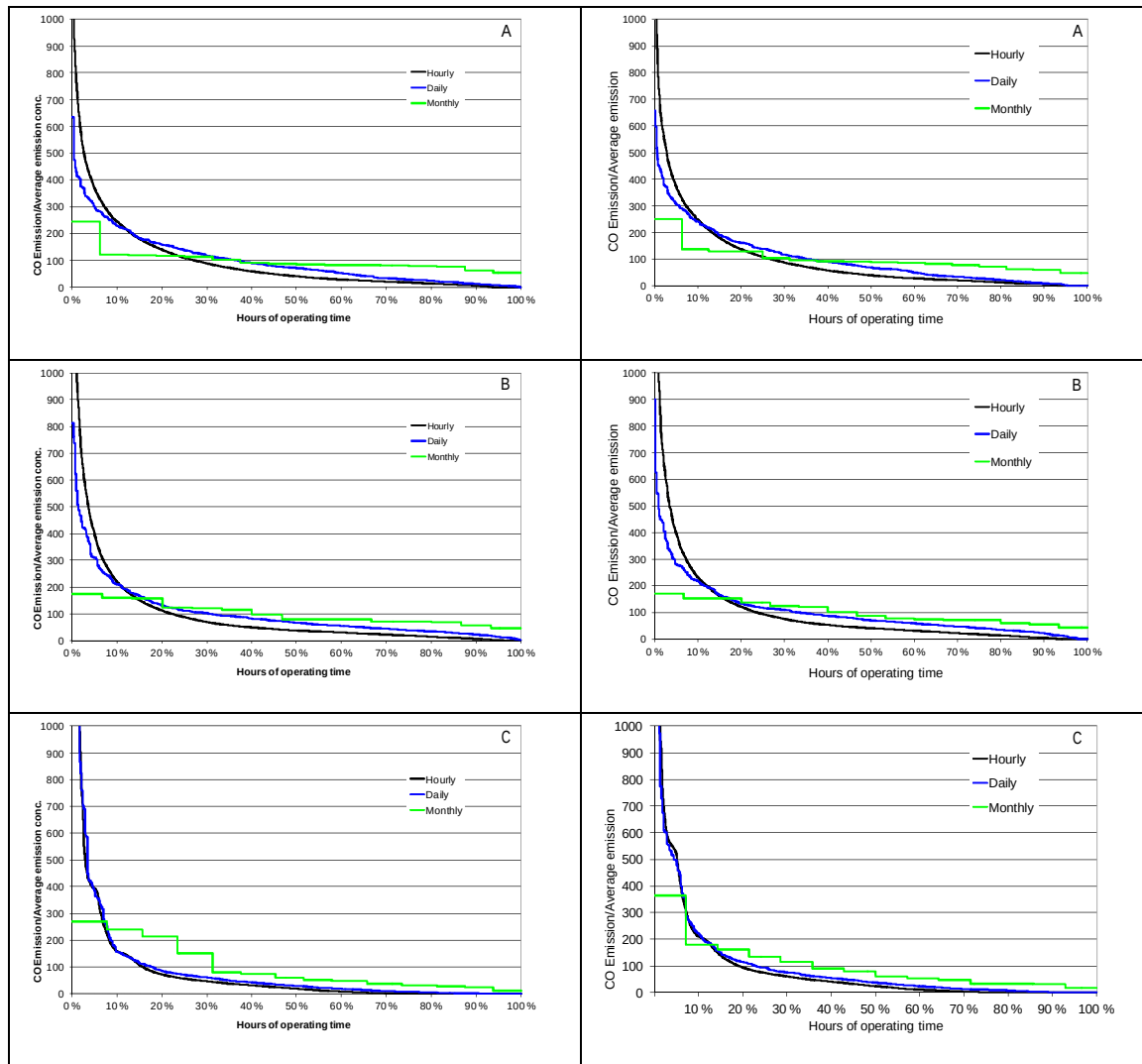


Figure 48. Recovery boiler CO-durability, concentration left flow right, curves.

The emission of CO has a shape like the TRS and SO₂ emissions. It is influenced by the excess air factor shown as O₂ in the flue gases. It can be seen that the difference between the hourly and daily data is rather small. The monthly data tends again to cut the maximum and flatten the peaks.

Table 6 shows standard deviations and durability distributions for carbon monoxide emission from the tree recovery boilers A, B and C. It can be seen that 95 percent of time means about 400 % for hourly data. The variability does not decrease much even if we look at daily or monthly variation. This is because CO is fairly high all the time and the swings tend to happen fairly regularly.

Table 6: Average and standard deviation of CO_x data hourly/daily/monthly.

		A	B	C
Average		100 %	100 %	100 %
Hourly SD		151 %	236 %	376 %
Daily SD		97 %	107 %	278 %
Monthly SD		42 %	38 %	86 %
Hourly average		100 %	100 %	100 %
	99 %	806 %	1165 %	2060 %
	95 %	376 %	411 %	396 %
	90 %	247 %	224 %	161 %
	80 %	142 %	113 %	74 %
	70 %	89 %	70 %	48 %
	60 %	60 %	50 %	33 %
Daily Average		100 %	100 %	100 %
	99 %	447 %	623 %	2008 %
	95 %	303 %	310 %	394 %
	90 %	231 %	211 %	158 %
	80 %	159 %	134 %	89 %
	70 %	120 %	102 %	62 %
	60 %	92 %	83 %	44 %
Monthlhy Average		100 %	100 %	100 %
	99 %	244 %	173 %	270 %
	95 %	244 %	173 %	270 %
	90 %	122 %	159 %	240 %
	80 %	116 %	158 %	215 %
	70 %	112 %	121 %	152 %
	60 %	90 %	114 %	75 %

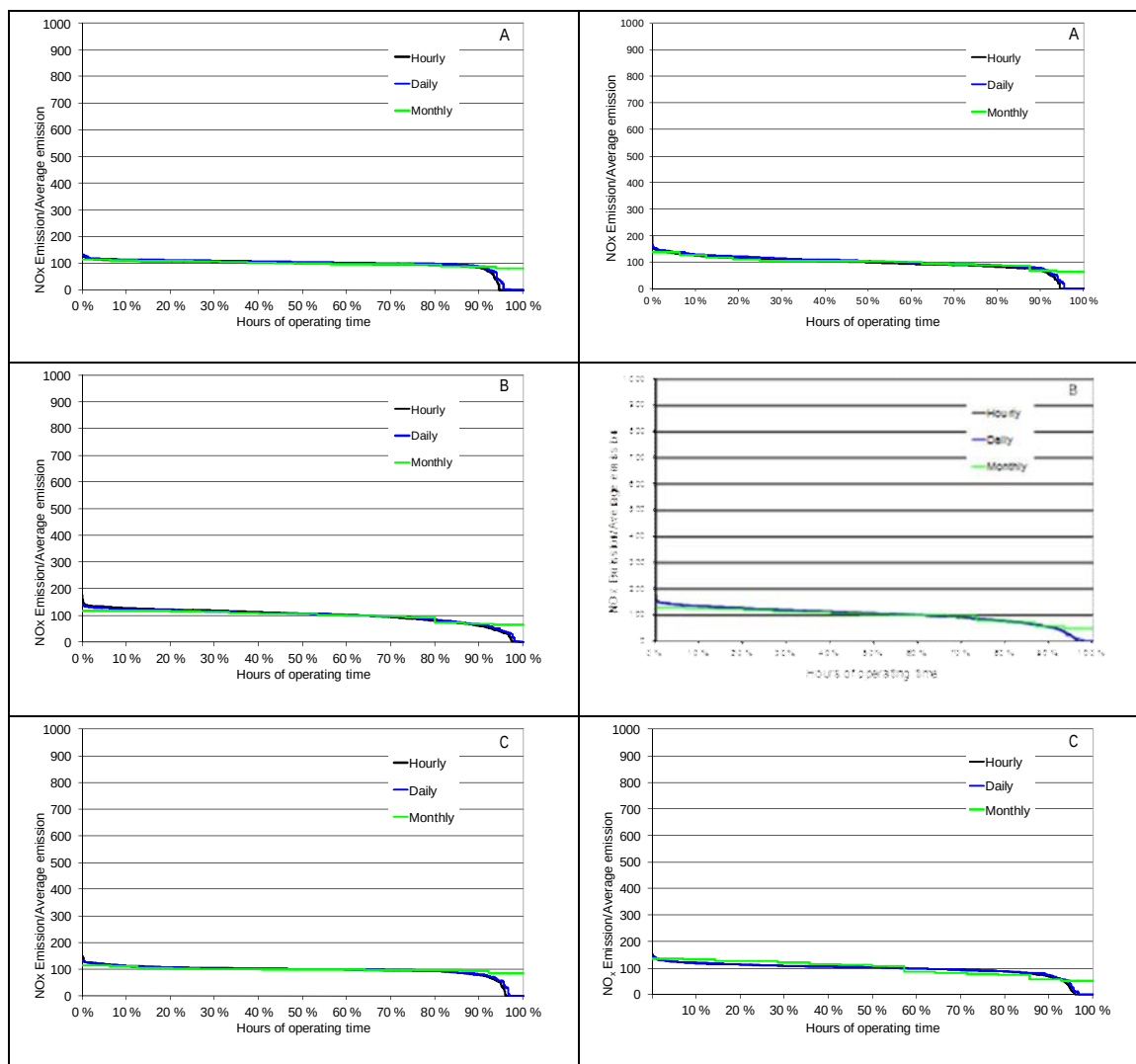


Figure 49. Recovery boiler NO_x-durability, concentration left flow right, curves.

The stability of NO_x emission is a model of how all the emissions are often thought to behave. The formation of NO_x in a recovery boiler is influenced mainly by the nitrogen content in the black liquor, excess O₂ during combustion and amount of additional nitrogen containing flows. We could guess that these variables were also behaving rather steadily as well as the way of how the boiler was run.

Table 7: Average and standard deviation of NO_x data hourly/daily/monthly.

		A	B	C
Average		100 %	100 %	100 %
Hourly SD		15 %	29 %	15 %
Daily SD		24 %	25 %	14 %
Monthly SD		9 %	17 %	7 %
Hourly average		100 %	100 %	100 %
	99 %	123 %	140 %	127 %
	95 %	114 %	132 %	120 %
	90 %	112 %	128 %	114 %
	80 %	108 %	123 %	107 %
	70 %	106 %	118 %	105 %
	60 %	104 %	113 %	103 %
Daily Average		100 %	100 %	100 %
	99 %	127 %	133 %	127 %
	95 %	117 %	128 %	121 %
	90 %	115 %	124 %	114 %
	80 %	112 %	119 %	107 %
	70 %	110 %	116 %	105 %
	60 %	108 %	111 %	103 %
Monthlhy Average		100 %	100 %	100 %
	99 %	115 %	118 %	114 %
	95 %	115 %	118 %	114 %
	90 %	111 %	118 %	112 %
	80 %	108 %	117 %	106 %
	70 %	108 %	112 %	101 %
	60 %	102 %	109 %	100 %

The emission durability curves as concentration and as flow look remarkably the same. This is based on the fact that most of the time the recovery boiler seems to operate around some mean target value, with variations. If we assume that emissions are independent of flow then the curves would be exactly alike. Looking at the emission data as classes arranged with load we can conclude that for practical purposes the gaseous emissions do not differ much in during typical operation.

It can also be concluded that limiting recovery boiler emissions by concentration at the stack leads to the same end result as limiting the recovery boiler emissions by mass flow of the same emission at the stack. Concentration variations, therefore, can be used to model the distribution of recovery boiler emissions when we are interested on the total mass flow of some emission.

7 Emission instabilities

Emission instabilities were studied with respect of various recovery boiler parameters.

7.1 Emissions by the load of the recovery boiler

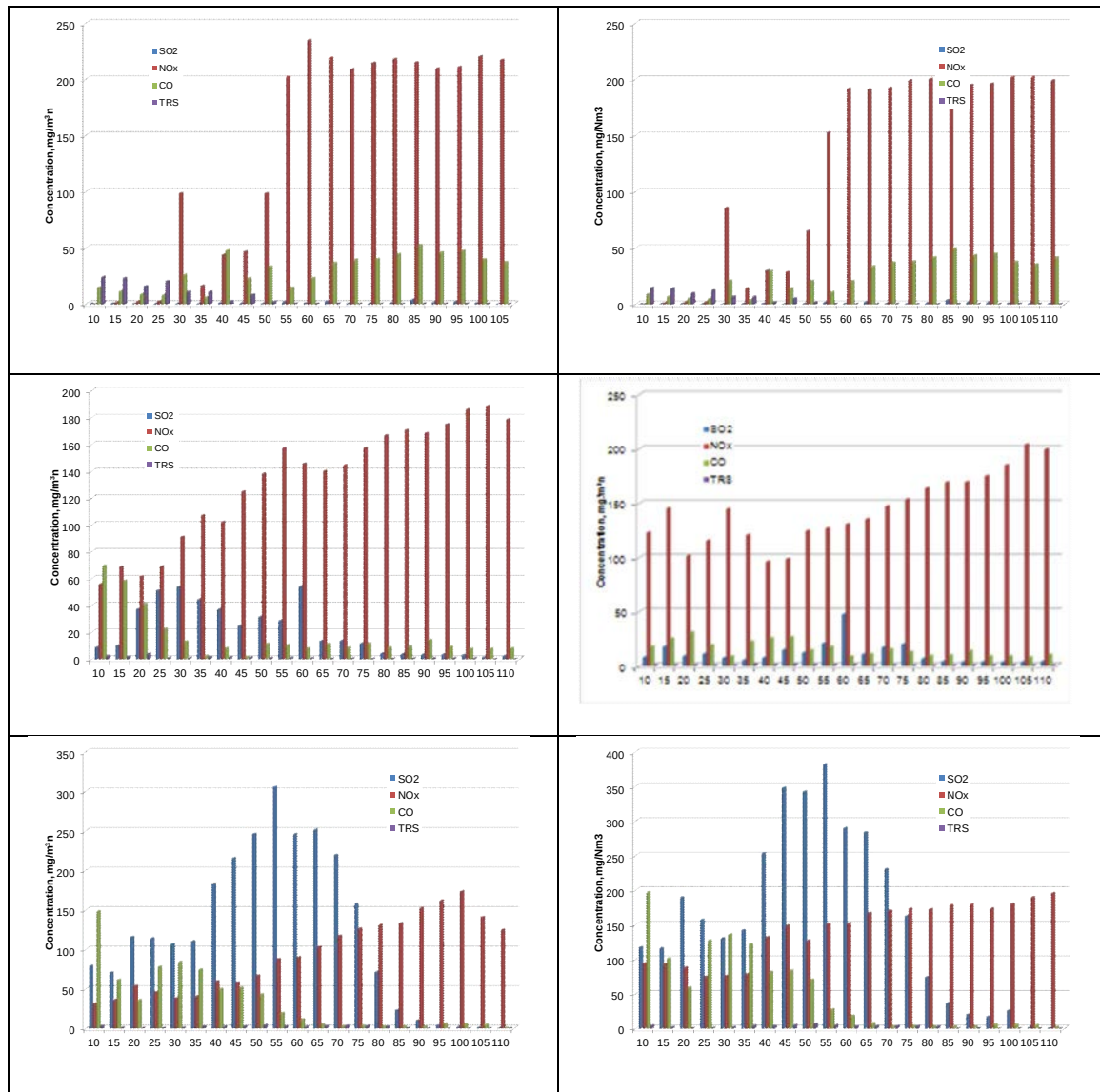


Figure 50. Data organized by recovery boiler load, top A, then B bottom C; left emissions at 3 % O₂, right emissions uncorrected.

The data of emissions normally are presented chronologically, though there are many other ways to study the emissions depending in what we are interested. Analyzing the emission from the recovery boiler we can find out that they are function of many

variables as temperature (in many different points of the combustion process), how is (air pattern) and how much air is supplied, composition of the black liquor, and others.

We can assume that MCR is how the RB should work at optimum load; this means that we can calculate how the emissions are according with the recovery boiler load. That is represented in the following figure where the emissions are ordered by the load, and the load is split 5% by 5%, Figure 50. This figure is not useful to evaluate the quantities of the emissions, but it is useful to see how they behave with the load, and to observe how emissions follow a trend.

Looking all the emission together, it is possible to realize that around 60 - 70 % there is a change in the behaviour of the emissions. It is also possible to appreciate how fairly steady the emissions NO_x are down to the 60 - 70 % range. NO_x seems to slightly increase with the load. TRS and SO₂ seem to be very low at full load in all the boilers. Looking at the boilers we notice that lowering the load increases TRS and SO₂ at same manner no matter what the final emission seems to be. CO is low and steady when the RB is run over 70% load.

7.2 Operation by the stack temperature of the recovery boiler

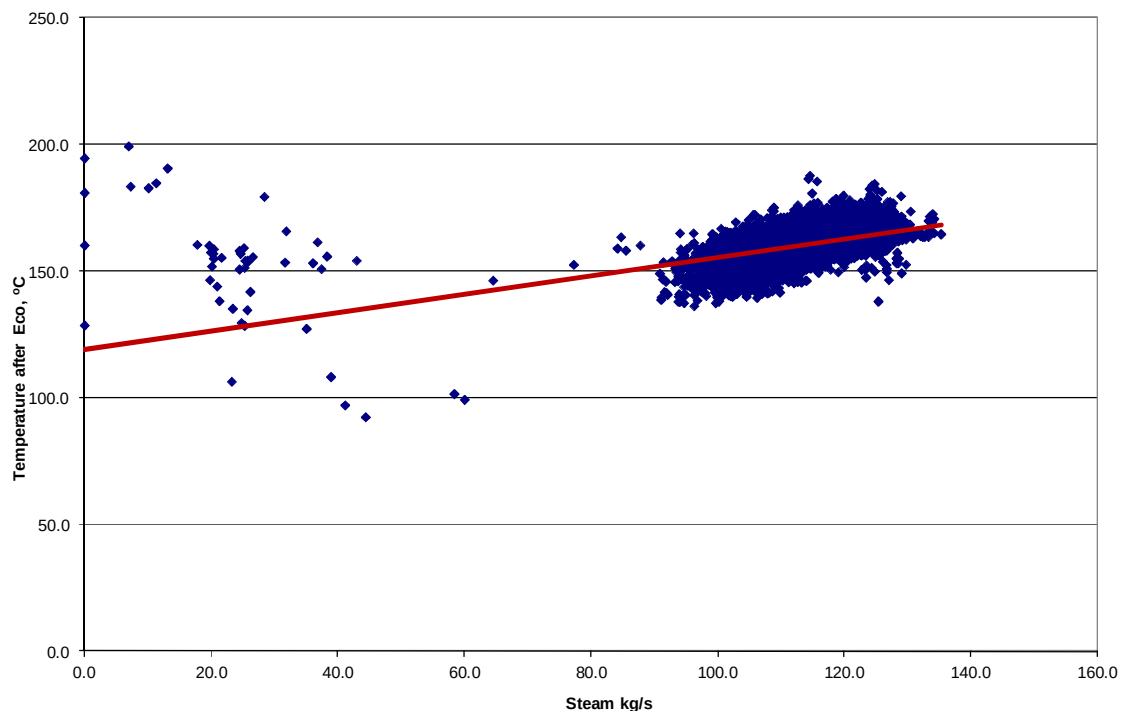


Figure 51. Stack flue gas temperature versus load in the recovery boiler C.

We have also studied how the load in a recovery boiler affects stack temperature. The temperature is a variable that is easy to measure and it can give us some information about how the recovery boiler is working. We can observe in the figure that when the recovery boiler is working over rate 60 % load, there is a correlation (in this case clearly lineal) between the load and the temperature, below this value it is difficult to find out correlation. This is because the air ratio (flue gas O_2) varies. We can observe that the range of temperature is large. There is a 30 °C of difference between the lowest temperature (~150 °C) and highest temperature (~180 °C) when the recovery boiler is working at 100% load. The temperature differences are caused by differing flue gas flows. High load means higher flue gas flow which is more difficult to cool down.

We reach the same conclusion again from this point of view. The recovery boiler follows some how a trend from the 60% of its load. In the case of stack temperature and load it was easy to suppose that they should have a lineal correlation.

7.3 Operation by the stack oxygen of the recovery boiler

The measured oxygen indicates us how close to the full oxidation the combustion has been done. The Figure 52 is showing us again two different regimes, one until 60% and other from 60% until over 100% of MCR. Between 0% and up to almost 60% the level of oxygen is the maximum measured, after 60 % the oxygen has a clear trend, but some of the measurements are out of this trend. It seems that the recovery boiler when is working at full load, the stack is emitting an average of 3% of oxygen.

Oxygen is typically regulated though CO. One lowers the oxygen content until CO starts to spike. It is possible to look the NOx as function of carbon monoxide, Figure 52. In all three boilers one sees a clear trend of lower NOx with higher CO. It should be noted that A has the highest CO, then B and boiler C runs the lowest carbon monoxide.

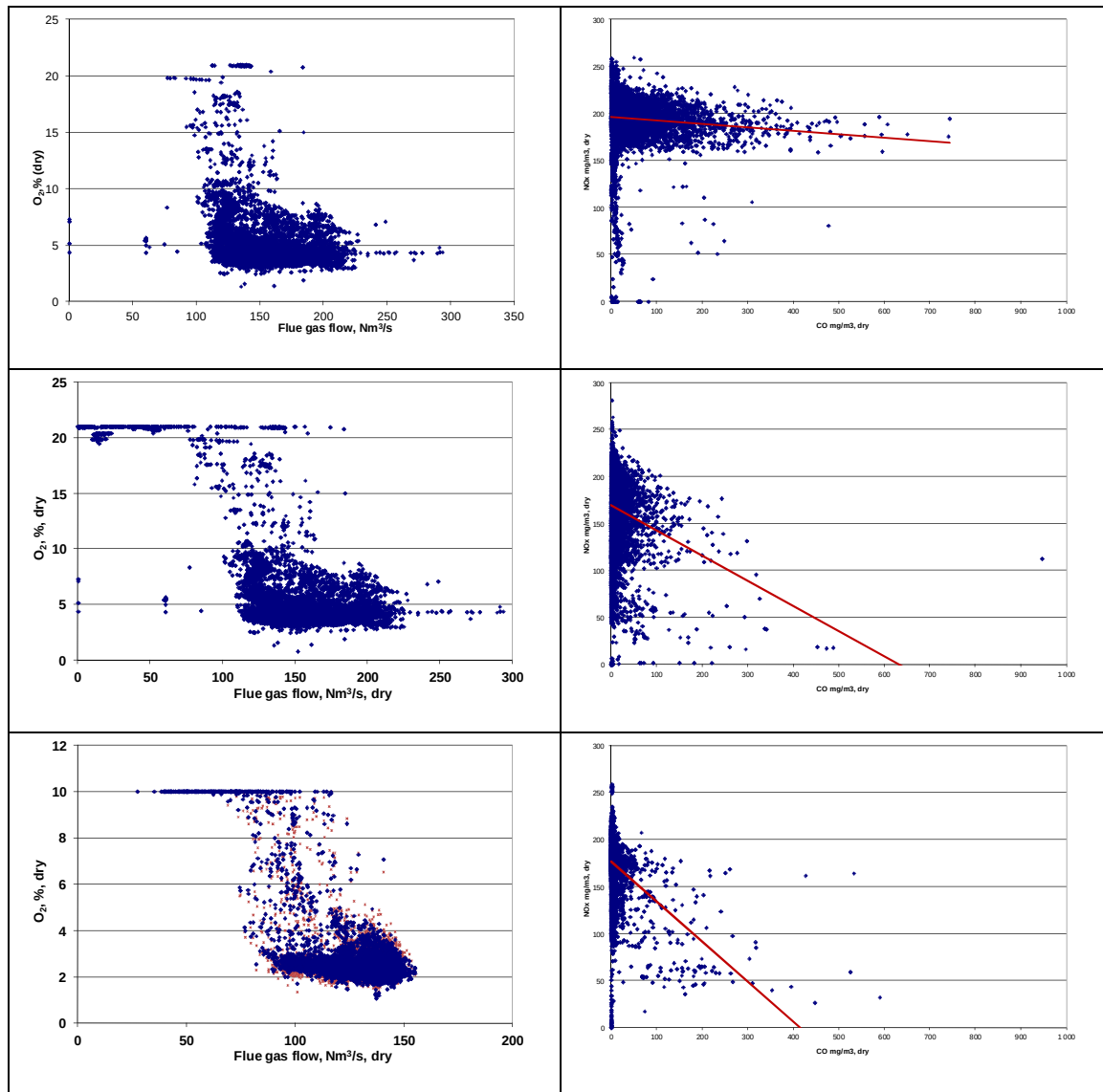


Figure 52. Left O_2 versus load in the recovery boiler, top A, then B bottom C. Right NO_x versus O_2 in the recovery boiler, top A, then B bottom C.

7.4 Instabilities in the behaviour of the emission

The idea is to find an explanation with the moments when the recovery boiler C is working below the 60% of the load. Actually, time that the recovery boiler is working with this load is considerable. This time is over the 7% of the all time, as we can see in the figure “time versus recovery boiler load” in the previous point of the paper. If we plot the load of the data we get the following graphic, Figure 53.

In the figure we can see that the recovery boiler has been running below 60 % MCR loads many times. The “low loads” have been organized into three groups. They are

distinguished by colour. The organisation is based on dividing load decreases into three groups. The first group is indicated with red circle, (circles one, three and five starting from the left). The drops of load in red circles are strong and last long. The second kind is indicated with green circle (circles two six and eight). The load decrease at these points is not to as low as at the red ones. The third group is indicated with purple (four and seven). The load drop in purple circles is quicker than at the red ones.

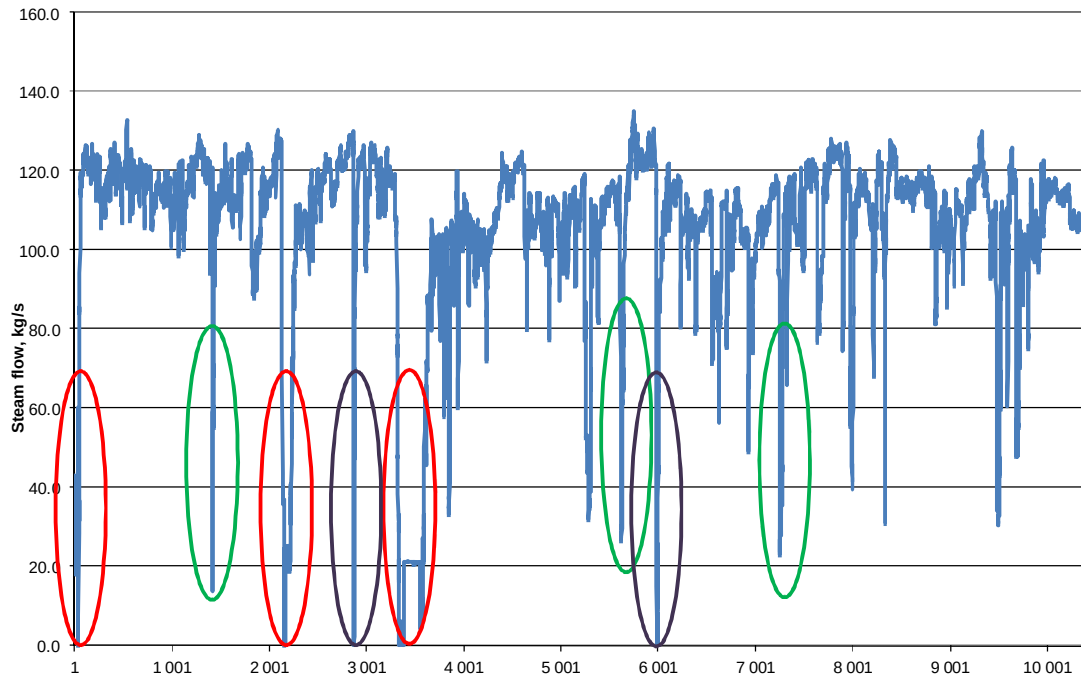


Figure 53. Steam flow versus hours.

It is not simple to make conclusions from these kinds of graphics, but analysis can give some hints to further research. So

Looking into the load change 1, Figure 54, we can see four different changes. They have been numbered as 1 2 3 and 4. The number 1 (around the second hour) starts with SO_2 increase, NO_x decrease, CO increase and TRS decrease. The number 2 (around thirteenth hour) is triggered by decrease of load; it means in this case, SO_2 decreases, NO_x decreases, CO decreases and TRS spikes. Before any comment on what happens at the point number 3, it is interesting to note that SO_2 presents a strong increase, NO_x also increases a bit, CO does not seem to follow any trend. Event number 3 is also triggered by a decrease of the liquor firing load; this is the strongest decrease in this first event. With the drop in load, we can see in there is a decrease of SO_2 , also in NO_x , but on the other hand CO and TRS increase. Particularly, the increase of CO is very strong. The event number 4 is the increase in load: It takes around ten hours to reach over 60%

MCR. The reactions of the emissions are; the SO₂ increases similarly with NO_x, and TRS. CO is reduced.

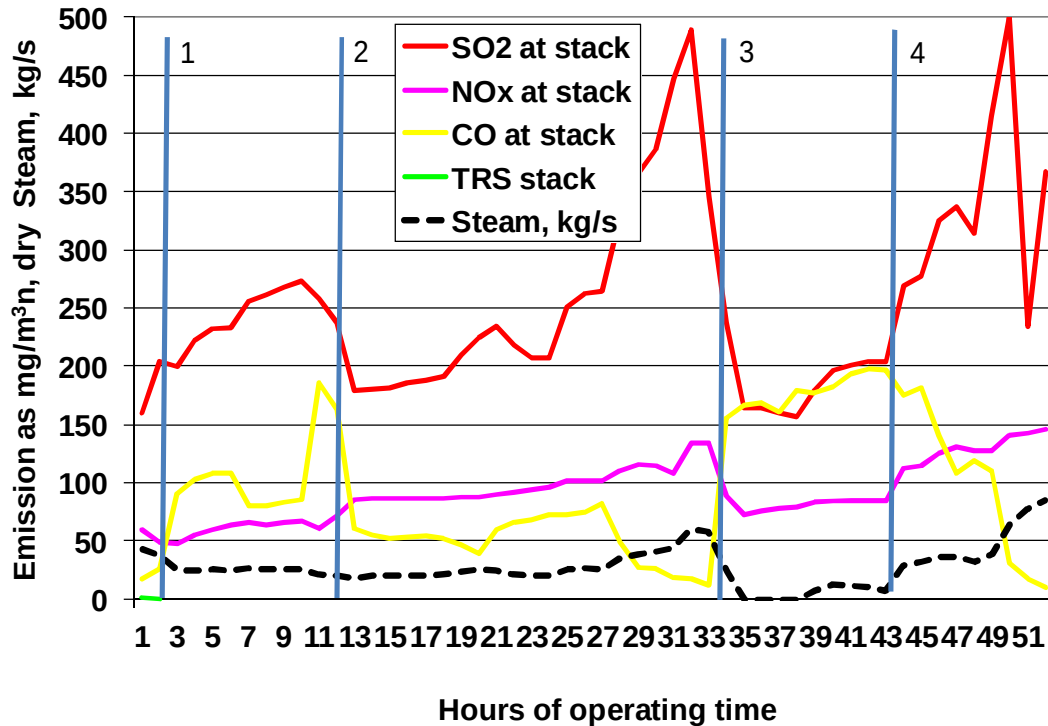


Figure 54. Load event number 1 (start of the boiler).

The start up after shut down is represented in the figure 55. Low load operation is quite long, with a total of 96 hours below 60 % MCR. Four events are commented.

The load is decreased quickly in eight hours from 100% to below 40% (event 1). We see an increase of SO₂, first decrease and then increase of NO_x and a very strong increase of CO with some TRS. Then at event number 2 the liquor firing is stopped. The emissions answer with a somewhat steady behaviour. We can observe that the O₂% was all the time over the maximum level that the device can record, or over 10% O₂. Looking at the event number 3, where the steam load keeps constant, but the gaseous emissions have a jump upwards and later start unstable downward trend with the exception of NO_x, that keeps flat. The change during event number four coincides with an increase of the load. The instability finishes with the load being constant. The emissions react with SO₂ spiking strongly and then decreasing, when the recovery boiler is reaching 70% of the load. NO_x also increases but at the end it keeps up. CO starts a strong descent until levels very low. TRS, as it has done during the whole shut down, maintains unsteady spiking.

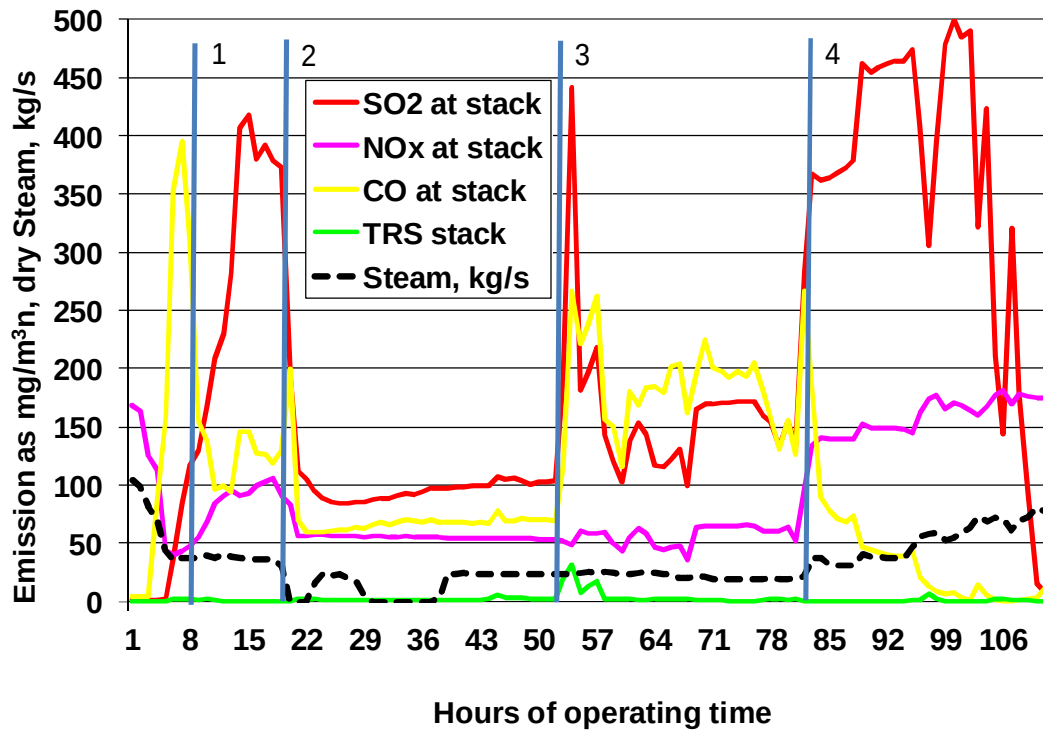


Figure 55. Load event number 3.

In the following tables the previous paragraphs are put as arrows. The arrows mean the trend of the emission during each event. The number in the load means the range where it is situated versus the MCR load of the recovery boiler C.

Table 8: Trends of emission and loads during load event number one.

	Line1	Line2	Line3	Line4
%load	50-100 ↓	0-50 ↓	0-50 ↓	0-50 ↑
SO ₂	↑	↓	↓	↑
NO _x	↓	↓	↓	↑
CO	↑	↓	↑↑	↓
TRS	↓	↑	↑	↓

The other load event three looks similar

Table 9: Trends of emission and load event number three.

	Line1	Line2	Line3	Line4
%load	50-100 ↓	0-50 ↓	0-50→	50-100 ↑
SO₂	↑	↓	↑	↑
NO_x	↓	↓	→	↑
CO	↓↓	↑↑	↑↑	↓
TRS	↓↓	↑↑	↑	↑↓

The conclusion is that the emissions exhibit large changes when there is a strong change of load. SO₂ is really sensible to load changes. The reason is the lower furnace temperature which affects to sodium volatilization when load changes happen. NO_x seems to be more insensible to these changes. NO_x seems to depend mainly on the amount of nitrogen put in to the furnace with the fuels. TRS is all the time low. CO exhibits large spikes.

8 Conclusions

Recovery boiler operation in a pulp mill is a complex process with several interrelated parameters and almost infinite variables. To better understand these phenomena, the present study gathered emission and operation data on more than 10 000 continuous hours. Recovery boiler average emissions can be expressed with different time scales. Hourly averages can be compiled to daily, monthly and yearly average emissions. The hourly average emission as mass flow (g/s) is the hourly average concentration multiplied with the hourly average flue gas flow. This emission flow data can similarly be expressed also as daily, monthly and yearly average.

The averages change only slightly if we organize the data by hour, day or month. This is due to the fact that there are hours in the year when no reliable emission measurement exist. It was noted that the larger the averaging time period the smaller the variation for every emission. The maximum emission is reduced strongly for the monthly averages. There seems to be no difference between emission duration distributions expressed as mass flow of emission or as concentration from recovery boiler stack. It can be concluded that during at least most of the recovery boiler operating time the flue gas flow is independent from the emission concentration.

It can also be concluded that limiting recovery boiler emissions by concentration at the stack leads closely to the same end result than limiting the recovery boiler emissions by mass flow of the same emission at the stack. One can also conclude that concentration variations can be used to model the distribution of recovery boiler emissions when one is interested in the total mass flow of some emission. It should be noted that emissions are strongly related the load of the recovery boiler. It seems that for this boiler the emissions are rather stable from the 60 to 70 percent load.

Of special interest is the start-up and the shut-down of the recovery boilers. To understand the effect of these on boiler emission, more data is required. Also it is beneficial to make a comparative study of the recovery boiler with other boiler types, to obtain a better understanding of how the emissions from boilers in general behave.

9 Acknowledgements

We especially want to extend our gratitude to the mill personnel who helped to gather this data.

Special acknowledgement is due to the Suomen Soodakattilayhdystys r.y. which in addition to financially assisting this work did comment this work.

References

- Adams, Terry N., Frederick, Wm. James, Grace, Thomas M., Hupa, Mikko, Iisa, Kristiina, Jones, Andrew K., Tran, Honghi, (1997), "Kraft recovery boilers." AF&PA, TAPPI PRESS, Atlanta, 381 p. ISBN 0-9625985-9-3.
- Almeida, Gustavo Matheus de, Cardoso, Marcelo, Oliveira, Éder Domingos de, Costa, Andréa Oliveira Souza da and Park, Song Won, (2000), "Estudo da influência das variáveis operacionais da caldeira de recuperação sobre a geração de vapor utilizando redes neurais artificiais." (Investigating the influence of operational variables of a recovery boiler on steam generation using artificial neural networks) In Portuguese, ABTCP, 35th Annual Pulp and Paper Congress and Exposition, 14 a 17 de Outubro 2002, São Paulo, Brasil, 7 p.
- Brink, Anders, Engblom, Markus and Hupa, Mikko, (2009), Nitrogen Oxide Emission Formation in a Black Liquor Boiler. Tappi Journal, Vol. 7, No. 11, November 2008, pp 28 - 32.
- Bruce, D. and Van der Vooren, T., (2003), "Trends in air emission limits for world class mill." Pulp & Paper Canada, Vol. 104, No. 7, July 2003, pp. 51
- Costa, A. O. S., Biscaia, Jr. E. C. and Lima, E. L., (2004), "Mathematical description of the kraft recovery boiler furnace." Computers & Chemical Engineering, Vol. 28, No. 5, May 2004, pp. 633 – 641.
- European Commission, Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), (2001), "Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry." European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau, December 2001, 509 p.
- Hupa, Mikko, (2004), "Research highlights in recovery boiler chemistry." 40th Anniversary International Recovery Boiler Conference, Finnish Recovery Boiler Committee, Haikko Manor, Porvoo, May 12-14, 2004, pp. 125 – 132.
- Salmenoja, Keijo, (2009), "NOxEmissions From Kraft Pulp Mills." Finnish Swedish Flame Days 2009, Naantali SPA Hotel, Naantali, Finland, January 28-29, 2009, 17 p.
- Tikka, Matti, (2008), "UPM Kymen uusi talteenottolinja." (UPM Kymi new recovery line) In Finnish, Soodakattilapäivä 29 October 2008 Finnish Recovery Boiler Committee.
- Vakkilainen, Esa, (2000), "Recovery boiler." Chapter 13 in Chemical Pulping, Book 6, series editors Johan Gullichsen and Carl-Johan Fogelholm, Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI. ISBN 952-5216-06-3.
- Wallén Jonas, Ruohola Tuomo and Aikio Anne, (2004), "Sulfur dioxide emission dependency on kraft recovery boiler operation parameters." Proceedings of 2004

International Chemical Recovery Conference, June 6-10 2004, Charleston, South Carolina, USA, pp. 483-490.

Vakkilainen, Esa K., (2005), "Kraft recovery boilers – Principles and practice." Suomen Soodakattilayhdistys r.y., Valopaino Oy, Helsinki, Finland, 246 p. ISBN 952-91-8603-7.

Appendix I Boiler A, Data by concentration and by flow

Variation, concentration mg/m³n, dry

	SO ₂	NOx	CO	TRS
Average	1	195	38	0
Hrly SD	11	28	57	1
Daily SD	8	45	36	3
Mthly SD	2	17	15	1

Variation, concentration from average 100%

	SO ₂	NOx	CO	TRS
Average	100 %	100 %	100 %	100 %
Hrly SD	1124%	15 %	151 %	434 %
Daily SD	720 %	24 %	97 %	494 %
MthlySD	212 %	9 %	42 %	156 %

Time below average concentration, hourly

	SO ₂	NOx	CO	TRS
Average	100 %	100 %	100 %	100 %
99 %	3446%	123 %	806 %	622 %
95 %	2 %	114 %	376 %	276 %
90 %	0 %	112 %	247 %	215 %
80 %	0 %	108 %	142 %	142 %
70 %	0 %	106 %	89 %	91 %
60 %	0 %	104 %	60 %	63 %

Time below average concentration, daily

	SO ₂	NOx	CO	TRS
Average	100 %	100 %	100 %	100 %
99 %	4649%	127 %	447 %	3918%
95 %	155 %	117 %	303 %	115 %
90 %	22 %	115 %	231 %	87 %
80 %	0 %	112 %	159 %	56 %
70 %	0 %	110 %	120 %	40 %
60 %	0 %	108 %	92 %	26 %

Time below average concentration, monthly

	SO ₂	NOx	CO	TRS
Average	100 %	100 %	100 %	100 %
99 %	835 %	115 %	244 %	549 %
95 %	835 %	115 %	244 %	549 %
90 %	315 %	111 %	122 %	430 %
80 %	53 %	108 %	116 %	152 %
70 %	28 %	108 %	112 %	60 %
60 %	17 %	102 %	90 %	42 %

Variation, flow g/s

	SO ₂	NOx	CO	TRS
Average	4	15	0	0
Hrly SD	10	7	1	1
Daily SD	8	6	1	0
Mthly SD	3	4	0	0

Variation, flow from average 100%

	SO ₂	NOx	CO	TRS
Average	100 %	100 %	100 %	100 %
Hrly SD	257 %	44 %	274 %	1005%
Daily SD	202 %	42 %	176 %	455 %
Mthly SD	84 %	27 %	88 %	210 %

Time below average flow, hourly

	SO ₂	NOx	CO	TRS
Average	100 %	100 %	100 %	100 %
99 %	1245%	160 %	1354%	2372%
95 %	825 %	152 %	548 %	143 %
90 %	347 %	147 %	221 %	55 %
80 %	53 %	139 %	100 %	10 %
70 %	7 %	134 %	63 %	0 %
60 %	6 %	125 %	43 %	0 %

Time below average flow, daily

	SO ₂	NOx	CO	TRS
Average	100 %	100 %	100 %	100 %
99 %	995 %	158 %	1116%	3089%
95 %	575 %	150 %	488 %	282 %
90 %	355 %	146 %	243 %	81 %
80 %	141 %	138 %	129 %	30 %
70 %	45 %	133 %	87 %	14 %
60 %	10 %	125 %	63 %	5 %

Time below average flow, monthly

	SO ₂	NOx	CO	TRS
Average	100 %	100 %	100 %	100 %
99 %	299 %	134 %	364 %	688 %
95 %	299 %	134 %	364 %	688 %
90 %	264 %	132 %	180 %	525 %
80 %	123 %	126 %	160 %	70 %
70 %	116 %	120 %	115 %	18 %
60 %	110 %	115 %	90 %	16 %

Appendix II Boiler B, Data by concentration and by flow

Variation, concentration mg/m³n, dry

	SO ₂	NOx	CO	TRS
Average	6	160	10	0
Hrly SD	24	46	25	1
Daily SD	15	41	11	1
Mthly SD	5	28	4	1

Variation, concentration from average 100%

	SO ₂	NOx	CO	TRS
Average	100 %	100 %	100 %	100 %
Hrly SD	392 %	29 %	236 %	255 %
Daily SD	242 %	25 %	107 %	192 %
Mthly SD	72 %	17 %	38 %	148 %

Time below average concentration, hourly

	SO ₂	NOx	CO	TRS
Average	100 %	100 %	100 %	100 %
99 %	2174%	140 %	1165%	637 %
95 %	116 %	132 %	411 %	519 %
90 %	94 %	128 %	224 %	455 %
80 %	75 %	123 %	113 %	96 %
70 %	67 %	118 %	70 %	68 %
60 %	59 %	113 %	50 %	51 %

Time below average concentration, daily

	SO ₂	NOx	CO	TRS
Average	100 %	100 %	100 %	100 %
99 %	1499%	133 %	623 %	627 %
95 %	468 %	128 %	310 %	532 %
90 %	109 %	124 %	211 %	473 %
80 %	83 %	119 %	134 %	99 %
70 %	70 %	116 %	102 %	73 %
60 %	62 %	111 %	83 %	57 %

Time below average concentration, monthly

	SO ₂	NOx	CO	TRS
Average	100 %	100 %	100 %	100 %
99 %	326 %	118 %	173 %	561 %
95 %	326 %	118 %	173 %	561 %
90 %	166 %	118 %	159 %	350 %
80 %	133 %	117 %	158 %	97 %
70 %	120 %	112 %	121 %	89 %
60 %	93 %	109 %	114 %	65 %

Variation, flow g/s

	SO ₂	NOx	CO	TRS
Average	4	15	0	0
Hrly SD	10	7	1	1
Daily SD	8	6	1	0
Mthly SD	3	4	0	0

Variation, flow from average 100%

	SO ₂	NOx	CO	TRS
Average	100 %	100 %	100 %	100 %
Hrly SD	257 %	44 %	274 %	1005%
Daily SD	202 %	42 %	176 %	455 %
Mthly SD	84 %	27 %	88 %	210 %

Time below average flow, hourly

	SO ₂	NOx	CO	TRS
Average	100 %	100 %	100 %	100 %
99 %	1245%	160 %	1354%	2372%
95 %	825 %	152 %	548 %	143 %
90 %	347 %	147 %	221 %	55 %
80 %	53 %	139 %	100 %	10 %
70 %	7 %	134 %	63 %	0 %
60 %	6 %	125 %	43 %	0 %

Time below average flow, daily

	SO ₂	NOx	CO	TRS
Average	100 %	100 %	100 %	100 %
99 %	995 %	158 %	1116%	3089%
95 %	575 %	150 %	488 %	282 %
90 %	355 %	146 %	243 %	81 %
80 %	141 %	138 %	129 %	30 %
70 %	45 %	133 %	87 %	14 %
60 %	10 %	125 %	63 %	5 %

Time below average flow, monthly

	SO ₂	NOx	CO	TRS
Average	100 %	100 %	100 %	100 %
99 %	299 %	134 %	364 %	688 %
95 %	299 %	134 %	364 %	688 %
90 %	264 %	132 %	180 %	525 %
80 %	123 %	126 %	160 %	70 %
70 %	116 %	120 %	115 %	18 %
60 %	110 %	115 %	90 %	16 %

Appendix III Boiler C, Data by concentration and by flow

Variation, concentration mg/m³n, dry

	SO ₂	NOx	CO	TRS	Dust
Average	45	174	6	1	166
Hrly SD	116	25	22	8	114
Daily SD	94	24	18	4	103
Mthly SD	35	12	6	1	105

Variation, concentration from average 100%

	SO ₂	NOx	CO	TRS	Dust
Average	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
Hrly SD	256 %	15 %	376 %	980 %	69 %
Daily SD	207 %	14 %	278 %	457 %	68 %
Mthly SD	78 %	7 %	86 %	219 %	65 %

Time below average concentration, hourly

	SO ₂	NOx	CO	TRS	Dust
Average	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
99 %	1109%	127 %	2060%	2404%	297 %
95 %	846 %	120 %	396 %	128 %	252 %
90 %	343 %	114 %	161 %	47 %	220 %
80 %	40 %	107 %	74 %	8 %	130 %
70 %	5 %	105 %	48 %	0 %	109 %
60 %	4 %	103 %	33 %	0 %	98 %

Time below average concentration, daily

	SO ₂	NOx	CO	TRS	Dust
Average	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
99 %	1025%	127 %	2008%	3158%	284 %
95 %	624 %	121 %	394 %	267 %	265 %
90 %	364 %	114 %	158 %	75 %	225 %
80 %	126 %	107 %	89 %	28 %	126 %
70 %	33 %	105 %	62 %	13 %	117 %
60 %	8 %	103 %	44 %	5 %	105 %

Time below average concentration, monthly

	SO ₂	NOx	CO	TRS	Dust
Average	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
99 %	276 %	114 %	270 %	820 %	254 %
95 %	276 %	114 %	270 %	820 %	254 %
90 %	268 %	112 %	240 %	496 %	176 %
80 %	134 %	106 %	215 %	49 %	166 %
70 %	106 %	101 %	152 %	38 %	114 %
60 %	102 %	100 %	75 %	18 %	105 %

Variation, flow g/s

	SO ₂	NOx	CO	TRS	Dust
Average	4	15	0	0	17
Hrly SD	10	7	1	1	12
Daily SD	8	6	1	0	12
Mthly SD	3	4	0	0	9

Variation, flow from average 100%

	SO ₂	NOx	CO	TRS	Dust
Average	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
Hrly SD	257 %	44 %	274 %	1005%	71 %
Daily SD	202 %	42 %	176 %	455 %	70 %
Mthly SD	84 %	27 %	88 %	210 %	53 %

Time below average flow, hourly

	SO ₂	NOx	CO	TRS	Dust
Average	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
99 %	1245%	160 %	1354%	2372%	299 %
95 %	825 %	152 %	548 %	143 %	261 %
90 %	347 %	147 %	221 %	55 %	231 %
80 %	53 %	139 %	100 %	10 %	137 %
70 %	7 %	134 %	63 %	0 %	120 %
60 %	6 %	125 %	43 %	0 %	101 %

Time below average flow, daily

	SO ₂	NOx	CO	TRS	Dust
Average	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
99 %	995 %	158 %	1116%	3089%	295 %
95 %	575 %	150 %	488 %	282 %	260 %
90 %	355 %	146 %	243 %	81 %	233 %
80 %	141 %	138 %	129 %	30 %	137 %
70 %	45 %	133 %	87 %	14 %	119 %
60 %	10 %	125 %	63 %	5 %	100 %

Time below average flow, monthly

	SO ₂	NOx	CO	TRS	Dust
Average	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
99 %	299 %	134 %	364 %	688 %	193 %
95 %	299 %	134 %	364 %	688 %	193 %
90 %	264 %	132 %	180 %	525 %	181 %
80 %	123 %	126 %	160 %	70 %	169 %
70 %	116 %	120 %	115 %	18 %	126 %
60 %	110 %	115 %	90 %	16 %	113 %

LIITE II

**Itä-Suomen Yliopisto
POPE
kokouspöytäkirja
27.9.2011**

Polttoperaisten päästöjen ja nanohiukkasten haitallisuuden määrittäminen uudella Tutkimusmenetelmällä, POPE

JOHTORYHMÄN 2. KOKOUS

Aika Tiistai 27.9.2011, klo 9:30 – 12:00

Paikka Itä-Suomen yliopisto, Kuopion kampus, Melania, huone 118, 1 krs

Läsnä Hirvonen Maija-Riitta, UEF/Ymp.
Jokiniemi Jorma, UEF/Ymp.
Kohlmann Jens, Pöyry Finland Oy (Soodakattilayhdistys ry)
Lehtinen Kari, FMI ja UEF/Fys.
Timonen Juha, Tulikivi Oyj
Jalava Pasi, UEF/Ymp.
Leskinen Ari, FMI
Kuuspalo Kari, UEF/Ymp.

1. Kokouksen avaus

Hankkeen vastuullinen johtaja Jorma Jokiniemi avasi kokouksen.

2. Puheenjohtajan ja sihteerin valinta

Puheenjohtajaksi valittiin Jorma Jokiniemi ja sihteeriksi Kari Kuuspalo.

3. Asialistan hyväksyminen

Todettiin asialistalta puuttuvan edellisen kokouksen pöytäkirjan hyväksyminen. Lisättiin asialistaan kohdaksi 4 edellisen johtoryhmän kokouksen pöytäkirjan hyväksyminen.

4. Edellisen kokouksen pöytäkirjan hyväksyminen

Johtoryhmän edellisen kokouksen 7.2.2011 pöytäkirjat liitteineen toimitettiin sähköpostitse johtoryhmän jäsenille 11.2.2011. Mahdolliset muutokset ja huomautukset pyydettiin toimittamaan 18.2.2011 mennessä. Huomautuksia tai muutoksia ei tullut. Hyväksyttiin edellisen kokouksen pöytäkirja.

5. Tutkimussopimuksen tilanne

Tutkimusyhteistyösopimuksen luonnos lähetettiin 28.8.2011 kommentoitavaksi sopimuksen osapuolille. Määräaikaan 12.9.2011 mennessä kommentteja tai muutoksia ei tullut.

pyyntöjä sopimukseen ei saapunut. Sopimus toimitetaan esitetyssä muodossa asianosaisille allekirjoitusta varten.

6. Projektin tilannekatsaus: UEF Fine, IL Kuopio, UEF Inhalaatiotoksikologia

Jokiniemi esitteli hanketta yleisellä tasolla jonka jälkeen Kuuspallo, Leskinen ja Jalava kertoivat hankkeen etenemisestä ja tilanteesta.

Ari Leskinen esitti lyhyesti Euroopan Aerosoli Konferenssissa (EAC 2011) Manchesterissä syyskuussa pitämänsä hankkeeseen liittyvän suullisen esitelmän. Abstrakti on pöytäkirjan liitteenä (liite 1).

Ari Leskinen hankkeeseen liittyvä poster-esitys EAC 2011 kokouksen satelliittikokouksesta Manchesteristä päätettiin liittää pöytäkirjaan nähtäväksi (liite 2).

Todettiin hankkeen edistyneen aikataulussa ilman merkittäviä ongelmia.

7. Muut esille tulevat asiat

Keskusteltiin projektisuunnitelmaan kuuluvista mittauksista ja näytteenottokampanjoista. Jens Kohlmann esitti että yhdeltä soodakattilalta tapahtuvan näytteenoton sijaan voitaisiin tehdä kaksi testiä. Toinen testattavista soodakattilalaitoksista olisi uudenikäinen ja toinen vanha. Todettiin mittauksien vaativan valmistelemaa käyntiä paikanpäällä jolloin suoritettaisiin testikeräys hiukkasten saannon selvittämiseksi. Varsinainen näytteenkeräys toteutettaisiin toisella käynnillä. Jens Kohlmann lupautui selvittämään soodakattilalaitokset joista näyte kerättäisiin. Kohlmann myös kertoi soodakattilayhdistyksen korvaavan projektille lisämittauksesta aiheutuvat kulut. Panospolttomittauksiin Juha Timonen lupasi Tulikivi Oy:n toimittavan takan mittauksia varten.

8. Seuraava kokous

Johtoryhmän seuraavan kokouksen pitämiseksi esitettiin seuraavia päiviä: 20, 21, ja 22.3.2012. Lopullinen päivä valitaan Doodle kyselyn avulla. Päätettiin pitää kokous iltapäivällä osallistumisen helpottamiseksi kauempaa saapuville.

9. Kokouksen päättäminen

Puheenjohtaja päätti kokouksen kello 12.

Pöytäkirjan vakuudeksi

Professori Jorma Jokiniemi, puheenjohtaja
Itä-Suomen yliopisto

Kari Kuuspallo, sihteeri
Itä-Suomen yliopisto

Itä-Suomen yliopisto
Ympäristötieteen laitos

Pienhiukkas- ja aerosoliteknikan laboratorio

Melania 4. krs, PL 1627
FI-70211 Kuopio

Technopolis, PL 1627
FIN-70211 Kuopio

Puhelin +358 (0) 207 872 211
Telefax +358 (0) 17 163 098

Jakelu:

Johtoryhmä

Hatunen Tarmo	MW Biopower Oy
Hirvonen Maija-Riitta	Itä-Suomen yliopisto
Jokiniemi Jorma	Itä-Suomen yliopisto
Kinnunen Toni	Ecocat Oy
Kohlmann Jens	Pöyry Finland Oy (Soodakattilayhdistys ry:n edustaja)
Kouki Juha	Pohjolan Voima (Energiateollisuus ry:n edustaja)
Lehtinen Kari	Ilmatieteen laitos
Pikku-Pyhältö Raija	Tekes
Timonen Juha	Tulikivi Oyj
Veijonen Timo-Pekka	Stora Enso Oyj (Soodakattilayhdistys ry:n edustaja)

Projektiryhmän jäsenet

Happo Mikko	Itä-Suomen yliopisto
Jalava Pasi	Itä-Suomen yliopisto
Kuuspalo Kari	Itä-Suomen yliopisto
Leskinen Ari	Ilmatieteen laitos
Sippula Olli	Itä-Suomen yliopisto
Tapanainen Maija	Itä-Suomen yliopisto
Tissari Jarkko	Itä-Suomen yliopisto

Muut hankkeeseen osallistuvat tahot

Nuutinen Janne	Symo Oy
Venäläinen Juha	Savon Voima Oyj



ILMATIETEEN LAITOS

Projektisuunnitelma
(päivitetty 7.2.2011)

Polttoperäisten päästöjen ja nanohiukkasten haitallisuuden määrittäminen uudella tutkimusmenetelmällä (POPE)

Rinnakkaishanke

Osallistuvat tutkimustahot ja projektin vastuuhenkilöt

Jorma Jokiniemi, professori

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

Maija-Riitta Hirvonen, professori

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

Kari Lehtinen, professori

Ilmatieteen laitos (IL), Kuopion yksikkö

Osallistuvat yritystahot

Ecocat Oy, Vihtavuori

Energiateollisuus ry

Suomen Soodakattilayhdistys ry

Tulikivi Oyj, Juuka

MW Biopower Oy, Kiuruvesi

Symo Oy, Kuopio

Savon Voima Oyj, Kuopio

1 Projektin tarve

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

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

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

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

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

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

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

2 Projektin tavoitteet

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

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

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

Yksityiskohtaiset tavoitteet:

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

Strategiset tavoitteet:

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

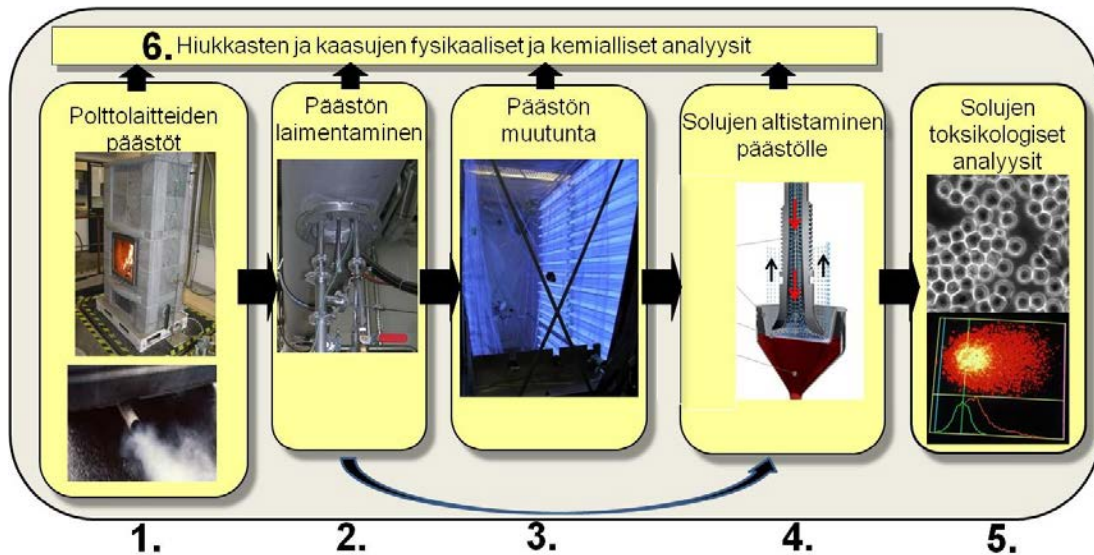
3 Projektin toteutus

Projektissa tutkitaan seuraavia polttolaitteistoja ja polttoaineita sekä erilaisia polttotapoja:

<i>Tutkittava laite</i>	<i>Polttotapa</i>	<i>Polttoaine</i>	<i>Ei-ikäännytetty</i>	<i>Ikäännytetty</i>	<i>Suodatinkeräys (perinteinen menetelmä)</i>
Selluteollisuus	Soodakattila	Mustalipeä	X	-	-
Energiantuotanto-laite 1	Meesauuni	Puu/kuori	X	-	-
	Hakekattila (aluelämpökoko)				
Energiantuotanto-laite 2	Arinapoltto (40 kW)	Puu/kuori	X	X	-
Pienpolttolaite: Takka	Panospoltto	Puu	X	X	X
Ajoneuvo	Dieselmoottori ilman jälkikäsitelyä	Diesel, fossiilinen	X	X	X
Ajoneuvo	Dieselmoottori Jälkikäsitelyllä	Diesel, fossiilinen	X	X	-
Nanohiukkas-generaattori	-	-	X	-	-

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

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



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

Hankkeen toteutuksessa käytettävän menetelmän eri vaiheet on kuvattu seuraavassa:

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

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

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

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

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

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

Prosessiperäisiä hiukkasia tutkitaan uudelleenpölyttämällä soodakattilalaitoksen ja energiantuotantolaitosten sähkösuodattimelta kerättyä pölyä.

Vaihe 3: Palamisperäisten päästöjen ikäännyttäminen

Vastuuhenkilö: Professori Kari Lehtinen (IL), Kuopion yksikkö

Valittujen päästölähteiden laimennettu päästö johdetaan muutuntakammioon (Teflon, tilavuus 25 m³), jossa se altistetaan ultraviolettivalolle ja otsonille. Päästöhiukkasten ja kaasufaasin fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet muuttuvat jäljitellen ulkoilman tapahtuvaa muutuntaa. Kammion olosuhteita muuttamalla voidaan jäljitellä ulkoilman normaalia säteilyvaihtelua. Kammio puhdistetaan kokeiden välillä huolellisesti. Päästön ikääntymisen (0–6 h) aikana kammioista mitataan jatkuvatoimisesti hiukkasia (aerosolihiukkasten kokojakauma, massa- ja lukumääräpitoisuus ja kemiallinen koostumus), kaasujen pitoisuuksia (NO_x, O₃, SO₂, CO₂) ja olosuhteita (lämpötila, suhteellinen kosteus, säteily). Ikääntyneelle aerosolille määritetään alkuperäisen (primäärin) aerosolin, alkuperäisiin hiukkasiin muodostuneen (sekundäärin) orgaanisen aerosolin sekä kammiossa muodostuneiden aerosolihiukkasten osuudet kokonaisu-aerosolista lähdetiedoksi solualtistukselle. Ikääntymiskokeiden perusteella määritetään kunkin valitun päästön hiukkasmuodostumispotentiaali.

Vaihe 4. Solujen altistaminen

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

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

Vaihe 5. Päästöjen toksikologiset analyysit

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

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

Vaihe 6. Hiukkasten ja kaasujen fysikaaliset ja kemialliset analyysit

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

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

Vaihe 7. Mallintaminen

Vastuuhenkilö: Professori Kari Lehtinen (IL), Kuopion yksikkö

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

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

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

4 Projektin aikataulu

Hankeaika: 1.1.2011 - 31.12.2013. Hankkeen toteuttaminen ajoittuu seuraavasti:

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

Projektin tarkastuspisteinä toimivat ohjausryhmän kokoukset, jotka järjestetään vuosittain maaliskuu- ja syyskuussa (kk 2, 10, 16, 22, 28 ja 34).

5 Projektin voimavarat

5.1 Projektiryhmä

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

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

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

Olli Sippula, FT, erikoistutkija (hiukkaspäästömittausten suunnittelu)

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

Kari Kuuspallo, FM, tutkija (dieselajoneuvomittaukset)

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

Heikki Lamberg, FM, tutkija (päästömittaukset)

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

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

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

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

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

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

3) Ilmatieteen laitos (IL): Kuopion yksikkö

Kari Lehtinen, TkT, professori (pitkä kokemus aerosolimallintamisesta)

Jim Smith, PhD, professori (ilmakemiallinen asiantuntemus kammiomittauksista)

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

Mika Komppula, FT, ryhmäpäällikkö (aerosolimittaukset)

Harri Kokkola, FT, dosentti (ilmakehäprosessien mallintaminen)

Emmi Laukkanen, DI, tutkija (kammiokokeiden mallintaminen)

5.2 Kansainvälinen yhteistyö ja kotimaiset verkostot

Ryhmillä on laajat, oman alan kansalliset ja kansainväliset yhteistyöverkostot. Projekti toteutetaan yhteistyössä Hannoverin Fraunhofer Instituutin (Saksa), Karlsruhen teknillisen Instituutin (KIT, Saksa) ja Paul Scherrer Instituutin (Sveitsi) kanssa. Lisäksi yhteistyötä menetelmänkehityksessä tehdään Lundin ja Uumajan yliopistojen (Ruotsi) kanssa ja päästöjen muutuntaan liittyen National Center for Atmospheric Research (USA) kanssa. KIT (tri. Hans-Rudolf Paur) valmistelee parhaillaan ehdotusta "Helmholzin virtuaaliseksi instituutiksi" aiheesta "biomassan ja jätteenpolton aerosolien muodostuminen, muutunta ilmakehässä ja biologiset vaikutukset" ja Itä-Suomen yliopistosta Hirvosen, Jokiniemen ja Lehtisen konsortiota (Kuopio Center for Aerosol Research KCAR) on pyydetty tähän kansainväliseksi partneriksi.

Päästöjen toksikologia (Prof. Maija-Riitta Hirvonen):

Hankkeessa rakennetaan ja validoidaan uusi Hannoverin Fraunhofer Instituutissa Saksassa kehitetty solualtistustilalaitteisto osaksi Itä-Suomen yliopiston polttotutkimuslaboratoriossa sijaitsevaa ilmapäästöjen haitallisuuden tutkimuslaitteistoa. Kyseinen suora solujen ja keuhkokudosten

altistusmenetelmä on kehitetty täydentämään nykyisen kaupallisen Vitrocell-laitteiston ominaisuuksia ja sitä ei ole kaupallisesti saatavana. Tämä uusi teknologia mahdollistaa usean soluviljelmän samanaikaisen altistamisen ja solujen tarkkailun altistuksen aikana sekä altistuksen aiheuttamien vasteiden tarkan ajallisen määrittämisen. Lisäksi sen avulla voidaan analysoida sydän – ja keuhdosairauksiin liittyvien hapettavan stressin välittäjäaineita aikasarjana suoraan altistuslevyltä epifluoresenssimikroskopian avulla.

Tämä sovittu yhteistyöprojekti Hannoverin Fraunhofer instituutin (tri. Jan Knebel) kanssa toteutetaan kahdessa vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa FT Pasi Jalava tekee n. 6 kk:n tutkijavaihtovierailun Hannoveriin, jona aikana hän perehtyy ja opettelee laitteiston käytön ja siellä olevat sovellukset (nanohiukkaset). Toisessa vaiheessa ko. saksalaisesta laboratorion tutkija tulee vierailulle Kuopioon ja samanlainen laitteisto rakennetaan ja räätälöidään osaksi täällä olevaa päästöjen tutkimuslaboratoriota. Laitteisto sovelletaan mm. poltto- ja liikenneperäisille päästöille sekä nanohiukkasille. Yhteistyön tuloksena Suomeen tuodaan uutta kansainvälisesti ainutlaatuista terveystutkimuksen teknologiaa ja uusia polton päästöjen tutkimussovelluksia. Hankkeen yhteistyösopimuksen valmistelu on käynnissä, ja sopimus on tarkoitus allekirjoittaa vuoden 2010 loppuun mennessä.

Agglomeraattihiukkasten ominaisuudet (Prof. Jorma Jokiniemi):

Pien- ja nanohiukkaset muodostavat tyypillisesti agglomeraatteja, jotka koostuvat niistä pienemmistä primaaripalloista (mm. noki ja nanomateriaalit). Agglomeraatit voivat hajota ilmapirtauksissa ja tällä on suuri merkitys tutkittaessa solujen toksikologisia vasteita hiukkasaltistuksessa. Yhteistyössä Paul Scherrer (Sveitsi) instituutin kanssa on rakennettu laitteisto, jolla voidaan tutkia agglomeraattien hajoamista erilaisissa virtausolosuhteissa. Tutkija Mika Ihalainen toimii vierailevana tutkijana Paul Scherrer instituutissa (tri. Salih Gyntau) kolmen vuoden ajan tutkien agglomeraattien hajoamista. Tuloksia hyödynnetään tässä projektissa solualtistuksen yhteydessä. Lisäksi agglomeraattien muodostumista tutkitaan Hannoverin Fraunhofer instituutin (tri. Wolfgang Koch) kanssa.

Päästöjen muutunta (Prof. Kari Lehtinen):

Yhteistyötä tehdään prof. Jim Smithin tutkimusryhmän kanssa, National Center for Atmospheric Research, Boulder, USA. Prof. Smith on Itä-Suomen yliopistossa kesään 2011 saakka vierailevana professorina, jonka jälkeen hän palaa USA:aan. Hänellä on pitkä kokemus kokeellisesta päästöjen muutuntatutkimuksesta. Prof. Smith on mukana muutuntakammion pystytys- ja testausvaiheessa sekä myöhemmin osallistuu hankkeessa tehtäviin kammiotutkimuksiin kiinteässä yhteistyössä.

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

6 Hankkeen kustannusarvio ja rahoitussuunnitelma

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

Kustannusarvio

Koko hankkeen kustannusarvio (€)

Kustannuslaji	2011	2012	2013	Yhteensä
Palkat	78 000	79 500	71 100	228 600
Henkilösivukustannukset	39 155	39 924	35 941	115 020
Yleiskustannukset	114 372	116 539	103 762	334 672
Matkat	9 000	11 500	10 322	30 822
Aineet ja tarvikkeet	51 000	32 000	27 276	110 276
Ostettavat palvelut	4 000	4 000	4 000	12 000
Laiteostot	6150	1 230	1 230	8 610
YHTEENSÄ	301 677	284 693	253 631	840 000

Itä-Suomen yliopiston Pienhiukkas- ja aerosolitekniiikan laboratorio työosuuden kustannusarvio (€).

Projektissa työskentelevät tutkijatohtori ja projektitutkija. Yksilöidyt kulut ovat seuraavat:

Matkat: näytteenkeräysmatkat; kv. konferenssit

Aineet ja tarvikkeet: Polttoaineet, kemikaalit ja reagenssit, kalibrointikaasut, analysaattorien kuluvat osat,

Ostettavat palvelut: Kemiaalliset analyysit toteutetaan pääosin ostettavina palveluina Labtiumista

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

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

Projektissa työskentelee erikoistutkija. Yksilöidyt kulut ovat seuraavat:

Matkat:

- Matkakuluja erikoistutkija Pasi Jalavan tutkijaliikkuvuudesta Hannoveriin (Saksa); lennot, kohtuulliset majoitus- ja muut kulut
- Alan kansainväliset konferenssimatkat.

Aineet ja tarvikkeet:

- Altistus: solultistustilanteiston kuluvat osat, solulinjat, soluviljelyreagenssit, kaasut
- Toksikologiset analyysit : analyysikitit tulehduksen-, oksidatiivisen stressin ja solukuoleman markkereille, reagenssit genotoksikologisiin analyysihin, kaasut sekä tarvittavat muut reagenssit ja laboratorion kulutustarvikkeet.

Matkat

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

Ilmatieteen laitoksen työosuuden kustannusarvio (€). Projektissa työskentelee erikoistutkija.

Yksilöidyt kulut ovat seuraavat:

Matkat: Matkakulut yhteistyöorganisaatioon sekä alan keskeiseen kansainvälisiin kongresseihin

Aineet ja tarvikkeet: muutuntakammiosta lähtevät ja tulevat linjastot ja linjastoon kuuluvat liittimet ja

venttiilit; vuosittain uusittava Tefloninen muutuntakammio; muutuntakammiohuoneen alumiinipinnoite; langaton tiedonkeruujärjestelmä ja tietokoneita muutuntakammion prosessin seurantalaitteille
Laitteostot: kalibraattori pienille virtauksille; yleismittarit (lämpötila-, kosteus ja paineanturit)

Kustannuslaji	2011	2012	2013	Yhteensä
Palkat	24500	25200	25900	75600
Henkilösivukustannukset (55 %)	13475	13860	14245	41580
Yleiskustannukset (88,5 %)	33608	34568	35528	103704
Matkat	0	2500	2500	5000
Aineet ja tarvikkeet	26000	11000	8506	45506
Laitteostot	6150	1230	1230	8610
YHTEENSÄ	103733	88358	87909	280000

Rahoitussuunnitelma

Koko hankkeen rahoitussuunnitelman osuudet eri rahoittajien kesken vuosille 2011-2013 ovat:
 Tekes 70 %, yritykset 5 %, organisaatioiden oma rahoitus 25 %.

Koko hankkeen rahoitussuunnitelma (€)

Rahoittaja	€
Tekes (70 %)	588000
Yritykset (5 %)	42000
Itä-Suomen yliopisto (16,67 %)	140000
Ilmatieteen laitos (8,33%)	70000
Yhteensä	840000

Yritysrahoituksen muodostuminen:

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

Muu yritystuki

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

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

Rahoittaja	€
Tekes (70%)	196000
Yritykset (5%)	14000
Itä-Suomen yliopisto (25 %)	70000
Yhteensä	280000

Itä-Suomen yliopiston Inhalaatiotoksikologian laboratorion työosuuden rahoitussuunnitelma (€)

Rahoittaja	€
Tekes (70%)	196000
Yritykset (5%)	14000
Itä-Suomen yliopisto (25 %)	70000
Yhteensä	280000

Ilmatieteen laitoksen työosuuden rahoitussuunnitelma (€)

Rahoittaja	€
Tekes (70%)	196000
Yritykset (5%)	14000
Ilmatieteen laitos (25 %)	70000
Yhteensä	280000

7 Projektin riippuvuudet

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

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

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

8 Riskien tunnistaminen ja niihin varautuminen

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

aina tarpeen vaatiessa. Lisäksi yhteishenkeä vahvistetaan vapaamuotoisin lounain ja illallisin.

9 Projektin tulosten hyödyntäminen

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

10 Viitteet

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

Projektin nimi:

Polttoperäisten päästöjen ja nanohiukkasten haitallisuuden määrittäminen uudella tutkimusmenetelmällä (POPE)

Tutkimusosapuoli 1	2011		2012		2013	
	raha	muu panos	raha	muu panos	raha	muu panos
Tekes	138 560		137 435		116 005	
Itä-Suomen yliopisto	46 667		46 667		46 666	
Energiateollisuus ry	3 334		3 333		3 333	
Soodakattilayhdistys	3 334		3 333		3 333	
Tulikivi Oyj	2 000		2 000		2 000	
Symo Oy	667		667		666	
YHTEENSÄ	194 562	0	193 435	0	172 003	0

Tutkimusosapuoli 1 laskuttaa yritysosapuolia kolmessa erässä.

Ensimmäinen erä (33,33 %) laskutetaan

31.10.2011

toinen erä (33,33 %) laskutetaan

31.10.2012

kolmas erä (33,33 %) laskutetaan

31.10.2013

Tutkimusosapuoli 2	2011		2012		2013	
	raha	muu panos	raha	muu panos	raha	muu panos
Tekes	72 614		61 850		61 536	
Ilmatieteen laitos	23 333		23 334		23 333	
Energiateollisuus ry	1 667		1 667		1 666	
Soodakattilayhdistys	1 667		1 667		1 666	
Tulikivi Oyj	1 000		1 000		1 000	
Symo Oy	334		333		333	
YHTEENSÄ	100 615	0	89 851	0	89 534	0

Tutkimusosapuoli 2 laskuttaa yritysosapuolia kolmessa erässä.

Ensimmäinen erä (33,33 %) laskutetaan

31.10.2011

toinen erä (33,33 %) laskutetaan

31.10.2012

kolmas erä (33,33 %) laskutetaan

31.10.2013

Lisäksi yritykset osoittavat hankekokonaisuudelle työtä sekä laitteita/materiaaleja hankeaikana (3 vuotta) projektin etemisen vaatimalla tavalla yhteensä seuraavasti:

ECOCAT, laitteet/materiaalit	8000
ECOCAT, työ	2000
Symo Oy	3 000
Savon Voima Oyj	1 000

Koko projekti	Euroa		Euroa
Tekes	588 000		
Tutkimusosapuolten omarahoitus	210 000		
Yritysrahoitus (raha)	42 000	Yritysrahoitus (muu panos)	14 000
YHTEENSÄ	840 000		

Ilmatieteen laitos
PL 503
00101 HELSINKI

Jakelu: T. Lomajärvi
E. Pussinen
K. Lehtinen
S. Juuti
A. Suominen

Hakemuksenne 10.09.2010 Soile Juuti

TUTKIMUSRAHOITUSPÄÄTÖS 40470/10

Tekes - teknologian ja innovaatioiden kehittämiskeskus on **12.11.2010** päättänyt rahoittaa kohdassa 1 mainittua projektia rahoituspäätösvouden valtuudesta seuraavin ehdoin:

1 Rahoitettava projekti

Ilmatieteen laitos vastaa projektin **Polttoperäisten päästöjen ja nanohiukkasten haitallisuuden määrittäminen uudella tutkimusmenetelmällä** toteuttamisesta johtoryhmän vahvistaman projektisuunnitelman, kustannusarvion ja rahoitussuunnitelman mukaisesti. Rahoituspäätös koskee projektin kustannuksia ajalta **01.01.2011 - 31.12.2013**.

Projektin vastuullinen johtaja on **Kari Lehtinen/Kuopion yksikkö**.

Johtoryhmän vahvistama projektisuunnitelma, kustannusarvio ja rahoitussuunnitelma sekä allekirjoitettu ilmoitus päätöksen vastaanottamisesta ja sen ehtojen hyväksymisestä liitteineen tulee toimittaa **23.02.2011** mennessä Tekesiin hyväksyttäväksi.

2 Tekesin rahoitus

Tekes rahoittaa 70 % ja kuitenkin enintään **196.000 euroa** hyväksytyn kustannusarvion mukaisista kokonaiskustannuksista.

Perustelut: Projekti nopeuttaa suomalaisen osaamisen kehittymistä ja hyödyntämistä hankkimalla ulkomailta tutkimuskäyttöön elinkeinoelämän ja myös julkisen sektorin kannalta tarvittavaa osaamista ja teknologioita. Projektissa toteutuva monitieteellinen ongelman tarkastelu luo kansainvälisesti uutta osaamista. Projektin tulosten hyödyntämisellä on myönteisiä terveys- ja ympäristövaikutuksia. Projekti tukee Suomen pysymistä aerosolifysiikan ja siihen liittyvän terveysvaikutusosaamisen kärjessä.

Tähän rahoituspäätökseen sovelletaan Tekesin tutkimusrahoituksen yleisiä ehtoja, jotka ovat tämän päätöksen liitteenä.

3 Projektin raportointi

Rahoituksen saajan projektista vastaava johtaja raportoi Tekesille projektin etenemisestä liitteenä olevilla raporttilomakkeilla seuraavasti:

Raportti	Raportointikausi
1. Väliraportti 30.9.2011 mennessä	1.1.2011–30.8.2011
2. Väliraportti 30.3.2012 mennessä	31.8.2011–29.2.2012
3. Väliraportti 30.9.2012 mennessä	1.3.2012–30.8.2012
4. Väliraportti 30.3.2013 mennessä	31.8.2012–28.2.2013

5. Välikirje 30.9.2013 mennessä 1.3.2013–30.8.2013
Loppuraportti 2.5.2014 mennessä 31.8.2013–31.12.2013

Yhteysthenkilönne Tekesissä on Raija Pikku-Pyhältö puh. 010 6055000.

Kustannus- ja maksatusasioita hoitaa Sirkka Huovinen. Projektiin liittyvät raportit ja tilitykset toimitetaan Tekesin kirjaamoon.

4 Rahoituksen ehdot ja lainkohdat

Projekti toteutetaan rinnakkaishankkeena projektisuunnitelmassa mainittujen tahojen kanssa. Raportointi- ja tilityskaudet ovat rinnakkaisille projekteille samat.

Ilmatieteen laitos

Julkisen tutkimuksen rahoituksen yleiset ehdot valtion virastoille ja laitoksille

Muutoksenhaku

Tähän päätökseen saa siihen tyytymätön asianosainen hakea muutosta vaatimalla päätöksen oikaisua. **Muutoksenhakuoikeutta ei kuitenkaan ole valtion virastolla ja laitoksilla.** Oikaisuvaatimus on tehtävä kirjallisesti 30 päivän kuluessa Tekesin päätöksen tiedoksisaantipäivästä sitä päivää lukuunottamatta. Mikäli päätös toimitetaan postitse, asianosaisen katsotaan saaneen päätöksestä tiedon seitsemäntenä päivänä siitä, kun päätös on annettu postin välittäväksi.

Oikaisuvaatimuksessa on ilmoitettava oikaisuvaatimuksen esittäjän nimi, päätös, johon haetaan oikaisua ja mitä muutoksia siihen vaaditaan tehtäväksi sekä perusteet, joilla oikaisua vaaditaan. Oikaisuvaatimuksen esittäjän laillisen edustajan tai asiamiehen on allekirjoitettava oikaisukirjelmä. Asiamiehen on liitettävä kirjelmään valtakirja.

Oikaisuvaatimus on toimitettava määräajassa virka-aikana klo 8.00 - 16.15 Tekesin kirjaamoon. Omalla vastuulla vaatimuksen voi lähettää postin tai lähetin välityksellä, telekopiona tai sähköpostitse (kirjaamo@tek.es.fi).

Ystävällisin terveisin
Tekes

Esa Panula-Ontto
rahoitusjohtaja

LIITTEET Kustannusarvio ja rahoitussuunnitelma
Päätöksen vastaanotto- ja hyväksymisilmoitus
Tutkimusrahoituksen yleiset ehdot
Julkisen tutkimuksen raportointilomake
Kustannustilityslomake

mle

Ilmatieteen laitos
Projekti 2176/31/2010 (päättösnro 40470/10)
TEKESIN HYVÄKSYMÄ KUSTANNUSARVIO

Kustannukset ¹	euroa
1. Rahapalkat	75.600
2. Henkilösivukustannukset	41.580
3. Yleiskustannukset	103.704
4. Matkat	5.000
5. Aineet ja tarvikkeet	45.506
6. Laitteostot/-vuokrat	8.610
7. Ostettavat palvelut	0
8. Muut kustannukset	0
KUSTANNUKSET YHTEENSÄ	280.000

Rahoitussuunnitelma

Rahoittaja	Tuen muoto	euroa	%
Tekes	Tutkimusrahoitus	196.000	70,0
Ilmatieteen laitos	Oma rahoitus	70.000	25,0
Suomen Soodakattilayhdistys ry	Yksityinen rahoitus	5.000	1,8
Tulikivi Oyj	Yksityinen rahoitus	3.000	1,1
Symo Oy	Muu julkinen rahoitus	1.000	0,4
ECOCAT OY	Laitteet/materiaalit	2.667	1,0
ECOCAT OY	Työtä	800	0,3
Symo Oy	Työtä	600	0,2
Savon Voima Oyj	Työtä	600	0,2
Energiateollisuus Ry	Yksityinen rahoitus	5.000	1,8
YHTEENSÄ		280.000	100,0

Rahoitussuunnitelmassa hankkeen rahoitukseksi ei ole laskettu ulkopuolisen rahoittajan projektille osoittamaa työpanostusta, laitteita eikä materiaalia.

mle

¹ Muilla kuin valtion virastoilla ja laitoksilla arvonlisävero on hyväksyttävä kustannuserä silloin, kun rahoituksen saaja ei voi sitä vähentää ja se näin ollen jäisi rahoituksen saajan itsensä kannettavaksi. Hyväksyttävät arvonlisäverot on sisällytetty kustannusarviossa ao. kustannuslajeihin.

Valtion budjettitalouteen kuuluvien virastojen ja laitosten kustannusarvioon ei ole sisällytetty arvonlisäveroa. Virastot ja laitokset kirjaavat projektin välittömiin menoihin liittyvät Tekesin rahoitusosuutta vastaavat arvonlisävero-osuudet TEM:n hallinnonalan arvonlisäveromomentille.

Transformation of diesel exhaust in a new smog chamber

A. Leskinen^{1,2}, K. Kuuspallo², O. Sippula², P. Jalava^{2,3}, M.-R. Hirvonen^{2,3}, J. Jokiniemi^{2,4} and K.E.J. Lehtinen^{1,5}

¹Finnish Meteorological Institute, Kuopio Unit, Atmospheric Research, P.O. Box 1627, 70211 Kuopio, Finland

²Department of Environmental Science, University of Eastern Finland, P.O. Box 1627, 70211 Kuopio, Finland

³Dept. of Environmental Health, National Institute for Health and Welfare, P.O. Box 95, 70701 Kuopio, Finland

⁴VTT Technical Research Centre of Finland, P.O. Box 1000, 02044 VTT, Finland

⁵Department of Applied Physics, University of Eastern Finland, P.O. Box 1627, 70211 Kuopio, Finland

Keywords: Diesel exhaust, Smog chamber.

Presenting author email: Ari.Leskinen@fmi.fi

Particulate matter (PM) is one of the most important environmental health concerns worldwide. Of special concern are the submicron particulate emissions from combustion sources, because they deposit into the tracheobronchial and alveolar regions of the respiratory tract and can even penetrate through the lung tissue and reach the capillary blood vessel and circulating cells. It is noteworthy that the current data are based on the assumption that all fine particles have identical composition and health effects. However, this is not the case according to recent toxicological studies which show that the toxic potential of PM depends on aerosol size, concentration, chemistry and morphology (e.g., Paur *et al.*, 2008).

In the atmosphere the physical and chemical properties of the emission change considerably, e.g., due to photochemical reactions in the daytime and oxidation reactions in the nighttime, as seen in a previous study with diesel exhaust aging in an environmental chamber (Leskinen *et al.*, 2007). The aging may alter the health related toxicological responses of the emission, as discussed by Jalava *et al.* (2007). However, there is only limited scientific data pointing out which are the actual components of the emissions – both fresh and aged – that are linked to the toxicological responses. Thus, more experiments combining the aging and the toxicological studies in controlled laboratory conditions are needed.

A new experimental set-up (Figure 1) at the University of Eastern Finland (UEF) in Kuopio, introduced in mid-2011, enables on-line exposure of cells to aerosols and analysis of related toxicological health impacts. The set-up consists of 1) different biomass-fired combustion appliances, 2) a diesel engine test bench constructed according to the ISO 8178 standard and equipped with a 30 kW eddy current dynamometer system which is capable of producing a 90 Nm torque and 14000 rpm speed (later in 2011, a chassis dynamometer designed for testing vehicles in low-to-medium performance class (Max 350 kW, 2000 Nm, 350 km/h) will be installed for vehicle emission studies), 3) different types of dilutors (ejector dilutors, porous tube dilutors, a dilution tunnel), 4) a transformation chamber made of 125 µm FEP Teflon and 30 m³ of volume, 5) an air-liquid cell exposure unit (Vitrocell[®]), and 6) several instruments for measuring the physical and chemical characteristics of the emission. All parts of the set-up are located in the same experimental hall, which minimizes sampling losses and artefacts between the different parts.

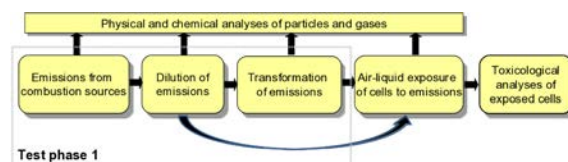


Figure 1. The new experimental setup at UEF, enabling on-line exposure to fresh and aged combustion aerosols. The first test phase is bounded by the gray rectangle.

At the first test phase the deposition rate of monodisperse test aerosol particles onto the chamber walls is determined by size distribution and number concentration measurements and model calculations. The secondary organic aerosol formation potential of diluted diesel engine emissions is determined in the chamber both in the presence of UV light (350 nm) and in the dark, both with and without an OH (hydroxyl radical) scavenger, and with and without additional ozone and/or reactive organics. In these experiments, the same diesel engine and test cell parameters as in our recent studies (Jalava *et al.*, 2010) are used. The time evolution of the diesel emission and, in particular, the physical and chemical characteristics and the SOA yield with different initial parameters are used to estimate an adequate dose to the cells in the exposure unit.

A part of the infrastructure has been supported by the European Regional Development Fund (ERDF) and the research by the Finnish Funding Agency for Technology and Innovation (Tekes).

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. and Hirvonen, M.-R. (2010) *Inhal. Toxicol.* **22** (S2), 48–58.

Jalava, P.I., Salonen, R.O., Pennanen, A.S., Sillanpää, M., Hälinen, A.I., Happonen, M.S., Hillamo, R., Brunekreef, B., Katsouyanni, K., Sunyer, J. and Hirvonen, M.-R. (2007) *Inhal. Toxicol.* **19**, 213–225.

Leskinen, A.P., Jokiniemi, J.K. and Lehtinen K.E.J. (2007). *Atmos. Environ.* **41**, 8865–8873.

Paur, H.-R., Mülhopt, S., Weiss, C. and Diabaté, S. (2008) *J. Verbr. Lebensm.* **3**, 319–329.

Itä-Suomen yliopisto
PL 1627
70211 KUOPIO

Hakemuksenne 10.09.2010 Jorma Jokiniemi

TUTKIMUSRAHOITUSPÄÄTÖS 40469/10

Tekes - teknologian ja innovaatioiden kehittämiskeskus on **12.11.2010** päättänyt rahoittaa kohdassa 1 mainittua projektia rahoituspäätösvuoden valtuudesta seuraavin ehdoin:

1 Rahoitettava projekti

Itä-Suomen yliopisto vastaa projektin **Poltto- ja lämpöenergioiden käyttöön ja nanohiukkasten haitallisuuden määrittäminen uudella tutkimusmenetelmällä** toteuttamisesta johtoryhmän vahvistaman projektisuunnitelman, kustannusarvion ja rahoitussuunnitelman mukaisesti. Rahoituspäätös koskee projektin kustannuksia ajalta **01.01.2011 - 31.12.2013**.

Projektin vastuullinen johtaja on **Jorma Jokiniemi/Ympäristötieteiden laitos**.

Johtoryhmän vahvistama projektisuunnitelma, kustannusarvio ja rahoitussuunnitelma sekä allekirjoitettu ilmoitus päätöksen vastaanottamisesta ja sen ehtojen hyväksymisestä liitteineen tulee toimittaa **23.02.2011** mennessä Tekesiin hyväksyttäväksi.

2 Tekesin rahoitus

Tekes rahoittaa 70 % ja kuitenkin enintään **392.000 euroa** hyväksytyn kustannusarvion mukaisista kokonaiskustannuksista.

Tekesin rahoitusosuudesta maksetaan ennakkona 65.000 euroa, kun rahoituksensaaja on palauttanut rahoituspäätöksen vastaanotto- ja hyväksymisilmoituksen liitteineen Tekesiin. Maksettu ennakko vähennetään projektille maksettavasta Tekesin rahoitusosuudesta viimeistään kahden viimeisen maksatuksen yhteydessä.

Perustelut: Projekti nopeuttaa suomalaisen osaamisen kehittämistä ja hyödyntämistä hankkimalla ulkomailta tutkimuskäyttöön elinkeinoelämän ja myös julkisen sektorin kannalta tarvittavaa osaamista ja teknologioita. Projektissa toteutuva monitieteellinen ongelman tarkastelu luo kansainvälisesti uutta osaamista. Projektin tulosten hyödyntämisellä on myönteisiä terveys- ja ympäristövaikutuksia. Projekti tukee Suomen pysymistä aerosolifysiikan ja siihen liittyvän terveysvaikutusosaamisen kärjessä.

Tähän rahoituspäätökseen sovelletaan Tekesin tutkimusrahoituksen yleisiä ehtoja, jotka ovat tämän päätöksen liitteinä.

3 Projektin raportointi

Rahoituksen saajan projektista vastaava johtaja raportoi Tekesille projektin etenemisestä liitteenä olevilla raporttilomakkeilla seuraavasti:

Raportti

Raportointikausi

Tekes		Posti / Post / Mail	Puh./Tel.	Fax
Teknologian ja innovaatioiden kehittämiskeskus	Kyllikinportti 2	PL 69, 00101 Helsinki	010 191 480	(09) 694 9196
Utvecklingscentralen för teknologi och innovationer	Kyllikinporten 2	PB 69, 00101 Helsingfors	010 191 480	(09) 694 9196
Finnish Funding Agency for Technology and Innovation	Kyllikinportti 2	P.O.Box 69, FI-00101 Helsinki	+358 10 191 480	+358 9 694 9196
				www.tekes.fi

1. Väliraportti 30.9.2011 mennessä	1.1.2011–30.8.2011
2. Väliraportti 30.3.2012 mennessä	31.8.2011–29.2.2012
3. Väliraportti 30.9.2012 mennessä	1.3.2012–30.8.2012
4. Väliraportti 30.3.2013 mennessä	31.8.2012–28.2.2013
5. Väliraportti 30.9.2013 mennessä	1.3.2013–30.8.2013
Loppuraportti 2.5.2014 mennessä	31.8.2013–31.12.2013

Yhteyshenkilönne Tekesissä on Raija Pikku-Pyhältö puh. 010 6055000.

Kustannus- ja maksatusasioita hoitaa Sirkka Huovinen. Projektiin liittyvät raportit ja tilitykset toimitetaan Tekesin kirjaamoon.

4 Rahoituksen ehdot ja lainkohdat

Projekti toteutetaan rinnakkaishankkeena projektisuunnitelmassa mainittujen tahojen kanssa. Raportointi- ja tilityskaudet ovat rinnakkaisille projekteille samat.

Itä-Suomen yliopisto

Julkisen tutkimuksen rahoituksen yleiset ehdot muille kuin valtion virastoille ja laitoksille

Muutoksenhaku

Tähän päätökseen saa siihen tyytymätön asianosainen hakea muutosta vaatimalla päätöksen oikaisua. **Muutoksenhakuoikeutta ei kuitenkaan ole valtion virastolla ja laitoksilla.** Oikaisuvaatimus on tehtävä kirjallisesti 30 päivän kuluessa Tekesin päätöksen tiedoksisaantipäivästä sitä päivää lukuunottamatta. Mikäli päätös toimitetaan postitse, asianosaisen katsotaan saaneen päätöksestä tiedon seitsemäntenä päivänä siitä, kun päätös on annettu postin välitettäväksi.

Oikaisuvaatimuksessa on ilmoitettava oikaisuvaatimuksen esittäjän nimi, päätös, johon haetaan oikaisua ja mitä muutoksia siihen vaaditaan tehtäväksi sekä perusteet, joilla oikaisua vaaditaan. Oikaisuvaatimuksen esittäjän laillisen edustajan tai asiamiehen on allekirjoitettava oikaisukirjelmä. Asiamiehen on liitettävä kirjelmään valtakirja.

Oikaisuvaatimus on toimitettava määräajassa virka-aikana klo 8.00 - 16.15 Tekesin kirjaamoon. Omalla vastuulla vaatimuksen voi lähettää postin tai lähetin välityksellä, telekopiona tai sähköpostitse (kirjaamo@tekes.fi).

Ystävällisin terveisin
Tekes

Esa Panula-Ontto
rahoitusjohtaja

LIITTEET Kustannusarvio ja rahoitussuunnitelma
Päätöksen vastaanotto- ja hyväksymisilmoitus
Tutkimusrahoituksen yleiset ehdot
Julkisen tutkimuksen raportointilomake
Kustannustilityslomake

Itä-Suomen yliopisto
Projekti 2175/31/2010 (päättösnro 40469/10)
TEKESIN HYVÄKSYMÄ KUSTANNUSARVIO

Kustannukset ¹	euroa
1. Rahapalkat	153.000
2. Henkilösivukustannukset	73.439
3. Yleiskustannukset	230.969
4. Matkat	25.822
5. Aineet ja tarvikkeet	64.770
6. Laitteostot/-vuokrat	0
7. Ostettavat palvelut	12.000
8. Muut kustannukset	0
KUSTANNUKSET YHTEENSÄ	560.000

Rahoitussuunnitelma

Rahoittaja	Tuen muoto	euroa	%
Tekes	Tutkimusrahoitus	392.000	70,0
Itä-Suomen yliopisto	Oma rahoitus	140.000	25,0
Suomen Soodakattilayhdistys ry	Yksityinen rahoitus	10.000	1,8
Tulikivi Oyj	Yksityinen rahoitus	6.000	1,1
Symo Oy	Muu julkinen rahoitus	2.000	0,4
ECOCAT OY	Laitteet/materiaalit	5.333	1,0
Symo Oy	Työtä	2.000	0,4
Savon Voima Oyj	Työtä	2.000	0,4
Energiateollisuus Ry	Yksityinen rahoitus	10.000	1,8
YHTEENSÄ		560.000	100,0

Rahoitussuunnitelmassa hankkeen rahoitukseksi ei ole laskettu ulkopuolisen rahoittajan projektille osoittamaa työpanostusta, laitteita eikä materiaalia.

mle

¹ Muilla kuin valtion virastoilla ja laitoksilla arvonlisävero on hyväksyttävä kustannuserä silloin, kun rahoituksen saaja ei voi sitä vähentää ja se näin ollen jäisi rahoituksen saajan itsensä kannettavaksi. Hyväksyttävät arvonlisäverot on sisällytetty kustannusarviossa ao. kustannuslajeihin.

Valtion budjettitalouteen kuuluvien virastojen ja laitosten kustannusarvioon ei ole sisällytetty arvonlisäveroa. Virastot ja laitokset kirjaavat projektin välittömiin menoihin liittyvät Tekesin rahoitusosuutta vastaavat arvonlisävero-osuudet TEM:n hallinnonalan arvonlisäveromomentille.

Tekesin tutkimusrahoituksen yleiset ehdot muille kuin valtion virastoille ja laitoksille

1. Soveltamisala

Näitä yleisiä ehtoja sovelletaan rahoitukseen, jota Teknologian ja innovaatioiden kehittämiskeskus Tekes on myöntänyt valtionavustuslain (688/2001) ja valtion talousarvion momentin 32.20.40 nojalla. Rahoituksen käyttötarkoitus on määritelty kyseisen momentin perusteluissa.

Rahoituksen käytössä on noudatettava rahoituksen saajaa koskevia lakeja, asetuksia, määräyksiä ja ohjeita sekä hyvää hallintotapaa ja taloudenhoitoa.

Nämä ehdot on annettu valtionavustuslain 11 pykälän 4 momentin nojalla.

Tutkimusrahoituspäätöksen saaneen (jäljempänä rahoituksen saaja) on noudatettava näitä ehtoja ensisijaisina, vaikka projektista olisi sovittu tarkemmin rahoituksen saajan ja projektin muiden osapuolten (jäljempänä osapuolten) kesken.

2. Projektin toteuttaminen ja projektikirjanpito

Rahoituksen saajan on toteutettava projekti tutkimusrahoituspäätöksen mukaisesti.

2.1 Johtoryhmän kokoonpano, päätöksenteko ja tehtävät

Johtoryhmä valvoo ja seuraa projektin edistymistä, tukee asiantuntemuksellaan projektin tavoitteiden toteutumista ja edesauttaa syntyneen osaamisen siirtämistä sitä hyödyntäville tahoille.

Tekes hyväksyy johtoryhmän kokoonpanon ottaen huomioon projektin laajuuden ja Tekesin rahoitusosuuden.

Johtoryhmä sopii kokouskäytäntönsä ja päätöksentekomenettelyn ensimmäisessä kokouksessaan. Johtoryhmän ensimmäisen kokouksen päätöksille ja merkittäville projektimuutoksille on saatava kaikkien rahoittajien hyväksyntä. Projektin aikana johtoryhmä vahvistaa vastuullisen johtajan tekemät projektimuutosesitykset Tekesille. Katso myös kohta 7.

Tekesin edustajalla on oikeus osallistua johtoryhmän kokouksiin. Kokouskutsu on toimitettava Tekesiin samaan aikaan ja samansisältöisenä kuin johtoryhmän jäsenille.

2.2 Vastuullisen johtajan asema ja tehtävät

Rahoituksen saajan on nimettävä projektille vastuullinen johtaja. Vastuullinen johtaja on projektin tieteellinen ja tutkimuksellinen vastuuhenkilö. Vastuullisella johtajalla ei ole oikeutta toimia rahoituksen saajan puolesta ja allekirjoittaa tätä velvoittavia sitoumuksia, ellei häntä siihen erikseen valtuuteta.

Projektin vastuullinen johtaja ei saa olla esteellinen. Vastuullisella johtajalla ei saa olla merkittävää omaa intressiä projektin rahoittaja- tai hyödyntäjäyrityksessä eikä myöskään projektille palveluja myyvässä yrityksessä. Kielletyksi intressiyhteydeksi katsotaan esimerkiksi tilanne, jossa vastuullinen johtaja tai hänen perheenjäsenensä omistaa yli 10 % yrityksestä, on jäsen yrityksen hallintoelimissä tai on yhtiön toimitusjohtaja.

Vastuullisen johtajan tehtävänä on valvoa Tekesin tutkimusrahoituspäätöksessä mainitun projektin toteuttamista. Hän huolehtii, että projektia johdetaan asianmukaisesti ja että projektin eri osapuolille, rahoittajille ja johtoryhmän jäsenille tiedotetaan tutkimusrahoituspäätöksestä ehtoineen ja projektin etenemisestä sovitulla tavalla.

Vastuullinen johtaja valvoo sitä, että projektin raportointi on järjestetty Tekesin edellyttämällä tavalla.

2.3 Tutkimusrahoituspäätöksen vastaanotto- ja hyväksymisilmoitus

Rahoituksen saajan on toimitettava Tekesille kolmen kuukauden kuluessa tutkimusrahoituspäätöskirjeen päiväyksestä ilmoitus rahoituspäätöksen vastaanottamisesta ja sen ehtojen hyväksymisestä. Vastaanotto- ja hyväksymisilmoituksen allekirjoittaa henkilö, jolla on rahoituksen saajan työjärjestyksen mukaan tai muutoin saatu oikeus rahoituksen saajan puolesta allekirjoittaa vastaanotto- ja hyväksymisilmoitus.

Vastaanotto- ja hyväksymisilmoituksessa ilmoitetaan rahoituksen saajan pankkiyhteystiedot, ulkopuolisen auktorisoidun tilintarkastajan yhteystiedot sekä nimitään projektin vastuullinen johtaja, projektin yhteyshenkilö ja projektin kustannustilitysten allekirjoittaja(t).

Ilmoitukseen on liitettävä johtoryhmän ensimmäisen kokouksen pöytäkirja. Pöytäkirjasta liitteineen on käytävä ilmi johtoryhmän vahvistama

- projektisuunnitelma
- kustannusarvio
- rahoitussuunnitelma
- johtoryhmän kokoonpano

3. Tutkimusrahoituksen periaatteet ja maksaminen

Projektin kustannuksista on pidettävä projektikirjanpitoa.

Rahoitus maksetaan jälkikäteen projektin edistymisen mukaan. Rahoituksen maksamisen edellytyksenä on hyväksyttävä väli- tai loppuraportti ja kustannustilitys.

Tokes voi maksaa yliopistolle osan rahoitusosuudestaan ennakkona, jos yliopisto on ilmoittanut Tekesiin halukkuutensa ennakkomaksujen vastaanottoon. Ennakko maksetaan, kun rahoituksensaaja on palauttanut Tekesin päätösehtojen mukaisen rahoituspäätöksen vastaanotto- ja hyväksymisilmoituksen liitteineen. Ennakko kuitataan rahoituksensaajalle maksettavasta Tekesin rahoitusosuudesta projektin loppupuolella, pääsääntöisesti kahtena eränä.

4. Projektin hyväksyttävät kustannukset

Yleisperiaatteet

Projektin kustannuksiksi voidaan hyväksyä rahoituksen saajalle projektin kestoajalla projektista suoriteperusteella aiheutuneet välittömät kustannukset sekä aiheuttamisperiaatteen mukaisesti projektille kohdistettu osuus välillisistä kustannuksista.

Jaottelussa välittömiin ja välillisiin kustannuksiin tulee noudattaa organisaatiossa yleisesti käytössä olevia kohdistamisperiaatteita.

Projektin arvonlisäverollisiin kustannuksiin sisältyvät arvonlisävero-osuudet ovat hyväksyttäviä kustannuksia, mikäli rahoituksensaaja ei voi vähentää rahoitettavassa toiminnassa arvonlisäveroa, vaan se jää rahoituksensaajan lopulliseksi kustannukseksi. Arvonlisävero-osuudet sisällytetään niille kustannusriveille, johon ne rahoituksensaajan kirjanpidon mukaisesti kuuluvat.

Tekesillä on oikeus olla hyväksymättä tilityksessä esitettyjä kustannuksia, jos kustannusten liittyminen projektiin ei ole selkeästi osoitettavissa.

Projektin tavara- ja palveluhankintoihin sovelletaan julkisista hankinnoista annettuja säännöksiä ja rahoituksen saajan hallinnon asiasta antamia ohjeita. Hankinnoista tulee toimittaa pyydettäessä laskuerittely ja laskutusperusteet (esim. sopimus) sekä selvitys valintaperusteista (kilpailutus tai muu peruste).

4.1 Palkat

Projektin palkat hyväksytään rahoituksen saajaa koskevien virka- tai työehtosopimusten sekä muiden palkkausta koskevien säännösten mukaisina. Tekes ei hyväksy sellaisia palkaneriä, jotka maksetaan henkilölle tehdystä (lisä)työstä ehdolla, että palkanerää varten saadaan rahoitusta ulkopuoliselta rahoittajalta.

Projektin välittöminä palkkakustannuksina hyväksytään henkilön projektille tekemää tehollista työaikaan vastaava osuus henkilön palkasta. Tilitettävien palkkojen tulee perustua tuntitasoiseen työajanseurantaan. Projektille tehty tehollinen työ kohdistetaan jälkikäteen, vähintään tunnin tarkkuudella niille päiville, joina työ on tehty. Projektille tehty tunnit tulee kirjata ja varmentaa systemaattisella tavalla vähintään kerran kuukaudessa. Henkilön tekemä muu työaika tulee todentaa vähintään siten, että projektin kultakin raportointijaksolta saadaan luotettava tieto henkilön kyseisellä raportointijaksolla tekemästä kaikesta työajasta, jotta projektille kuuluva osuus palkkakustannuksista voidaan laskea.

Teholliseen työaikaan ei lasketa palkallisia poissaoloaikoja, kuten vuosiloma- ja sairaus-, äitiys-, vanhempain- ja isyysloma-aikaa eikä muuta välillistä työaikaan.

4.2 Henkilösivukustannukset

Henkilösivukustannuksiin luetaan palkallisista poissaoloista kertyneet palkat, lomarahat sekä sosiaaliturvamaksut, eläkemaksut, tapaturma- ja työttömyysvakuutusmaksut ja muut vastaavat työnantajamaksut sekä näiden maksujen palautukset. Henkilösivukustannuksiin voidaan sisällyttää myös muita henkilöstöstä aiheutuvia kustannuseriä (kuten työterveyshuolto ja työpaikkaruokailun kustannukset) siltä osin kun niitä ei ole sisällytetty yleiskustannuksiin.

Henkilösivukustannukset kohdistetaan projektille henkilösivukustannuskertoimen (hsk -kerroin) avulla. Yleensä henkilösivukustannuskertoimenä käytetään prosenttiosuutta projektille kohdistettujen välittömien palkkojen määrästä.

Tekes hyväksyy rahoituksen saajan esittämän hsk -kertoimen, jos kerroin on laskettu rahoituksen saajan kirjanpitolietojen pohjalta tavalla, joka täyttää luotettavan laskentatoimen vaatimukset. Kertoimen käytöstä on sovittava Tekesin kanssa etukäteen.

Jos rahoituksen saaja ei pysty luotettavasti laskemaan tai ei muusta syystä esitä kirjanpidosta johdettua kerrointa, Tekes hyväksyy hsk -kertoimen, joka on suuruudeltaan enintään 50 % projektin tehollisen työajan palkoista.

4.3 Yleiskustannukset

Yleiskustannuksilla tarkoitetaan sellaisia projektille kuuluvia kustannuksia, joita ei kohdisteta projektille suoraan, vaan kohdistaminen tehdään välillisesti, sovittujen aiheuttamisperiaatetta noudattavien jakopuusteiden avulla. Projektin kustannusten jaottelussa välittömiin ja välillisiin kustannuksiin tulee noudattaa organisaatiossa yleisesti käytettäviä periaatteita.

Yleiskustannuksiin voidaan lukea muun muassa hallinnon palveluista, koneiden ja laitteiden tukikelpoisista poistoista sekä tilojen käytöstä aiheutuneet kustannukset siltä osin, kun niitä ei organisaation yleisten laskentaperiaatteiden mukaan käsitellä välittöminä kustannuksina.

Yleiskustannukset kohdistetaan projektille yleiskustannuskertoimen (yk -kerroin) avulla. Yleensä yleiskustannuskertoimenä käytetään prosenttiosuutta projektille kohdistettujen tehollisen työajan palkkojen ja henkilösivukustannusten yhteismäärästä.

Tekes hyväksyy rahoituksen saajan esittämän yk -kertoimen, jos kerroin on laskettu rahoituksen saajan kirjanpitolietojen ja muun laskentatiedon pohjalta tavalla, joka täyttää luotettavan laskentatoimen vaatimukset. Kertoimen käytöstä on sovittava Tekesin kanssa etukäteen.

Jos rahoituksen saaja ei pysty luotettavasti laskemaan tai ei muusta syystä esitä kirjanpidontiedoistaan johdettua kerrointa, Tekes hyväksyy yk -kertoimen, joka on suuruudeltaan enintään 20 % projektin tehollisen työajan palkkojen ja henkilösivukustannusten yhteismäärästä.

4.4 Matkakustannukset

Hyväksyttäviä matkakustannuksia ovat verovapaista matkakustannusten korvauksista kyseisenä vuonna voimassa olevan Verohallinnon ohjeen mukaiset kulut. Matkakustannukset hyväksytään enintään vuosittain annettavan Verohallinnon päätöksen mukaisesti. Tekes hyväksyy matkakustannukset rahoituksen-saajaa koskevien muiden säännösten ja hallinnon määräysten mukaisina silloin, kun matkakustannusten korvaamisesta on annettu em. verohallinnon päätöksistä ja ohjeista poikkeavia säännöksiä.

4.5 Aine- ja tarvikekustannukset

Välittömästi projektin toteuttamiseen liittyvät aine- ja tarvikekustannukset hyväksytään projektin välittöminä kustannuksina.

4.6 Koneet ja laitteet

Kohdassa koneet ja laitteet esitetään ainoastaan projektin kestoajalla hankittujen uusien koneiden ja laitteiden *hankintamenot* siten kuin tässä kohdassa jäljempänä todetaan. Jo olemassa olevien tutkimus-yms. laitteiden *käytöstä* aiheutuvia kustannuksia Tekes hyväksyy kohdassa *Yleiskustannukset* tai kohdassa *Muut kustannukset* esitetyllä tavalla.

Tekes voi hyväksyä projektin välittömänä laitekustannuksena projektissa tarvittavan, uutena hankittavan *tutkimuslaitteen* hankintamenon, jos hankintameno on rahoitushakemuksessa yksilöity ja Tekes on sisällyttänyt sen rahoituspäätöksen liitteenä olevaan kustannusarvioon.

Henkilökohtaisten tietokoneiden, matkapuhelinten tai muiden vastaavien yleisten työskentelyvälineiden hankintamenoja ei voida sisällyttää projektin välittömiin laitekustannuksiin eikä muihin välittömiin kustannuseriin. Tällaiset kustannukset ovat luonteeltaan yleiskustannuksia, jotka sisältyvät yleiskustannuser-toimella tilittäviin kustannuksiin.

Tietokoneohjelmistojen ja muiden käyttöoikeuksien hankinta rinnastetaan laitteiden hankintaan.

4.7 Ostetut palvelut

Aidot, projektin toteuttamisen kannalta tarpeelliset palvelujen ostot voidaan hyväksyä projektin välittöminä kustannuksina. Aidosta palvelun ostosta on kyse silloin, kun rahoituksen saaja teettää osan hankkeensa työstä ulkopuolisella ja saa työn tulokset itselleen. Tällaisia palvelujen ostoja voivat olla mm. ulkopuoliselta alihankintana ostettavat suunnittelutyöt ja selvitykset, jotka edesauttavat rahoituksen saajan oman projektin toteuttamista.

Yhteishanketta ei voida koskaan muodostaa siten, että jonkin hankeosapuolen osuus esitettäisiin toisen osapuolen kustannusarviossa ostopalveluna. Kustannusarvio voi sisältää ainoastaan hakijalle kuuluvia kustannuksia.

4.8 Muut kustannukset

Kohtaan *Muut kustannukset* voidaan sisällyttää sellaiset projektista aiheutuneet välittömät kustannukset, joita ei voida sijoittaa mihinkään muuhun kustannuserään. Muut kustannukset on aina eriteltävä kustannustilityksessä.

Jo olemassa olevien kalliiden erityislaitteiden tai -tilojen käytöstä aiheutuneet kustannukset kohdistetaan usein suoraan kullekin laitteen tai tilan käyttäjälle. Kohdistus tehdään tuntiveloituksena tai muun käyttöä vastaavan perusteen mukaisesti. Tällaiset laitteiden ja tilojen käytöstä aiheutuneet kustannukset voidaan

hyväksyä projektin välittöminä kustannuksina joko kohdassa *Muut kustannukset* tai jollakin muulla kustannusrivillä, joka paremmin vastaa rahoituksen saajan kirjanpidon ohjeita.

Muut kustannukset voivat sisältää myös esimerkiksi seuraavia kustannuseriä siltä osin kuin niitä ei esitetä muissa kustannuskohdissa

- tiedonhankinnasta ja vastikkeettomasta projektin tulosten julkaisemisesta aiheutuneet kustannukset
- aineettomien oikeuksien hankkimisesta aiheutuneet kustannukset (kuten patentit)
- tutkijaliikkuvuudesta aiheutuneet kustannukset (ks. kohta 5)

4.9 Kustannukset, joita ei hyväksytä

Hyväksyttäviä kustannuksia eivät ole esim. edustuskulut, stipendit, apurahat, mainos- ja markkinointikustannukset, lahjoitukset ja rahoituskulut.

4.10 Tulojen huomioon ottaminen

Organisaation projektin saamia tuloja tai organisaation muita tuloja ei oteta huomioon projektin kustannuksia hyväksyttäessä lukuun ottamatta näiden yleisten ehtojen kohdan 11.4 mukaisia koneiden tai laitteiden luovutuksesta saatua tuloja

5. Kansainvälinen tutkijaliikkuvuus

5.1 Tutkijaliikkuvuuden käsite

Tutkijaliikkuvuudella tarkoitetaan yhtäjaksoisesti yli kolme kuukautta kestävästä työskentelystä ulkomailla tai ulkomaisen tutkijan työskentelystä suomalaisen tutkimusorganisaation palveluksessa. Tutkijaliikkuvuudesta on kysymys silloin, kun rahoituksen saaja tekee osan projektin tutkimustyöstä Suomessa ja osan ulkomailla. Vaihtoehtoisesti ulkomailta voidaan palkata tutkija Suomessa tehtävään tutkimusprojektiin. Teke- sin rahoittamassa liikkuvuudessa tulee olla kysymys aidosta hanketta hyödyttävästä tutkimustyöstä.

5.2 Tutkijaliikkuvuuden rahoitus

Tekes voi korvata rahoituksen saajalle tutkijanvaihdoista aiheutuneet kustannukset siltä osin kun ne noudattavat rahoituksen saajaa koskevia säästöksiä ja näiden perustella organisaatiossa yleisesti noudatettavia ulkomaantyötä koskevia korvausperusteita. Tekes arvioi liikkuvuudesta aiheutuvien esitettyjen kustannusten kohtuullisuutta valtiovarainministeriön valtion virastoille ja laitoksille antaman määräyksen/suosituksen 'Eräät ulkomaantyön palvelussuhteen ehdot' (VM 4/2007, 7.5.2007) pohjalta, ellei määräys ole ristiriidassa rahoituksen saajaa koskevien säännösten tai palkkausta koskevien sopimusten kanssa.

Kaikkiin tutkijanvaihdon hyväksyttäviin kustannuksiin sovelletaan samaa rahoitusprosenttia kuin koko projektissa. Liikkuvuudesta aiheutuvia kustannuksia hyväksytään rahoitettavan projektin osana enintään kolmen vuoden ajalta. Rahoituksen saajan on toimitettava Tekesiin erittely tutkijavaihdon suunnitelluista kustannuksista.

5.3 Tutkijaliikkuvuuden lisäarvo projektille

Tekes rahoittaa vain sellaista tutkijaliikkuvuutta, josta syntyneisiin tuloksiin rahoituksen saaja saa vähintään tutkimuksellisen ja koulutuksellisen käyttö- ja hyödyntämisoikeuden korvauksetta ja maailmanlaajuisesti projektiin liittyvässä tutkimustoiminnassaan. Tutkija ei saa allekirjoittaa tutkijavaihtosopimuksia ennen kuin rahoituksen saaja on antanut tutkijalle luvan allekirjoittaa sopimukset ja/tai sitoumukset vastaanottavan yhteisön kanssa.

6. Projektin raportointi Tekesille

Tekes seuraa projektien edistymistä ja arvioi saavutettuja tuloksia sekä niiden hyödyntämismahdollisuuksia. Seurantaan varten rahoituksen saajan on raportoitava projektista Tekesille tutkimusrahoituspäätöksen ja näiden yleisten ehtojen mukaisesti. Rahoituksen saajan tulee toimittaa Tekesille oikeat ja riittävät tiedot tutkimusrahoituksen maksamista varten.

6.1 Väliraportointi

Rahoituksen saajan tulee antaa väliraportti Tekesille tutkimusrahoituspäätöksessä mainitun aikataulun mukaisesti. Väliraportointi sisältää julkisen tutkimuksen raportti -lomakkeen ja kustannustilityslomakkeen.

6.1.1 Julkisen tutkimuksen raportti -lomake

Väliraportoinnin yhteydessä rahoituksen saajan tulee toimittaa Tekesille projektin vastuullisen johtajan allekirjoittama selvitys projektin edistymisestä Julkisen tutkimuksen raportti -lomakkeella.

6.1.2 Kustannustilitys

Väliraportoinnin yhteydessä rahoituksen saajan tulee toimittaa Tekesille kustannustilityslomake kaikilta osin täytettynä. Toteutuneet kokonaiskustannukset ilmoitetaan kustannustilityksessä kustannusarvion mukaisesti kustannuslajeittain eriteltynä. Kustannustilityslomakkeessa tulee ilmoittaa sekä tilityskauden toteutuneet kokonaiskustannukset että kumulatiiviset kokonaiskustannukset koko rahoituspäätöksen ajalta kustannuslajeittain eriteltynä.

Kustannustilityksestä tulee käydä ilmi myös Tekesistä haettava rahoitusosuus projektin tilittävistä kokonaiskustannuksista. Rahoituksensaaja voi halutessaan liittää kustannustilityksen mukaan laskun, joka vastaa Tekesin rahoitusosuutta projektin toteutuneista hyväksyttävistä kustannuksista. Lasku ei ole pakollinen.

Rahoituksen toteutuminen tulee esittää rahoitussuunnitelman mukaisesti eriteltynä.

Kustannustilityksen allekirjoittajalla / allekirjoittajilla on oltava rahoituksensaajan puolesta nimenkirjoitusoikeus.

6.2 Loppuraportointi

Loppuraportti tulee toimittaa Tekesiin tutkimusrahoituspäätöksessä mainitun aikataulun mukaisesti. Loppuraportin tarkoituksena on seurata tavoitteiden saavuttamista ja tulosten hyödyntämistä. Raportin allekirjoittaa projektin vastuullinen johtaja.

Loppuraportoinnissa rahoituksen saajan tulee toimittaa Tekesiin julkisen tutkimuksen raportti -lomake ja kustannustilityslomake samalla tavalla täytettynä ja allekirjoitettuna kuin kohdassa väliraportointi on edellytetty. Ellei projektin johtoryhmä ole Tekesin luvalla perustellusta syystä muuta päättänyt, loppuraportoinnin yhteydessä on Tekesille toimitettava myös erillinen, vapaamuotoinen sisältöraportti, jossa laajasti kuvataan projektin keskeiset tulokset ja johtopäätökset.

Loppuraportti on julkinen, joten siihen ei tule sisällyttää liikesalaisuuksia. Tulosten raportoinnin kannalta olennainen tieto, johon sisältyy myös liikesalaisuuksia, tulee esittää erillisessä, ei julkaistavassa liitteessä.

Loppustilityksen yhteydessä on aina toimitettava ulkopuolisen auktorisoidun tilintarkastajan lausunto (tarkastuslausunto). Lausunnon tulee koskea projektin kokonaiskustannuksia projektin kokonaiskestoajalta.

Lausunnossa otetaan kantaa mm. seuraaviin asioihin:

- mitkä ovat projektin kokonaiskustannukset ja millä aikavälillä ne ovat syntyneet
- perustuvatko kustannukset hyväksyttäviin, nettomääräisiin (ei hyvityslaskuja eikä -suorituksia), maksettuihin kustannuksiin hakijan kirjanpidossa

- onko kustannustilitys laadittu päätöksen ja rahoitusehtojen mukaisesti niin, että siihen ei ole sisällytetty muita kustannuseriä ja että projektin kustannukset ovat todennettavissa projektkirjanpidosta
- ovatko kustannukset maksettuja ja syntyneet projektin toteutumisaikana
- onko julkisia hankintoja koskevia säännöksiä noudatettu

6.3 Jälkiseurantaraportointi

Tebes seuraa rahoituksen vaikuttavuutta myös projektien päättymisen jälkeen. Projektien vastuullisille johtajille Tebes lähettää jälkiseurantaraporttilomakkeen noin kolme vuotta projektin päättymisestä. Jälkiseurantaraportointi on osa projektin raportointia, johon rahoituksen saaja sitoutuu.

7. Projektin alkuperäisestä suunnitelmasta poikkeaminen

Rahoituksen saajan tulee ilmoittaa Tekesille viipymättä kirjallisesti projektin toteutumiseen vaikuttavasta vähäistä suuremmasta muutoksesta projektisuunnitelmaan, kustannusarvioon, rahoitussuunnitelmaan tai aikatauluun, tai muusta tutkimusrahoituksen käyttöön vaikuttavasta seikasta. Projektimuutoksiin on saatava Tekesin kirjallinen hyväksyminen.

Projektimuutoksia haetaan etukäteen Tekesin [www-sivuilta](http://www.sivuilla) saatavalla lomakkeella.

8. Projektin tulosten julkisuus ja tuloksiin liittyvät oikeudet

Projektin tulokset ovat julkisia projektin päättymisen jälkeen, ellei laista muuta johdu tai johtoryhmä ja Tebes yksittäistapauksessa ja objektiivisesti tarkastellen erittäin painavista syistä, kuten maanpuolustukseen tai yleiseen turvallisuuteen liittyen, toisin päätä.

Rahoituksen saajan on huolehdittava, että sen työntekijöiden projektissa aikaansaamien tulosten omistus- ja immateriaalioikeudet siirtyvät sille lain mukaisesti tai erikseen sovituilla siirtosopimuksilla. Yksittäistapauksissa liittyen kansainväliseen tutkijaliikkuvuuteen rahoituksen saaja voi hankkeen muita projektiosapuolia kuultuaan hyväksyä tutkijaliikkuvuuteen liittyvän sopimuksen, jonka mukaan tulosten omistusoikeudet mukaan lukien immateriaalioikeudet eivät siirry rahoituksen saajan omistukseen. Kuuleminen voi tapahtua esimerkiksi projektin johtoryhmässä ja sen on tapahduttava ennen tutkijaliikkuvuuden toteuttamista.

Tuloksen omistaa sen aikaansaanut osapuoli. Omistajalla on ensisijainen oikeus päättää tuloksen suojaamisesta ja luovuttamisesta. Omistaja vastaa suojauksesta aiheutuneista kustannuksista, elleivät osapuolet keskenään toisin sovi.

Rahoituksen saajan tulee sopia erikseen projektin tulosten omistus- ja käyttöoikeuksista muiden osapuolten kanssa. Rahoituksen saajan tulee huolehtia, että sopimukset eivät ole ristiriidassa EY:n valtioneuvoston päätöksen kanssa mukaan lukien Unionin toiminnasta tehdyn sopimuksen (TFEU) 107 - 109 artiklat (2008/C 115/01) ja Unionin puitteet tutkimus- ja kehitystyöhön sekä innovaatiotoimintaan myönnettävälle valtiontuelle (2006/C 323/01) sekä rahoituksen saajaa koskevat maksullisen suoritustuotannon hinnoittelua säätelevät normit.

Rahoituksen saajan tulee saada tulosten omistus- ja käyttöoikeuksia luovutettaessa yrityksiltä teollis- ja tekijänoikeuksista käypää hintaa vastaava korvaus, jonka määrittelyssä on otettava huomioon sekä edellä mainittujen säädösten mukaiset liiketaloudelliset periaatteet sekä kysynnän ja markkinatilanteen mukainen markkinahinta. Immateriaalioikeuksista maksettava korvaus tulee määritellä läpinäkyvällä ja objektiivisella tavalla, ja korvausta määriteltäessä tulee ottaa huomioon yritysten panostukset projektiin sekä se, onko kyseessä omistusoikeuden vai käyttöoikeuden luovutus. Ne projektin tulokset, joihin ei kohdistu immateriaalioikeuksia, tulee saattaa laajaan jakeluun asiasta kiinnostuneille kolmansille osapuolille.

Tavoitteena on tulosten tehokas ja laaja-alainen hyödyntäminen kotimaisessa teollisuudessa. Tulosten käyttöoikeuksia on tarjottava ensisijaisesti Suomessa toimiville yrityksille. Tutkijan intressiyritystä kohdellaan tulosten hyödyntämisestä päätettäessä objektiivisesti ja samoin kuin muitakin yrityksiä ottaen huomioon vastuullista johtajaa koskevat kohdassa 2.2. mainitut esteet.

Elleivät projektiosapuolet toisin sovi, rahoituksen saajan on tarjottava etuosto-oikeutta tuloksiin viimeistään neljän kuukauden kuluessa projektin päättymisestä yrityksille, jotka ovat rahoittaneet projektia tai luovuttaneet projektin käyttöön muuta projektin toteuttamisen kannalta välttämätöntä panostusta. Rahoituksen saajan on varattava etuostoon oikeutetuille kohtuullinen aika antaa vastauksensa tarjoukseen. Projektin käyttöön luovutetulla muulla panostuksella tarkoitetaan sellaista työtä, laitteita, ohjelmistoja tai muuta projektissa tarvittavaa panosta, jota käytetään tutkimuksen välineenä, ei tutkimuskohteena. Muu panostus tulee arvottaa euromääräisenä ja sen toteutumista on seurattava johtoryhmässä.

9. Projektin valvonta ja tarkastus

Rahoituksen saajan tulee antaa Tekesille tämän rahoituspäätöksen ehtojen noudattamisen ja projektin toteuttamisen valvomiseksi oikeat ja riittävät tiedot.

Tekesillä, Euroopan komissiolla ja tilintarkastustuomioistuimella on oikeus suorittaa rahoituksen maksamisessa ja käytön valvonnassa tarpeellisia rahoituksen saajan talouteen ja toimintaan kohdistuvia tarkastuksia. Jos rahoitus on myönnetty valtionavustuslain 7 pykälän 2 momentissa säädetyllä tavalla käytettäväksi rahoituspäätöksen mukaista käyttötarkoitusta toteuttavan muun kuin saajan projektiin, Tekesillä on oikeus tarvittaessa tarkastaa rahoituspäätöksen mukaista projektia toteuttavan taloutta ja toimintaa.

Tekes voi päätöksellään valtuuttaa toisen viranomaisen tai ulkopuolisen tilintarkastajan suorittamaan edellisessä kappaleessa tarkoitettuja tarkastuksia. Tilintarkastajan tulee olla tilintarkastuslaissa (936/1994) tai julkishallinnon ja -talouden tilintarkastajista annetussa laissa (467/1999) tarkoitettu hyväksytty tilintarkastaja tai tilintarkastusyhteisö. Tilintarkastusyhteisön on nimettävä tarkastuksesta vastuullinen tilintarkastaja.

Ulkopuolinen asiantuntija voi Tekesin pyynnöstä avustaa tarkastuksessa.

Tilintarkastajaan ja ulkopuoliseen asiantuntijaan sovelletaan hallintomenettelylakia (598/1982), kielilakia (148/1922), viranomaisten toiminnan julkisuudesta annettua lakia (621/1999) sekä valtion virkamieslain (750/1994) 14 ja 15 pykälää.

Tilintarkastajaan ja ulkopuoliseen asiantuntijaan sovelletaan rikosoikeudellista virkavastuuta koskevia säännöksiä.

Tarkastusta varten projektikirjanpito ja tilityksiin liittyvä aineisto on säilytettävä kirjanpitolain (1336/1997) 2 luvun 10 pykälän tai 7 luvun 5 pykälän mukaisesti. Rahoituksen saajan on korvauksetta annettava tarkastusta suorittavalle virkamiehelle ja edellä tarkoitettulle tilintarkastajalle kaikki tarkastuksen kannalta tarpeelliset tiedot ja selvitykset, asiakirjat, tallenteet ja muu aineisto sekä muutoinkin avustettava tarkastuksessa.

Tarkastusta suorittavalla virkamiehellä ja edellä tarkoitettulla tilintarkastajalla on oikeus ottaa tarkastuksen kohteena oleva aineisto haltuunsa, jos tarkastaminen sitä edellyttää. Aineiston haltuunotosta on tarkastuksen yhteydessä laadittava pöytäkirja. Siinä on mainittava haltuunoton tarkoitus ja haltuun otettu aineisto. Aineisto on palautettava viipymättä, kun sitä ei enää tarvita tarkastuksen suorittamiseksi.

Tarkastusta suorittavalla virkamiehellä ja edellä tarkoitettulla tilintarkastajalla on oikeus päästä tarkastuksen edellyttämässä laajuudessa rahoituksen saajan hallinnassa tai käytössä oleviin liike-, varasto- tai muihin vastaaviin ammatin tai elinkeinon harjoittamiseen käytettäviin tiloihin ja muille alueille, joiden oloilla on merkitystä rahoituksen myöntämiselle ja käytön valvonnalle. Tarkastusta ei saa suorittaa kotirauhan piiriin kuuluvissa tiloissa.

Tarkastusoikeus on voimassa myös projektin päättymisen jälkeen.

10. Maksatuksen keskeytys

Tekes voi päätöksellään määrätä rahoituksen maksamisen keskeytettäväksi, jos

1. on perusteltua aihetta epäillä, että rahoituksen saaja laiminlyö näiden yleisten ehtojen mukaiset tiedonantovelvollisuutensa (ei anna oikeita ja riittäviä tietoja maksamista tai rahoituspäätöksen noudattamisen valvomista varten taikka projektin toteuttamiseen vaikuttavista muutoksista) tai käyttää rahoitusta rahoituspäätöksen ja näiden ehtojen vastaisesti;
2. ne perusteet, joilla rahoitus on myönnetty, ovat olennaisesti muuttuneet; taikka
3. Euroopan unioninlainsäädännössä edellytetään maksamisen keskeyttämistä.

11. Rahoituksen palauttaminen ja takaisinperintä

11.1 Rahoituksen palauttaminen

Rahoituksen saajan tulee viipymättä palauttaa virheellisesti, liikaa tai ilmeisen perusteettomasti saamansa rahoitus tai sen osa. Rahoituksen saajan tulee palauttaa rahoitus tai sen osa myös, jos rahoitusta ei voida käyttää tässä rahoituspäätöksessä edellytetyllä tavalla. Jos palautettava määrä on enintään 10 euroa, se saadaan jättää palauttamatta.

11.2 Rahoituksen takaisinperintä

Tebes määrää rahoituksen maksamisen lopetettavaksi sekä jo maksetun rahoituksen takaisinperittäväksi valtionavustuslain 21 §:n mukaisissa tilanteissa. Tekesillä on lisäksi oikeus määrätä rahoituksen maksaminen lopetettavaksi sekä jo maksettu rahoitus tai sen osa takaisin perittäväksi valtionavustuslain 22 §:n mukaisissa tilanteissa.

Maksettava palautettavalle tai takaisinperittäväälle määrälle on rahoituksen maksupäivästä korkolain (633/1982) 3 pykälän 2 momentin mukaista vuotuista korkoa lisättynä kolmella prosenttiyksiköllä. Tekesin asettaman eräpäivän ylittävältä ajalta on takaisinperittäväälle määrälle maksettava vuotuista viivästyskorkoa korkolain 4 pykälän 1 momentissa tarkoitetun korkokannan mukaan.

Valtionavustuslain 26 §:n nojalla Tekes voi päättää, että osa palautettavasta tai takaisinperittävästä avustuksesta, sille laskettavasta korosta tai viivästyskorosta jätetään perimättä. Erittäin painavasta syystä Tekes voi päättää, että palautettava tai takaisinperittävä määrä, sille laskettava korko tai viivästyskorko jätetään kokonaan perimättä.

Tebes voi vähentää palautettavan tai takaisin perittävän avustuksen muusta rahoituksensaajalle myönnetystä avustuksesta.

11.3 Koneiden ja laitteiden käyttötarkoituksen muutos tai luovutus

Jos viiden vuoden aikana rahoituksen kohteena olevien, projektin toteuttamisen kannalta keskeisten koneiden tai laitteiden hankkimisen jälkeen niiden käyttötarkoitus muuttuu tai omaisuus luovutetaan tai muutoin siirtyy toisen omistukseen tai hallintaan eikä tilalle hankita uutta vastaavaa omaisuutta, on rahoitusta vastaava suhteellinen osa omaisuuden arvosta palautettava Tekesille kuuden kuukauden kuluessa edellä tarkoitettua olosuhteiden muutoksesta.

Vastaavasti on meneteltävä vahinkotapahtuman sattuessa vakuutetulle omaisuudelle. Mitä edellä on sanottu omaisuuden arvosta, koskee tällöin saatavaa vakuutus- tai muuta korvausta.

12. Vanheneminen

Oikeus saada maksatus myönnetystä rahoituksesta raukeaa, jos rahoituksen saaja ei ole toimittanut rahoituspäätöksen mukaisia, rahoituksen maksamista varten tarvittavia hyväksyttäviä raportteja rahoituspäätöksessä mainitun raportointiaikataulun mukaisesti.

Velvollisuus palauttaa rahoitus tai sen osa raukeaa, kun kymmenen vuotta on kulunut rahoituksen tai sen viimeisen erän maksamisesta.

14. Väärinkäytökset

Jos projektin yhteydessä on aihetta epäillä rahoituksen saajan syyllistyneen rikoslain 29 luvun (Rikoksista julkista taloutta vastaan) 5-10 pykälissä tarkoitettuihin väärinkäytöksiin, Tekes ryhtyy asian vaatimiin toimenpiteisiin.

15. Tutkimusrahoituksen erityisehdot

Jos tutkimusrahoituspäätöksen Muut ehdot -kohdassa on mainittu, että projekti toteutetaan EAKR -osarahoitteisena projektina, sovelletaan kyseistä rahoitusta koskevia rahoituspäätöksen liitteenä olevia EAKR -ehtoja sekä näiden yleisten ehtojen kohtia 1-14 siltä osin kuin EAKR -erityisehdoissa ei toisin määrätä.

Kyseessä on projektin väliraportti ☐ jaksorahoitusraportti ☐ loppuraportti ☐
PROJEKTIN TUNNISTETIEDOT

Projektin nimi			Lyhenne
Diaarinumero	Päätösnumero	Raportointikauden alkamispäivä	Päätymispäivä
Projektista vastaava organisaatio			
Projektin toteuttava tutkimusyksikkö			
Yhteyshenkilö projektia koskevissa asioissa		Puhelinnumero	

RAPORTOINTIOHJE JULKISILLE TUTKIMUSLAITOKSILLE JA KORKEAKOULUILLE

Tekes seuraa projektien edistymistä ja arvioi saavutettuja tuloksia. Seuranta varten asiakkaan on laadittava projektia koskevassa päätöksessä mainittu väli-, jaksorahoitus- ja/tai loppuraportti ja toimitettava ne Tekesille päätöksessä olevan aikataulun mukaisesti. Raportit allekirjoittaa projektin vastuullinen johtaja. Raportit on toimitettava Tekesiin (Tekes, kirjaamo, Kyliinportti 2, PL 69, 00101 Helsinki).

Projektin raportoinnissa on käsiteltävä ainakin tässä lomakkeessa mainittuja asioita. Raporttilomakkeen liitteenä voi Tekesille toimittaa kehitystyön tuloksista kertovia erillisiä raportteja ja muuta projektin etenemistä kuvaavaa materiaalia kuten projektissa syntyneitä opinnäytetöitä tai tieteellisiä julkaisuja. Erillinen, laaja sisältöraportti tulee liittää ainakin jaksorahoitus- ja loppuraporttien yhteyteen.

Tekes maksaa myöntämänsä rahoituksen saapuneiden raporttien ja kustannustilitysten sekä tapauskohtaisesti pyytamiensä lisäselvitysten perusteella. Samalle ajanjaksolle kohdistuva raportti ja kustannustilitys on toimitettava Tekesille samanaikaisesti. Rahoitus maksetaan vasta kaikkien maksupäätöksen edellyttämien dokumenttien saavuttua.

TUTKIMUSYKSIKÖN TILANNE

1. Tutkimusyksikön tilannetta kuvaavat lisätiedot ja toimintaan merkittävästi vaikuttaneet muutokset. Esimerkiksi tiedot yksikköä koskevista ulkopuolisista arvioinneista sekä merkittävät muutokset tutkimusyksikön tilajärjestelyissä, tutkimuslaitteistoissa, organisaatorakenteessa, tutkimusstrategiassa tai panostusten määrässä.

Yksikön tilannetta ei tarvitse raportoida, ellei siinä ole tapahtunut oleellisia muutoksia hakemusvaiheeseen verrattuna.

PROJEKTIN TOTEUTUS (tarvittaessa laajempi vapaamuotoinen kuvaus liitteeksi)

1. Projektin sisällön toteutuminen. Toteutetut työvaiheet ja saavutetut tulokset. Toteutuman vertailu suunnitelmaan.
2. Resurssien käyttö ja yhteistyö. Lyhyt selvitys johtoryhmän ja yhteistyöverkostojen toiminnasta sekä raportointikauden henkilöresursseista, alihankinnoista ja tärkeimmistä laite- ja tarvikehankinnoista. Toteutuman vertailu suunnitelmaan.
3. Mahdolliset ongelmat ja muutostarpeet alkuperäiseen suunnitelmaan. Projektissa mahdollisesti ilmenneet ongelmat sekä projektisuunnitelman, aikataulun tai kustannus- ja rahoitussuunnitelman muutostarpeet perusteluineen.

PROJEKTIN TULOSTEN HYÖDYNTÄMISNÄKYMÄT JA MUUT VAIKUTUKSET

1. Teknologisen ja muun osaamisen kehittyminen ja leviäminen raportointijakson aikana. Raportoitavalla kaudella syntynyt uusi tieto tai muu etu lähtötilanteeseen verrattuna. Syntyneet julkaisut, raportit ja opinnäytetyöt (luettelo) sekä muu tutkimustuloksista tiedottaminen. Projektissa mahdollisesti syntyneiden teollisoikeuksien käsittelytapa.
2. Tulosten hyödyntämisen näkymät. Tulosten hyödyntämisen näkymät verrattuna ajankohtaan, jolloin projekti päätettiin käynnistää. Hyödyntämisen näkymiin mahdollisesti vaikuttava kehitys markkinoissa, teknologiassa ja yhteistyöverkostoissa. Mahdolliset muutokset yritysten sitoutumisessa tutkimustyöhön.
3. Projektin välilliset vaikutukset muissa organisaatioissa ja/tai yhteiskunnalliset vaikutukset.

PÄÄTÖKSEN ERITYISEHTOJEN TOTEUTUMINEN

Mikäli Tekes on päätöksessä asettanut rahoitukselle erityisehtoja, niiden toteutuman tilanteesta on esitettävä yhteenveto.

PROJEKTIN VASTUULLISEN JOHTAJAN ALLEKIRJOITUS

Vakuutan, että raportin tiedot ovat oikeita.

Paikka ja aika
Allekirjoittajan asema:

Allekirjoitus
Nimenselvennys:

Tämä sivu täytetään vain projektin LOPPURAPORTIN YHTEYDESSÄ

YHTEENVETO PROJEKTIN TULOKSISTA JA VAIKUTUKSISTA

Mitä on valmiina projektin päätyttyä? Saavutettiin projektiin alussa asetetut tekniset ja tutkimukselliset tavoitteet?
Tärkeimmät syyt, joiden vuoksi projekti mahdollisesti onnistui ennakoitua paremmin/heikommin?

SEURANTAKYSYMYKSET
Mitä projektin tuloksena syntyi?

Uusi aineellinen tuote	☐	Entisen korvaava palvelutuote	☐
Uusi tuotantoprosessi	☐	Menetelmä tai ohjelmisto omaan käyttöön	☐
Uusi palvelutuote	☐	Teknologia, jolla on useita sovelluksia	☐
Entisen korvaava aineellinen tuote	☐	Perusosaamista projektin tutkimusalueelta	☐
Entisen korvaava tuotantoprosessi	☐	Muu	☐

Missä muodossa tulokset hyödynnetään?

Osallistuvat yritykset hyödyntävät nimetyissä tuotteissa	☐	Kunnat hyödyntävät	☐
Osallistuvat yritykset hyöd. myöh. päätettävällä tavalla	☐	Hyödynnetään tutkimuksessa	☐
Muut yritykset hyödyntävät	☐	Hyödynnetään tuotteistettuna tutkimuspalveluna	☐
Valtion organisaatiot hyödyntävät	☐	On liian aikaista ottaa kantaa hyödyntämiseen	☐

Projektissa syntyneiden patenttien, julkaisujen ja opinnäytetöiden lukumäärä (kpl)

Väitöskirjat	_____	Muut teollisoikeuksien suojat kuin patentit	_____
Muut akateemiset opinnäytetyöt	_____	Kansainväliset tieteelliset julkaisut	_____
Muut opinnäytetyöt	_____	Tieteelliset raportit, ammattilehtien artikkelit tms.	_____
Patentit (+ pat.hakem. ja patentoitavat keksinnöt)	_____	Teknologiaa/tiedettä käsittelevät muut lehtiartikkelit	_____

Miten projekti on vaikuttanut tutkimusryhmää?

Strategian muutos	☐	Tutkimusryhmä on ottanut haltuun uuden teknologian	☐
Lisääntyneet yhteydet yrityksiin	☐	Muu vaikutus	☐
Lisääntyneet yhteydet kotimaisiin tutkimusryhmiin	☐	Ei vaikutusta	☐
Lisääntyneet yhteydet ulkomaisiin tutkimusryhmiin	☐	Ennakoimaton, vahingollinen vaikutus	☐

Miten projekti on muuttanut tutkimusryhmän teknologista asemaa suhteessa kansainväliseen huippututkimukseen?

Parantuu selvästi	☐	Heikentyy jonkin verran	☐
Parantuu jonkin verran	☐	Heikentyy selvästi	☐
Pysyy ennallaan	☐		

Miten projektissa tehty työ jatkuu?

Projektit kokonaisuus päättyi	☐	Tuotekehityksen tulokset tuotteistetaan	☐
Projekti jatkuu uutena tutkimusprojektina	☐	Projekti jatkuu muussa muodossa	☐
Projekti jatkuu yrityksen tuotekehitystyönä	☐		

KUSTANNUSTILITYS

TEKESIN TUTKIMUSRAHOITUKSELLA TOTEUTETTAVASTA HANKKEESTA

Tämä lomake on saatavissa Tekesin [www-palvelusta http://www.tekes.fi](http://www.tekes.fi)

1.1.2010

1. PROJEKTIN TUNNISTETIEDOT			
Diäarinro:	_____	Päätösno:	_____ Pvm: _____
Ohjelma:	_____	Projektin nimilyhenne:	_____
Projektin koko nimi:	_____		
Raportoitava kausi:	_____	---	_____
Suorittaja (organisaatio):	_____		
Vastuullinen johtaja:	_____	Puhelin:	_____
Sähköpostiosoite:	_____		
Kust.tilitys yhdyshenkilö:	_____	Puhelin:	_____
Sähköpostiosoite:	_____		
Taloushallinnon yhdyshenkilö :	_____	Puhelin:	_____
Sähköpostiosoite:	_____		

2. KUSTANNUSTILITYS						
Henkilösivukustannuserroin*:		%	Aikaisemmin hyväksytyt kustannukset	Kustannukset ajalta-.....	Kustannus- kertymä yhteensä	Kustannus- arvio (päättös)
Yleiskustannuserroin*:		%				
			[euro]	[euro]	[euro]	[euro]
Rahapalkat teholliselta työajalta (A) **	A =					
Henkilösivukustannukset B = __ % x A**	B =					
Yleiskustannukset C = __ % x (A + B)	C =					
Matkakustannukset						
Aine- ja tarvikekustannukset						
Koneet ja laitteet						
Ostetut palvelut						
Muut kustannukset (eriteltävä)						
Kustannukset yhteensä						

* Projektille hyväksytyt henkilösivu- ja yleiskustannuskertoimet (%) on laskettavissa rahoituspäätöksen liitteenä olevan kustannusarvion luvuista.

** Erittely raportoiduista palkoista ja henkilösivukustannuksista esitetään kustannustilityslomakkeen sivulla 3.

Mikäli organisaatio ei voi vähentää arvonlisäveroa toiminnassaan, se tulee sisällyttää kustannuksiin.

Rahoituspäätöksen mukainen Tekesin osuus on _____ % haetuista hyväksyttävistä kokonaiskustannuksista.

Tämän tilityksen perusteella Tekesiltä laskutetaan _____ euroa.

Asiakkaan mahdollinen projektikohtainen viite (nro tai muu tunnistus)

KUSTANNUSTILITYS

TEKESIN TUTKIMUSRAHOITUKSELLA TOTEUTETTAVASTA HANKKEESTA

Päätösno:

3. RAHOITUSSUUNNITELMAN TOTEUTUMINEN

	Aikaisemmin	Kausi	Kertymä	Rahoitus- suunnitelma (päättös)
Tekesin rahoitus				
Muu julkinen rahoitus				
Oma rahoitus				
Muu rahoitus (erittely alle):				
Rahoitus yhteensä				

Lisäselvityksiä:

5. KUSTANNUSTILITYKSESTÄ VASTAAVAN HENKILÖN VAKUUTUS (aina allekirjoitettava)

Olen tarkastanut rahoituspäätöksen nro kustannustilityksen ajalta -

Kustannustilitys on laadittu ja hyväksytty noudattaen rahoituksen saajaa koskevia säädöksiä ja määräyksiä sekä rahoituksen saajan taloushallinnon antamia ohjeita.

Tilitettävät kokonaiskustannukset euroa ovat hankkeesta aiheutuneita, maksettuja ja edellä mainitun rahoituspäätöksen ja sen liitteenä olevien ehtojen mukaisia ja ne perustuvat organisaation kirjanpitoon.

(Paikka ja aika)

(Kustannustilityksestä vastaavan allekirjoitus)

Nimen selvennys:

6. TARKASTUSLAUSUNTO (Annetaan lopputilityksen yhteydessä yleisten rahoitusehtojen mukaisesti)

Olen tänään tarkastanut projektin rahoituspäätösno kustannustilityksen
ajalta - .

Tilitetyt kokonaiskustannukset euroa perustuvat hyväksyttäviin, nettomääräisiin (ei hyvityslaskuja), maksettuihin menoihin n kirjanpidossa.

(HUOM! Tilintarkastajan lausunto annetaan projektin kokonaiskustannuksista projektin koko kestoajalta)

Vahvistan myös, että kustannustilitys on laadittu edellä mainitun päätöksen ja Tekesin yleisten ehtojen mukaisesti eikä siihen ole sisällytetty muita kustannuseriä, ja että projektin kokonaiskustannukset ovat todennettavissa yleisten ehtojen mukaisesti avatusta projektikirjanpidosta.

(Paikka ja aika)

(Allekirjoitus)

Nimen selvennys:

Sivu 3/3

Ajalta: _____

* Projektiin käytetty tehollinen työaika tulee dokumentoida. Mikäli organisaatiolla ei ole yleisesti käytössään työaikakirjanpitoa, tulee projektiin osallistuvien tutkijoiden projektiin käyttämää tehollista työaikaa muulla luotettavalla tavalla.

** Henkilösivukustannukset määräytyvät prosenttiosuutena tehollisen työajan palkoista. Henkilösivukustannusten hyväksyttävä määrä on esitetty Tekesin rahoituspäätöksen liitteenä olevassa kustannusarviossa. Henkilösivukustannuksiin luettavat kustannuserät, katso yleiset ehdot kohta 4.2.

OIKAISUVAATIMUSOSOITUS

Tekes - teknologian ja innovaatioiden kehittämiskeskuksen antamaan päätökseen saa siihen tyytymätön asianosainen hakea muutosta vaatimalla oikaisua. Oikaisuvaatimus tehdään kirjallisesti ja se on tehtävä 30 päivän kuluessa Tekesin päätöksen tiedoksisaantipäivästä, sitä päivää lukuunottamatta. Tiedoksi-antopäivän osoittaa tiedoksianto- tai -saanti-todistus. Mikäli päätös toimitetaan postitse, asianosaisen katsotaan saaneen päätöksestä tiedon seitsemäntenä päivänä siitä, kun päätös on annettu postin välitettäväksi.

Oikaisuvaatimuksessa on ilmoitettava

- oikaisuvaatimuksen esittäjän nimi
- päätös, johon haetaan oikaisua
- miltä kohdin päätökseen haetaan oikaisua ja mitä muutoksia siihen vaaditaan tehtäväksi
- perusteet, joilla oikaisua vaaditaan.

Oikaisuvaatimuksen esittäjän laillisen edustajan tai asiamiehen on allekirjoitettava oikaisukirjelmä. Asiamiehen on liitettävä kirjelmään valtakirja.

Oikaisuvaatimus on toimitettava määräajassa virka-aikana klo 8.00 – 16.15 Tekesin kirjaamoon. Omalla vastuulla vaatimuksen voi lähettää postin tai lähetin välityksellä, telekopiona tai sähköpostitse (kirjaamo@tekes.fi) niin ajoissa, että se ehtii perille määräajan viimeisenä päivänä virka-aikana. Myöhästyneet oikaisuvaatimukset jätetään tutkimatta.

2.1.2007

TUTKIMUSRAHOITUSPÄÄTÖKSEN VASTAANOTTO- JA HYVÄKSYMISILMOITUS

Tutkimusrahoituspäätös nro _____ / _____ Diaarinumero _____ / _____ / _____

Projektin nimi _____

Rahoituksensaaja (organisaatio) _____

on vastaanottanut yllämainitun Tekesin tutkimusrahoituspäätöksen ja hyväksyy sen ehdot.

- ☐ Organisaation kirjanpitoon on avattu projektikoodi tai vastaava, jolla päätöksen tarkoittamasta tutkimustyöstä aiheutuvat kustannukset voidaan erottaa rahoituksen saajan kirjanpidossa.
- ☐ Projektissa työskentelevien henkilöiden työajan kohdistaminen on järjestetty rahoitusehtojen mukaisesti.
- ☐ Ennakon maksussa käytettävä asiakkaan viitenumero/tunniste _____

Projektin kustannustilitysten allekirjoittajan¹ allekirjoitus ja nimenselvennys

Ulkopuolinen auktorisoitu tilintarkastaja (koskee muita kuin valtion virastoja ja laitoksia)

Projektin vastuullinen johtaja² (nimi) _____

Projektin muu yhteyshenkilö (nimi) _____

Pankkiyhteys: _____

Paikka ja aika

Rahoituksensaajan puolesta nimenkirjoitukseen oikeutetun allekirjoitus ja nimenselvennys

Ilmoituksen liitteenä lähetetään³ projektin johtoryhmän ensimmäisen kokouksen pöytäkirja liitteineen, joista käy ilmi johtoryhmän vahvistama

- ☐ projektisuunnitelma
- ☐ kustannusarvio
- ☐ sitova rahoitussuunnitelma
- ☐ johtoryhmän kokoonpano

Tämä ilmoitus liitteineen on toimitettava Tekesin kirjaamoon (PL 69, 00101 Helsinki) rahoituspäätöskirjeessä mainittuun päivämäärään mennessä.

¹ Kustannustilityksen allekirjoittajalla / allekirjoittajilla on oltava rahoituksensaajan puolesta nimenkirjoitusosoikeus

² SHOK: projektin vastuullinen johtaja on rahoituksensaajan tutkimusohjelmaan nimeämä yhteyshenkilö

³ Ryhmähankkeessa liitteet lähettää koordinaattori, SHOK -tutkimusohjelmissa tutkimusohjelman vastuullinen johtaja



Transformation of biomass combustion aerosol in a new smog chamber

A. Leskinen^{1,2}, K. Kuusalo², O. Sippula², J. Tissari², P. Jalava^{2,3}, M.-R. Hirvonen^{2,3}, J. Jokiniemi^{2,4}, and K. E. J. Lehtinen^{1,5}

¹Finnish Meteorological Institute, Kuopio Unit, Atmospheric Research, P.O. Box 1627, 70211 Kuopio, Finland; ²Department of Environmental Science, University of Eastern Finland, P.O. Box 1627, 70211 Kuopio, Finland; ³Department of Environmental Health, National Institute for Health and Welfare, P.O. Box 95, 70701 Kuopio, Finland; ⁴VTT Technical Research Centre of Finland, P.O. Box 1000, 02044 VTT, Finland; ⁵Department of Applied Physics, University of Eastern Finland, P.O. Box 1627, 70211 Kuopio, Finland

Motivation

Particulate matter (PM) is one of the most important environmental health concerns worldwide. Of special concern are the submicron particulate emissions from combustion sources, because they deposit into the tracheobronchial and alveolar regions of the respiratory tract and can even penetrate through the lung tissue and reach the capillary blood vessel and circulating cells. It is noteworthy that the current data are based on the assumption that all fine particles have identical composition and health effects. However, this is not the case according to recent toxicological studies which show that the toxic potential of PM depends on aerosol size, concentration, chemistry and morphology (e.g., Paur *et al.*, 2008).

In the atmosphere the physical and chemical properties of the emission change considerably, e.g., due to photochemical reactions in the daytime and oxidation reactions in the nighttime, as seen in a previous study with wood combustion aerosol in an environmental chamber (Leskinen *et al.*, 2007). The aging may alter the health related toxicological responses of the emission, as discussed by Jalava *et al.* (2007). However, there is only limited scientific data pointing out which are the actual components of the emissions both fresh and aged that are linked to the toxicological responses. Thus, more experiments combining the aging and the toxicological studies in controlled laboratory conditions are needed.

The new research set-up for on-line exposure to fresh and aged combustion aerosols

- on-line exposure of living cells to aerosols (particles and gases) and analysis of related toxicological health impacts
 - consists of (Fig. 1)
 1. different biomass-fired combustion appliances, including batch-wise fired stoves, a pellet boiler, and a grate combustion reactor with adjustable combustion conditions,
 2. an engine dynamometer (Froude Consine) and a chassis dynamometer (Rototest) for vehicle emission studies,
 3. different types of dilutors (ejector dilutors, porous tube dilutors, a dilution tunnel),
 4. a transformation chamber made of 125 μm FEP Teflon and 27 m³ of volume,
 5. an air-liquid cell exposure unit (Vitrocell), and
 6. several instruments for measuring the physical and chemical characteristics of the emission
 - all parts are located in the same experimental hall, which minimizes sampling losses and artefacts between the different parts
 - building and testing in 2010 and 2011
 - experiments with biomass combustion aerosol will be started after the test phase

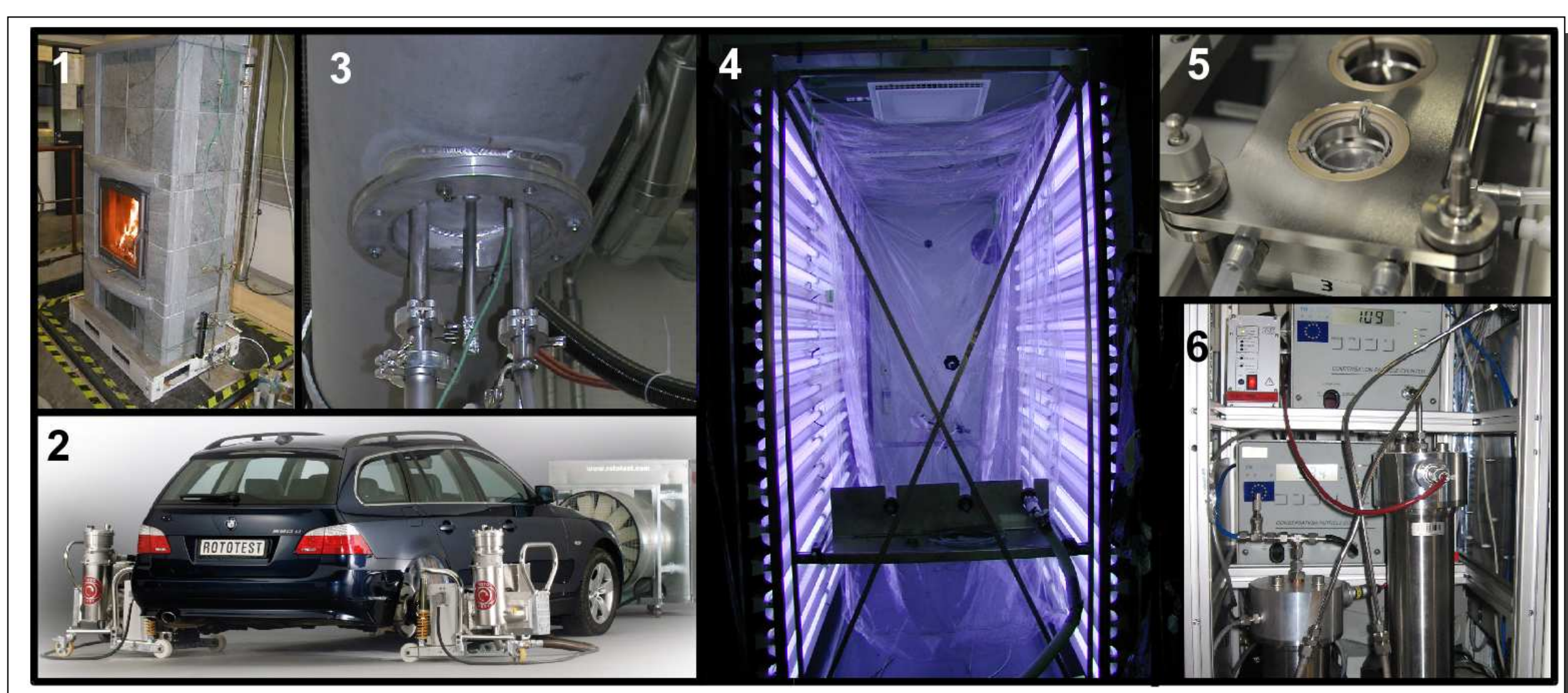


Fig. 1: An illustration of the new research set-up for on-line exposure to fresh and aged combustion aerosols at the University of Eastern Finland.

Test phase 1: The transformation chamber

- wall losses for ammonium sulphate ((NH₄)₂SO₄) aerosol particles in still air and without UV lights (Fig. 2)
- wall loss rate coefficient (β in $dN/dt = -\beta N$) for 50, 100, and 200 nm particles 0.094 h⁻¹, 0.048 h⁻¹, and 0.042 h⁻¹, respectively
- the spectrum of the UV lights resides in the UV-A region (Fig. 3)

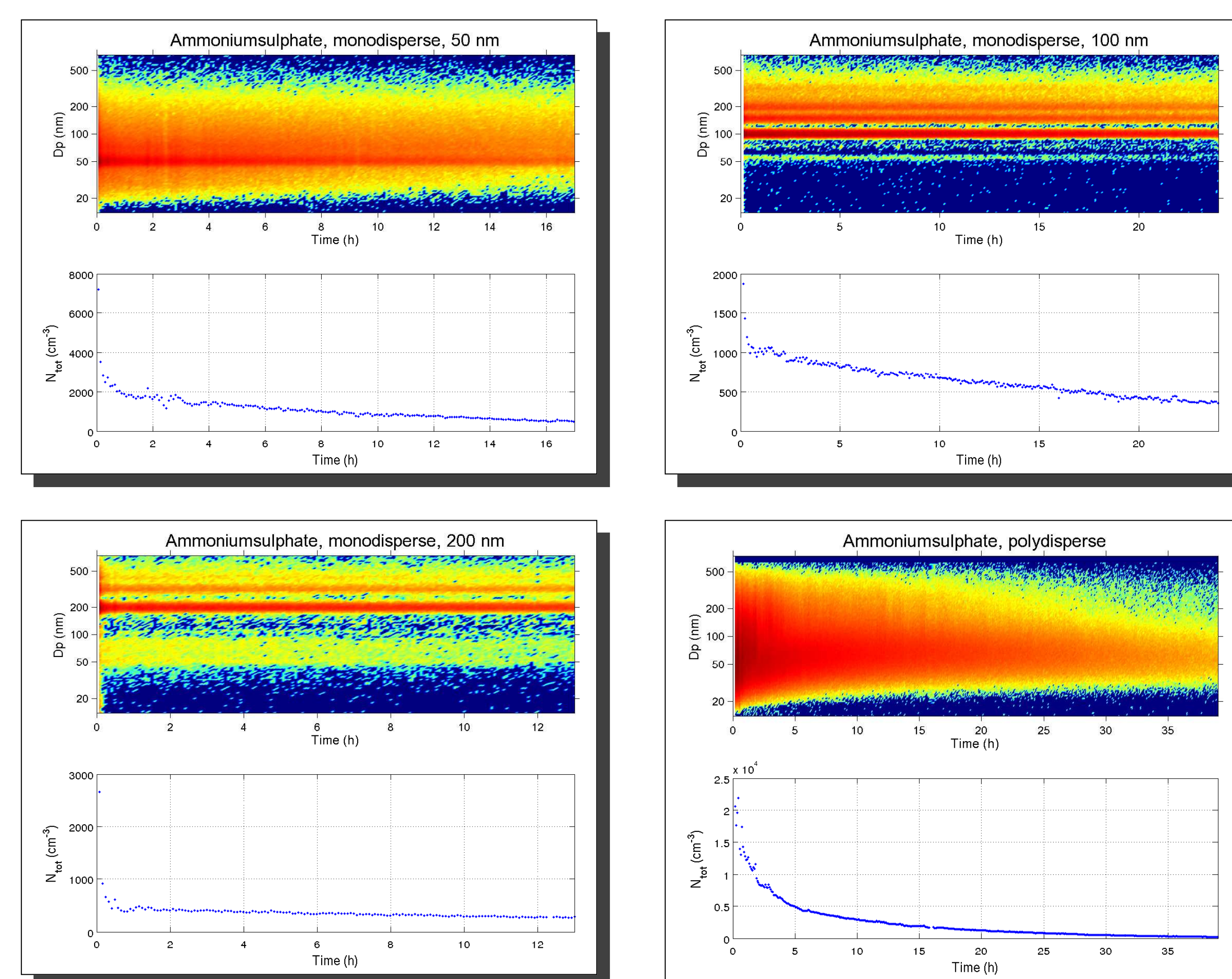


Fig. 2: The size distribution (upper panel) and total number concentration (lower panel) as a function of time for (a) 50 nm, (b) 100 nm, (c) 200 nm, and (d) a population of ammonium sulphate particles in the chamber.

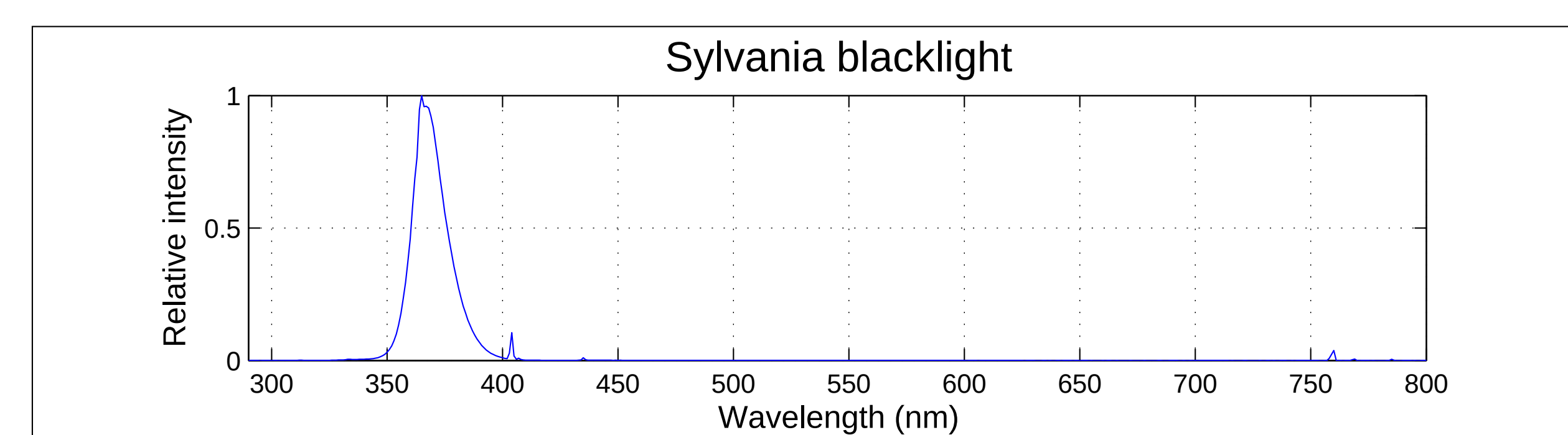


Fig. 3: The spectrum of the blacklights in the UEF transformation chamber.

Acknowledgements: The infrastructure has been supported by the European Regional Development Fund (ERDF), the Finnish Funding Agency for Technology and Innovation (Tekes), and the University of Eastern Finland (UEF).

References

Jalava P.I., Salonen R.O., Pennanen A.S., Sillanpää M., Hälinen A.I., Happonen M.S., Hillamo R., Brunekreef B., Katsouyanni K., Sunyer J. & Hirvonen M.-R. 2007 Heterogeneities in inflammatory and cytotoxic responses of RAW 264.7 macrophage cell line to urban air coarse, fine and ultrafine particles from six European sampling campaigns. *Inhal. Toxicol.* 19: 213–225.

Leskinen, A.P., Jokiniemi, J.K. & Lehtinen K.E.J. 2007. Characterization of aging wood chip combustion aerosol in an environmental chamber. *Atmos. Environ.* 41: 3713–3721.

Paur H.-R., Mülhopt S., Weiss C. & Diabaté S. 2008 *In vitro* exposure systems and bioassays for the assessment of toxicity of nanoparticles to the human lung. *J. Verbr. Lebensm.* 3: 319–329.

LIITE III

Fate of Biosludge Nitrogen in Black Liquor Evaporation and Combustion
Åbo Akademi
alustava raportti
9.1.2012

Fate of Biosludge Nitrogen in Black Liquor Evaporation and Combustion

Niklas Vähä-Savo, Nikolai DeMartini, Mikko Hupa

Abstract

At many mills, biosludge is added to black liquor and burned in Kraft recovery boilers. Biosludge has a high nitrogen content, typically around 5 wt% d.s., and is successfully co-combusted without any considerable increases in NO_x emissions. The aim of this work is to determine the fate of biosludge nitrogen. The objective was to determine if the biosludge nitrogen, which is added to black liquor from the second effect evaporator, was stable in high solids concentrators, and does the biosludge addition result in more NO or cyanate formation during black liquor combustion. To obtain this information, black liquor from different stages of evaporation, green liquor, and biosludge samples were collected from the chemical recovery cycle. Additionally, process data from the evaporation and recovery boiler was obtained. Selected samples were analyzed for total nitrogen content with a modified Kjeldahl method and the green liquor samples were analyzed for cyanate with ion chromatography. NO and cyanate formation experiments of the as-fired black liquors samples were conducted in a laboratory scale furnace, and the combustion characteristics (combustion times and swelling) for the as-fired black liquors were determined. The results show that biosludge addition to black liquor increases the nitrogen content of the fuel mixture. The laboratory combustion experiments clearly show an increase in NO formation with biosludge addition, but no increase in NO_x emissions could be detected in the recovery boiler, presumably due to proper air staging. Both the cyanate formation experiments and the analyzed green liquors show an increase in cyanate amounts when biosludge was added to black liquor. The increased cyanate amounts will result in increased NH₃ formation in the recausticizing cycle and can

result in higher NO emissions depending on how the ammonia containing gases are collected and burned.

Keywords: Biosludge, Chemical Recovery, Cyanate, Nitrogen, Recovery Boiler

Introduction

The NO_x emissions in recovery boiler furnaces originate mainly from black liquor nitrogen (fuel nitrogen). Due to the relatively low furnace temperature, it is generally believed that no thermal NO_x is formed, and only minor portion of the NO_x emissions is thought to originate from prompt NO_x [1-3].

The nitrogen in black liquor originates mainly from the wood and the white liquor used in kraft pulping [4]. Wood contains roughly 0.05-0.25 wt-% nitrogen, being higher for hardwood than softwood [5]. After cooking, nitrogen exits the digester mainly in weak black liquor (~87%) and with the blow gases (~13%) [6]. Between 10 and 20 % of the of the nitrogen in weak black liquor is volatilized in the early evaporation stages as NH₃ or other volatile nitrogen compounds ending up in methanol and non-condensable gases (NGC) [4, 6].

Figure 1 shows the different pathways for nitrogen entering the recovery boiler with black liquor [7]. Roughly 70% of the nitrogen in as-fired black liquor is released during devolatilization mainly as N₂ and NH₃. NH₃ is further oxidized to NO or reduced to N₂ [7-10]. The rest of the nitrogen remains in the char. A small portion of the char nitrogen is converted to NO or N₂, and the rest remains in the smelt as cyanate (OCN⁻). A portion of the smelt nitrogen is oxidized in smelt spouts, or the case of in-flight burning, to NO, but most of it will end up in green liquor [6, 11, 12].

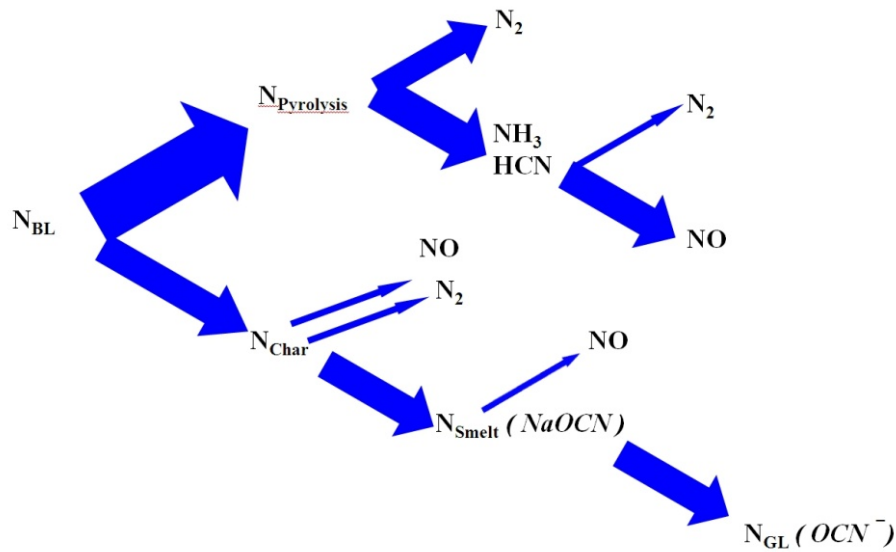


Figure 1. Path of nitrogen in black liquor combustion[7].

The exact mechanisms behind cyanate formation in black liquor combustion are unknown [13]. Previous studies show that black liquor promotes cyanate formation when a high nitrogen content fuel is mixed with black liquor [14]. This gives a reason to believe that cyanate formation is related to catalytic gasification of char through different oxidation-reduction cycles caused by alkali carbonates, which are formed during black liquor combustion [15]. Smelt, from the recovery boiler, is mixed with water in the smelt dissolver to form green liquor. The cyanate in green liquor decomposes to form NH_3 , which increases the pulp mills overall nitrogen emissions [13, 16, 17].

The overall distribution of final nitrogen compounds in black liquor combustion can be roughly divided into nearly equal fractions of NO , N_2 , and smelt nitrogen [6, 18, 19]. The ratio of NO_x , N_2 , and smelt nitrogen in the recovery boiler combustion can be currently controlled with air staging and lower furnace temperature [18-21].

Kymäläinen et al. determined the effects of different process variables on the fate of nitrogen in the chemical recovery cycle [22]. The conclusion of this work was that addition of biosludge to black liquor increased the nitrogen content of the fuel mixture by about 30%. No increase in NO_x emissions was detected at the recovery boiler, when co-combusting black liquor-biosludge mixture. The fate of the biosludge nitrogen remained uncertain.

The object of this work was to get a clearer picture of the fate of the biosludge nitrogen in the evaporation and combustion of black liquor-biosludge mixture. This was achieved by collecting and analyzing mill samples, and through laboratory experiments. The variables studied in this work consists of: nitrogen content of the black liquor – biosludge samples at different dry solids content in the evaporation train, NO_x emissions at the recovery boiler, NO formation in laboratory conditions, and the cyanate content both in mill green liquor samples and laboratory made smelts. The impact of biosludge addition to black liquor combustion characteristics (combustion times and swelling) was also obtained.

Experimental

The samples for this experimental work were acquired from a Finnish pulp mill in May 2011. Additionally, the nitrogen concentration from black liquor samples from the same mill in December 2010 is included for comparison. The pulp mill has three digesters: one for softwood pulping, one for hardwood pulping, and one for sawdust pulping. The black liquor from the three digesters are mixed and concentrated to above 80% dry solids in a 7-effect evaporator set. The sampling campaign in May 2011, was conducted in order to obtain mill samples with and without biosludge addition to black liquor. Figure 2 shows the 15 day time period in May 2011 when samples were pulled with and without biosludge addition.

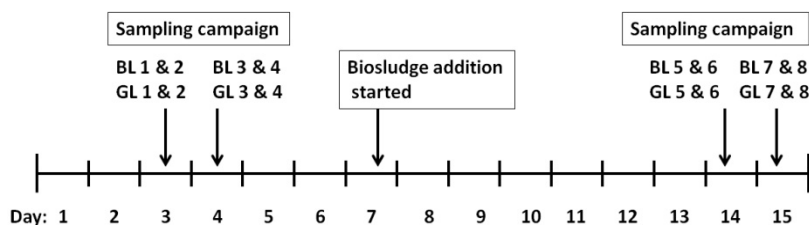


Figure 2. Sampling campaigns in May 2011

The black liquor samples were collected from different stages of black liquor evaporation, Figure 3, and green liquor samples were taken from the smelt dissolver. During the period when biosludge was added to the black liquor, biosludge samples before and after mechanical drying were also collected. The biosludge had an initial dry solid content of 1.5% and was mechanically dewatered to approximately 13% dry solids before being mixed to the black liquor from the second effect evaporator. A total of 8 as-fired black liquor samples (labeled BL 1-8) and 8 green liquor samples (labeled GL 1-8) were collected during the two campaigns in May. Four of these samples were collected during a time period when no biosludge was added (samples 1-4) and four when biosludge was added to black liquor (samples 5-8). Additionally process data from the evaporation and recovery boiler was obtained from the same 15 day period.

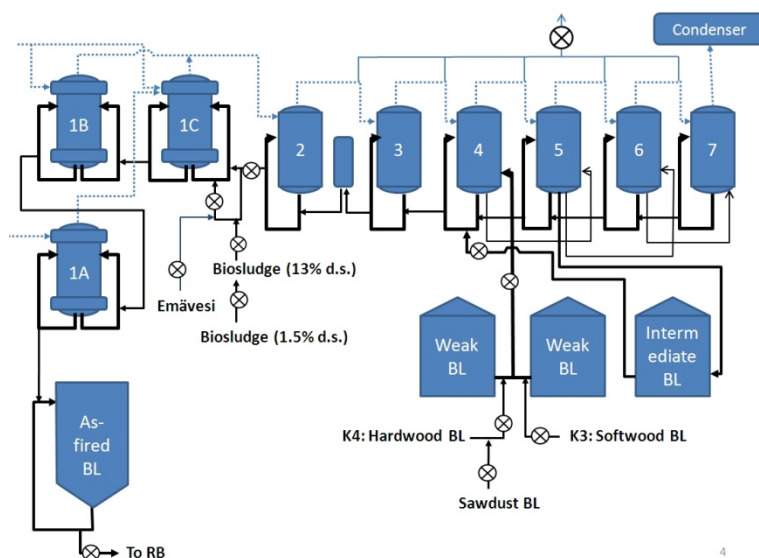


Figure 3. Sampling points at the pulp mill.

The total nitrogen content of selected black liquor and biosludge samples were analyzed with a modified Kjeldahl method using the Devarda alloy (Cas No:8049-11-4) based on SFS 5505 standard method. Cyanate was analyzed in laboratory prepared smelts and in the mill green liquors with ion chromatography (IC) using a Metrosep Anion Dual 2 column and conductivity detector [23].

Combustion and cyanate formation experiments were conducted for the collected as-fired black liquor samples at Åbo Akademi University (ÅAU) in a quartz glass reactor, Figure 4. Six 10 ± 0.5 mg droplets of each collected as-fired black liquor were burned at 1100°C and 3% O_2 in N_2 . The formed NO was measured with an on-line chemiluminescence analyzer (Teledyne Model 200EM) and the formed CO and CO_2 were measured using an infrared analyzer (ABB AO2020). The combustion of the droplets was recorded with a video camera to determine swelling and combustion times.

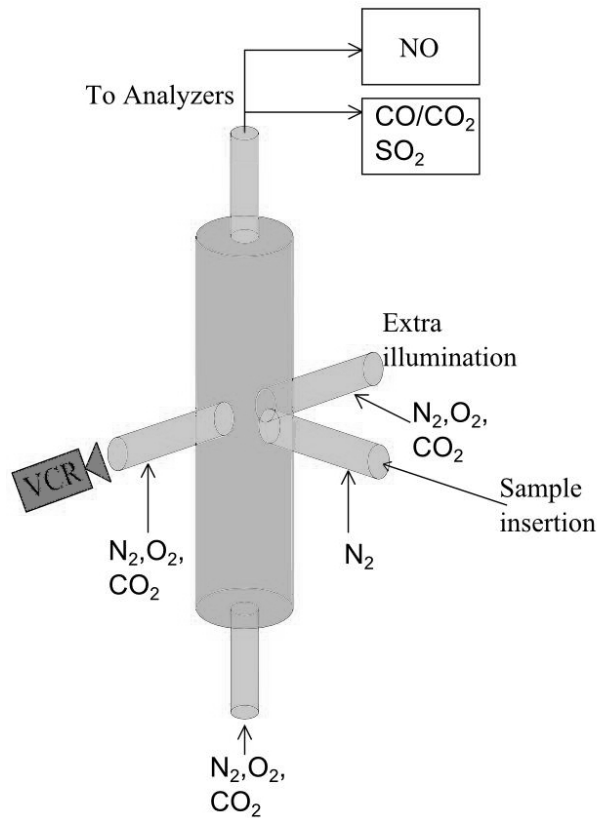


Figure 4. Schematic drawing of the quartz glass reactor used in the combustion experiments

The combustion of black liquor droplets can be divided into four stages: drying, devolatilization, char burning and smelt coalescence [24]. The combustion times for the different stages were determined from the recorded video. Due to the high furnace temperature it was impossible to determine the drying time. Devolatilization time is defined as the time from the appearance of the flame to the disappearance of the flame. Char burning time is defined as the time from the point where the visible flame disappears to the point where smelt coalescence occurs [14].

The maximum swollen volume of the droplet was estimated by capturing an image from the recorded video. The captured image was compared to a circle or an ellipse with the same area. Based on the area

the volume of a corresponding sphere or ellipsoid was calculated. The maximum swollen volume is represented as cm^3/g of dry black liquor.

Cyanate formation in the collected as-fired black liquors was determined by pyrolysing six droplets (14 ± 1 mg) of each as-fired black liquor at 800°C in 100% N_2 for 10 seconds to form chars. The chars were then gasified at 800°C in 13% CO_2 / 87% N_2 to obtain the smelt. The smelts were dissolved in ultrapure water and analyzed for cyanate. The water to smelt ratio was 0.7 ml of ultrapure water per 1 mg of smelt.

Combustion and cyanate formation experiments were conducted also for black liquor samples collected on days 14 and 15 from the 2nd effect evaporator (i.e. no biosludge added) in order to clearly determine the impact of biosludge addition on NO and cyanate formation and the fate of biosludge nitrogen. The 2nd effect black liquor samples were dried at 105°C to approximately 80% dry solids before conducting the experiments.

Results and Discussion

The results and discussion is divided in to two sections. The first section focuses on the fate of biosludge nitrogen, and the second part focuses on the combustion characteristics (combustion times and swelling) of the as-fired black liquors with and without biosludge addition.

Fate of biosludge nitrogen

Figure 5 shows how the nitrogen concentration of black liquor changes during different stages of evaporation. The dashed line shows the nitrogen content of different dry solids black liquor from December 2010. No biosludge was added at that time. The solid line is for the black liquor when biosludge was added after second the effect. It is clearly seen in Figure 5 that roughly 20% of the total nitrogen is removed in the early stages of evaporation due to the release of volatile species, which is consistent with literature [4, 6]. For the black liquor without biosludge addition the nitrogen content remains constant after the early stages of evaporation, indicating the remaining nitrogen is stable. During the period when biosludge was added, the amount of added biosludge to black liquor was under 1 wt-% on a dry solids basis. The added biosludge had a nitrogen content of approximately 5 wt-% dry solids basis and an NH_3 content of 0.3 wt-% N on a d.s. basis. The NH_3 is expected to be volatilized in the concentrators. It was not clear before this study whether additional nitrogen would be volatilized from the biosludge, but no significant release occurred based on the black liquor analysis. Biosludge addition results in an increase in the nitrogen content of about 25% and remains stable during the final stages of evaporation of the fuel mixture.

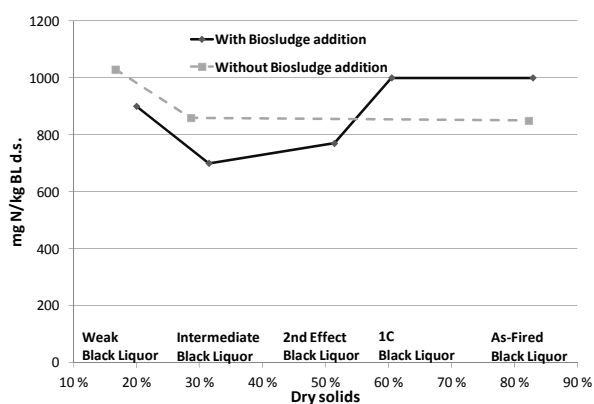


Figure 5. Nitrogen concentration (mg N/kg dry black Liquor) of different dry solids black liquor.

Figure 6 shows the NO_x emissions as g N/ kg black liquor dry solids and biosludge addition as kg/s dry solids on the primary y-axis during a 15 day period. In Figure 6 the secondary y-axis shows the black liquor firing as kg/s dry solids. During day 7, biosludge was added to black liquor after the second effect evaporator. Figure 6 shows that, although biosludge increases the nitrogen content of the as-fired black liquor, no clear increase in NO_x emissions in the recovery boiler was detected. The small increase in average NO_x emissions seen after day 7 can also be caused by changes in air staging, boiler load and dry solids content [18, 20]. Only clear peaks in NO_x emissions were seen when the black liquor firing rate dropped significantly for some reason. The NO_x emissions measured at the recovery boiler clearly shows that with proper air staging the NO_x formation can be controlled.

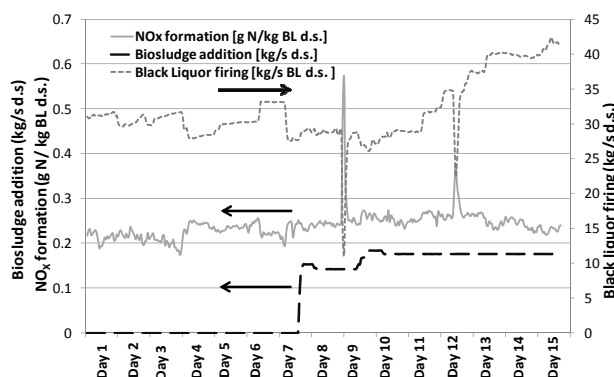


Figure 6. NO_x emissions, black liquor firing rate and biosludge addition during a 15 day period.

Figure 7 shows the average NO and $\text{CO}+\text{CO}_2$ evolution in ppm (mole fraction) of the as-fired black liquors when incinerated in the laboratory furnace. The averages in Figure 7 for black liquor without biosludge addition are calculated as an average of 6 droplets each of black liquors 1-4 and the averages for black liquor with biosludge additions as an average of 6 droplets each of black liquors 5-8. Figure 7 shows that, there is almost no difference in $\text{CO}+\text{CO}_2$ evolution between the two black liquors. The NO

evolution is clearly higher for the black liquor with biosludge addition, but the shape of the curve and time of release is similar.

The NO formation (g N/kg black liquor solids) for the individual as-fired black liquors and the black liquor collected from the 2nd effect evaporator before biosludge addition is shown in Figure 8. There is a clear increase in NO formation in the droplet combustion tests for the liquors with biosludge addition. This is because of the high nitrogen content in biosludge. In the droplet combustion tests, the smelt nitrogen also reacts, whereas in a recovery boiler, about 20-30% of the nitrogen in black liquor exits with the smelt. This partially explains the increases in the NO formation seen in the single particle reactor, while no increase in the recovery boilers NO_x emissions was detected. The other reason for no clear increase in NO is seen in the recovery boiler emissions is likely due to proper air staging. One of the key questions we were interested in was does more nitrogen exit with the smelt.

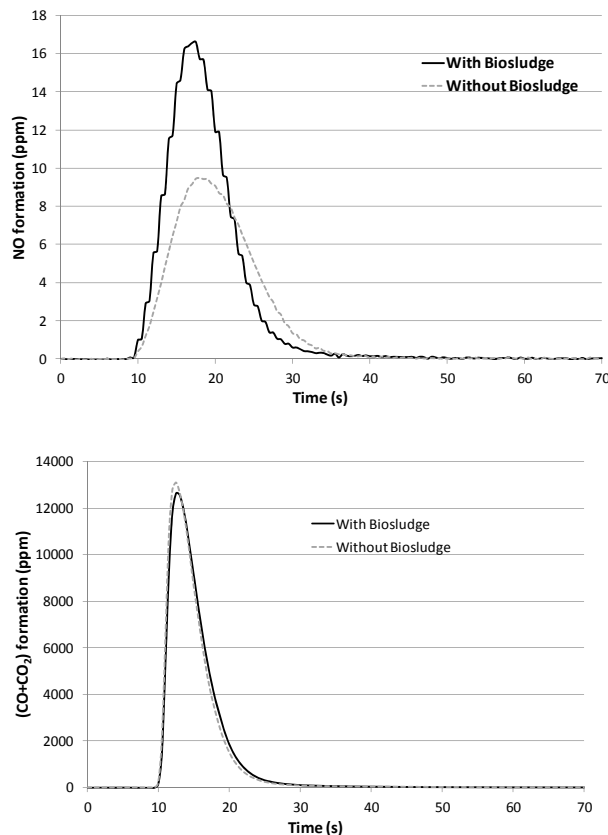


Figure 7. NO (top) and CO+CO₂ evolution (bottom) in ppm of the as-fired black liquors with (average of BL 1-4) and without biosludge (average of BL 5-8) addition at 1100 °C and 3.3% O₂.

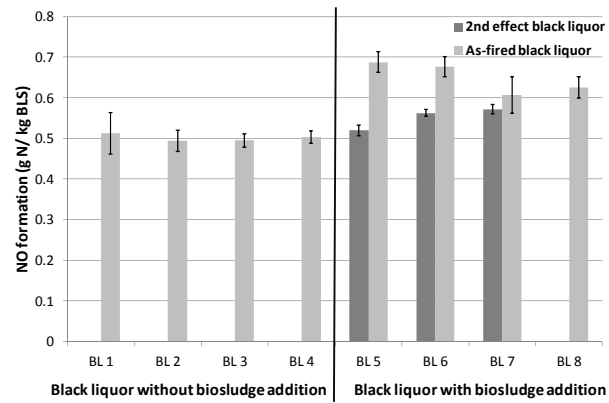


Figure 8. Average NO formation of black liquor samples at 1100 °C and 3.3% O₂.

Figure 9 shows the cyanate content (mg N/ l of green liquor) of the 8 green liquors collected from the mill. Green liquors 1-4 (GL 1-4) were collected during a time period when no biosludge was added and green liquors 5-8 (GL 5-8) were collected when biosludge was added to black liquor. Figure 9 clearly shows that biosludge addition to black liquor increased the amount of cyanate in the green liquor samples.

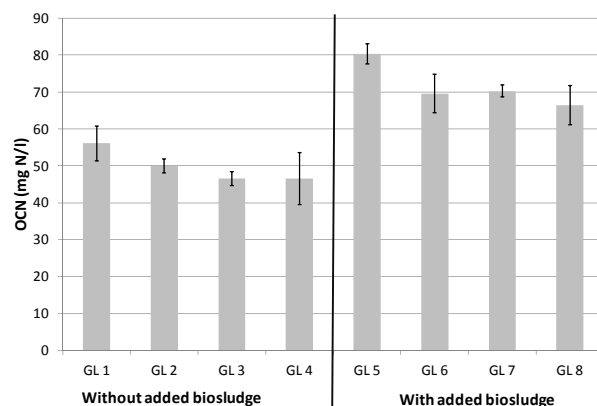


Figure 9. Cyanate content of the mill green liquors

Figure 10 shows the amount of cyanate in the laboratory made smelts, as mg N/kg smelt, from the collected as-fired black liquor (with and without biosludge addition) and from the 2nd effect black liquors collected on days 5 to 7 (i.e. no biosludge). The 2nd effect black liquor sample 8 was disposed of by an outside laboratory after nitrogen analysis and thus not available for combustion tests. Biosludge addition to black liquor clearly increases the cyanate formation. This is consistent with the observed higher nitrogen content in the mill green liquors when biosludge was added to the black liquor. The impact of mixed biomasses higher nitrogen content to cyanate formation in black liquor smelts has been previously established [14]. Both the laboratory made smelts and the green liquor samples from the mill show roughly a 40% increase in cyanate when biosludge is added to black liquor. This increase corresponds to about 60% of the biosludge nitrogen. The remaining 40% is most likely released during pyrolysis, but does not apparently lead to any significant increase in NO in recovery boilers. This increase in cyanate amounts could result in higher nitrogen emissions for the pulp mill, as cyanate decomposes to NH₃.

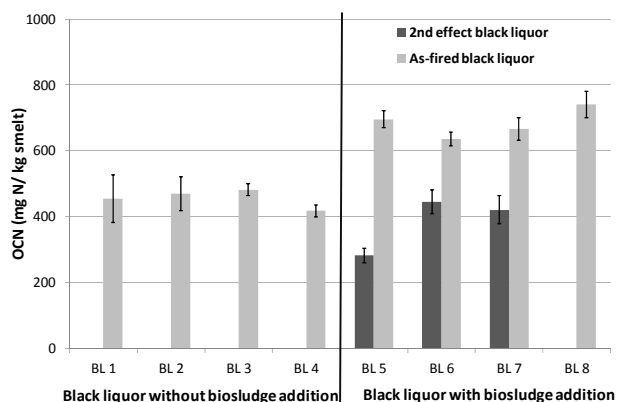


Figure 10. Cyanate formation after pyrolysis and gasification to 100% smelt for the black liquor samples

Combustion characterization of the as-fired black liquors

No considerable difference was detected in the average devolatilization time, but some increase was seen in the char burning time with biosludge addition and thus a small increase in the total combustion time, Figure 11. For BL 7 and BL 8 this difference is within one standard deviation and not significant. The high temperature and low oxygen ratio used in the combustion experiments lead to the droplet igniting as soon as it entered the reactor; and also, extensive fuming during devolatilization which made it difficult to detect the appearance and disappearance of the flame. These two phenomena result in some uncertainties in the detected devolatilization times shown in Figure 11.

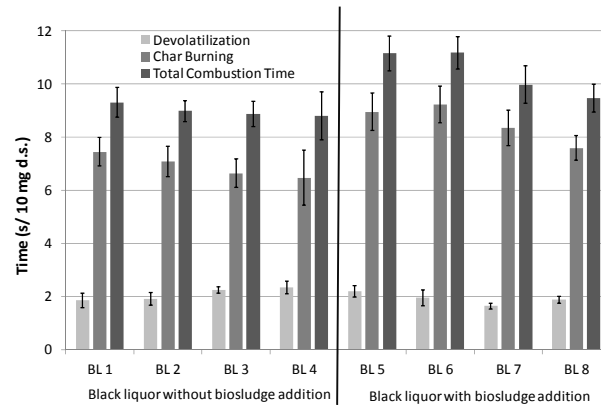


Figure 11. Combustion times for black liquor samples at 1100 °C and 3.3% O₂.

Figure 12 shows the impact of maximum swollen volume (cm³ / g dry solids) for the black liquor samples with and without biosludge addition. The non-uniform nature of black liquor swelling and the use of a two dimensional image for estimating volume, results in a high standard deviation the measured maximum swollen volume. However, the average swollen volume has been successfully utilized in CFD modeling of black liquor recovery boilers and is considered useful in understanding the relative swelling tendency of black liquors and their subsequent behavior in flight. A very small difference was seen in the average maximum swollen volume, but this increase is not expected to impact the droplet combustion to any significant extent.

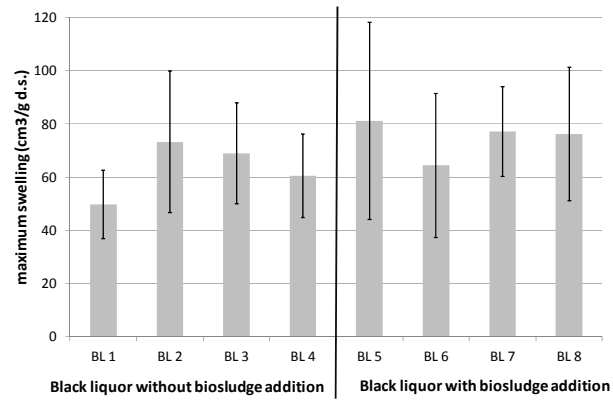


Figure 12. Maximum swollen volume of black liquor samples at 1100 °C and 3.3% O₂.

Previous studies also show that addition of biosludge and other biomasses prolongs the total combustion time [14, 25], while different biosludge addition levels had different effects on swelling [25]. Earlier work by Harila et al. concluded that a 0.5 wt-% biosludge addition had no significant effect on the combustion properties of black liquor [26]. It should be noted that black liquor swelling in laboratory conditions depends largely on e.g. furnace temperature and atmosphere, and black liquor viscosity and composition [27-29].

Conclusions

This research helps clarify the fate of biosludge nitrogen in black liquor evaporation and combustion. These results are consistent with earlier findings in which 10-20% of the black liquor nitrogen is removed during the early stages of evaporation, and the nitrogen content of the black liquor remains constant through the final stages of evaporation when no biosludge is added to the black liquor. The addition of biosludge to black liquor increases the nitrogen content, and the biosludge nitrogen remains

stable during the final stages of evaporation thus increasing the nitrogen content of the as-fired black liquor. The increased nitrogen content of the as-fired black liquor can result in an increase in cyanate that will then result in more ammonia formation in the chemical recovery cycle. The higher nitrogen content does not appear to result in a higher NO emission from the recovery boiler even though more nitrogen is volatilized. The difference in NO formation when firing black liquor with biosludge would indicate that the nitrogen in biosludge follows the same pathway as black liquor nitrogen, but the air staging in recovery boilers allows for reduction of NH_3 and NO so that there is no measureable increase in NO. This new data helps clarify the fate of biosludge nitrogen which has been observed earlier to result in no observable increase in NO, but without a clear explanation of what the fate of this nitrogen was. The combustion characterization showed that biosludge addition slightly prolongs the average char burning time and total combustion time with only a minor increase in the maximum swollen volume.

Acknowledgments

The authors wish to acknowledge The Finnish Forest Industries Federations Environmental Group, The Finnish Recovery Boiler Committee, the Finnish National Technology Agency (TEKES), personnel at UPM Kymi, particularly Toni Orava, and the Graduate School in Chemical Engineering (GSCE) for their support for this work.

References

- [1] Nichols, K. M.; Thompson, L. M.; Empie, H. J. *Tappi J.* **1993**, *1*, 119-124

- [2] Nichols, K. M.; Lien, S. J. *Tappi J.* **1993**, 3, 185-191
- [3] Iisa, K.; Jing, Q.; Conn, J.; Rompho, N.; Tangpanyapinit, V.; Pianpucktr, R. *Model for NO formation in recovery boilers*. 1998; Vol. 2, pp 763-776
- [4] DeMartini, N.; Forssén, M.; Hupa, M.; Niemela, K.; Ulmgren, P.; Samuelsson, A. *Distribution and release of nitrogen compounds at kraft pulp mills – A survey of three European mills*. Tappi Press: 2004; pp 457-469
- [5] Ververka, P. J.; Nichols, K. M.; Horton, R. R.; Adams, T. N. *On the Form of Nitrogen in Wood and Its Fate During Kraft Pulping*; TAPPI Environmental Conference proceedings, 1993; Tappi: Atlanta, Georgia, 1993; pp 777-800
- [6] Kymalainen, M.; Forssen, M.; Hupa, M. *J. Pulp Pap. Sci.* **1999**, 12, 410-417
- [7] Forssen, M.; Hupa, M.; Pettersson, R.; Martin, D. *J. Pulp Pap. Sci.* **1997**, 9, J439-J446
- [8] Aho, K.; Hupa, M.; Vakkilainen, E. *Tappi J.* **1994**, 5, 121-127
- [9] Aho, K.; Hupa, M.; Nikkanen, S. *Tappi J.* **1994**, 8, 182-188
- [10] Vainio, E.; Brink, A.; Demartini, N.; Hupa, M.; Vesala, H.; Tormonen, K.; Kajolinna, T. *J. Pulp Pap. Sci.* **2010**, 3-4, 135-142
- [11] Demartini, N.; Forssen, M.; Niemela, K.; Samuelsson, A.; Hupa, M. *Tappi J.* **2004**, 10, 3-8
- [12] Tamminen, T.; Forssen, M.; Hupa, M. *Solutions People, Processes Pap.* **2002**, 9, 62/25-62/29
- [13] Kymalainen, M.; Forssen, M.; Jansson, M.; Hupa, M. *J. Pulp Pap. Sci.* **2002**, 5, 151-158

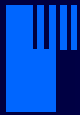
- [14] Vaha-Savo, N.; DeMartini, N.; Hupa, M. *Energy Fuels* **2011**, *11*, 4944-4951
- [15] Mckee, D. W.; Chatterji, D. *Carbon* **1975**, *5*, 381-390
- [16] Kymalainen, M.; Forssen, M.; DeMartini, N.; Hupa, M. *J. Pulp Pap. Sci.* **2001**, *3*, 75-81
- [17] Demartini, N.; Forssen, M.; Murzin, D. Y.; Hupa, M. *J. Pulp Pap. Sci.* **2004**, *12*, 329-334
- [18] Janka, K.; Ruohola, T.; Siiskonen, P.; Tamminen, A. *Tappi J.* **1998**, *12*, 137-141
- [19] Forssen, M.; Kilpinen, P.; Hupa, M. *Tappi J.* **2000**, *6*, 56
- [20] Saviharju, K.; Aho, K.; Forssén, M.; Hupa, M. *Distribution of black liquor nitrogen between smelt, NO_x and flue gases in recovery boilers*; 2007; pp 589-597
- [21] Salmenoja, K.; Forssén, M.; Hupa, M. *Nitrogen balances in Finnish kraft pulp mills*; 2007; pp 583-588
- [22] Kymalainen, M.; Holmstrom, M.; Forssen, M.; Hupa, M. *J. Pulp Pap. Sci.* **2001**, *9*, 317-324
- [23] DeMartini, N. Determination of Cyanate in Kraft Green Liquor, Åbo Akademi University, Department of Chemical Engineering, Turku, Finland, 2001
- [24] Hupa, M.; Solin, P.; Hyoty, P. *J. Pulp Pap. Sci.* **1987**, *2*, J67-J72
- [25] Demartini, N.; Monedero, E.; Yrjas, P.; Hupa, M. *Tappi J.* **2010**, *9*, 29-33
- [26] Harila, P.; Kivilinna, V. -. *Water Sci. Technol.* **1999**, *11-12*, 195-200
- [27] Frederick, W. J.; Noopila, T.; Hupa, M. *J. Pulp Pap. Sci.* **1991**, *5*, 164-170

[28] Frederick, W. J.; Hupa, M. *J. Pulp Pap. Sci.* **1994**, *10*, J274-80

[29] Soderhjelm, L.; Hupa, M.; Noopila, T. *J. Pulp Pap. Sci.* **1989**, *4*, J117-J122

LIITE IV

Muiden työryhmien kuulumiset



YTR kokous 2.2.2012



Työryhmien toiminta

- Valmistuneet projektit

ATR: TAJ:n määräaikaistestaukset, BMS/Pöyry

- Selvityksen tavoitteena oli saada soodakattiloille sekä samalla muille tehdaslaitoksille ohje TAJ:n määräaikaistestaustyön saamiseksi helpommaksi ja selkeämmäksi.
- Koska TAJ:n toteutukset eri laitoksissa poikkeavat lukitusten ja laitteistojen osalta suurestikin toisistaan, niin tarkkaa testausohjetta selvityksessä ei voitu tehdä, vaan selvityksessä on esitetty menettelytapa, jolla eri suojauslaiterakenteisiin saadaan määritettyä paras mahdollinen määräaikaistestausväli.
- Koska olemassa olevat turva- ja painelaitestandardit ja –säädökset eivät määrittele TAJ:n määräaikaistestausten teolle ja testausväleille selviä tapoja ja aikavälejä, selvityksessä päädyttiin toteuttamaan turvapiirien testaukset jo osittain vakiintuneella tavalla eli jakamalla suoja osajärjestelmiin ja testaamalla osajärjestelmät sopivien aikavälien mukaisesti. Tämä menettely sallii suojien osajärjestelmien, joissa ei ole havaittu käytännössä vikoja, testata huomattavasti harvemmin kuin järjestelmät, joissa vikoja on ollut ja joissa niitä oletetaan olevan useammin.

Työryhmien toiminta

- Käynnissä olevat projektit

ATR: Turva-automaatiosuosituksen käännös englanniksi

- Käännöstyö valmis ja hyväksytty ATR:n toimesta
- Julkaistaan esipuheen kommentoinnin
(vastuuvapautuslauseke) jälkeen (Pöyryn lakimies)

ATR/YTR: Hajukaasujen polttosuosituksen päivitys

- Päivitystyöryhmä kokoontui edellisen kerran 1.12.2011 Andritzilla
- Seuraava työryhmän kokous 17.2 Pöyryllä

ATR/YTR: Hajukaasujen polttosuosituksen päivitys

Ehdotukset väkevien polton aloituksesta:

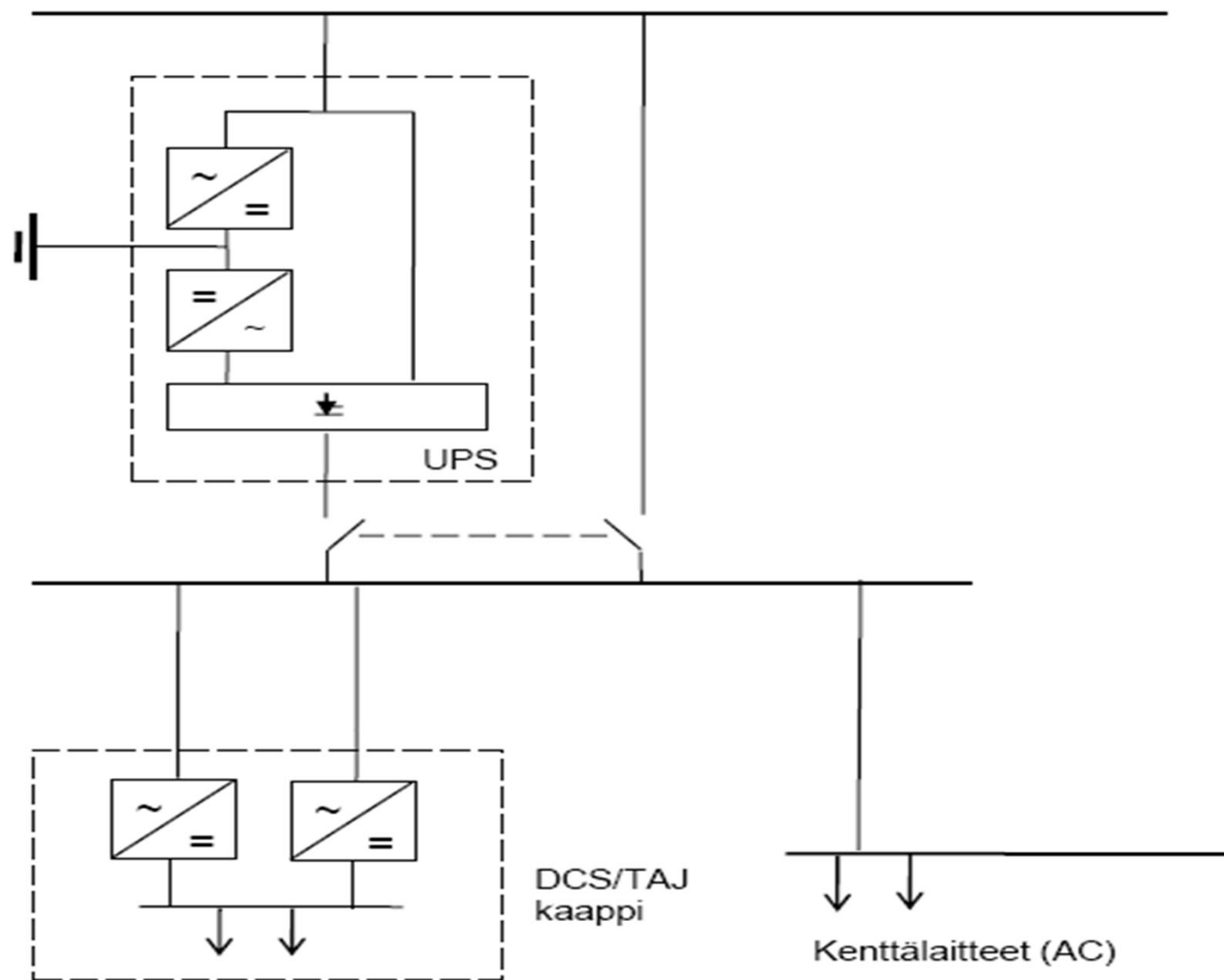
- 1. ”kaikki” (1-2 varalla) startit päällä $\approx 20\text{-}30\%$ MCR höyrystyksestä
 - CNCG päällä tukiliekillä
 - tukiliekin suunta
- 2. Tuliteho $> 1 \text{ MW/m}^2 \approx 42 \%$ MCR
 - vaatii lipeäkuorman
- 3. Tuliteho $> 0,7 \text{ MW/m}^2 \approx 30 \%$ MCR
- Ehdotus tukiliekin sammuttamisesta:
 - Tukiliekin pois 50%- 60% MCR-kuorman jälkeen

ATR: Ohje UPS-järjestelmän periaatteeksi

- Projektia varten perustettu työryhmä on pitänyt ensimmäisen kokouksen 1.9.2011.
- Vertaillaan vikapuuanalyysin avulla neljää eri UPS-kytkentävaihtoehtoa,
 - Vikapuuanalyysien laadinnan työkaluna käytettiin OpenFTA-nimistä freeware-ohjelmaa
 - Analyysissä käytetty vikadata (vikataajuudet) ovat peräisin kirjasta Tbroken (data kerätty ydinvoimaloista)
 - Saadut luotettavuus arvot eivät ole absoluuttisia, tuloksista nähdään eri vaihtoehtojen luotettavuus toisiinsa nähden.
 - Luotettavimmat vaihtoehdot ovat No. 2 ja 4 (yhtä luotettavia) > No 1. > No 3
 - Ei käsitelty seurausvaikutuksia mikäli UPS-verkko menetetään

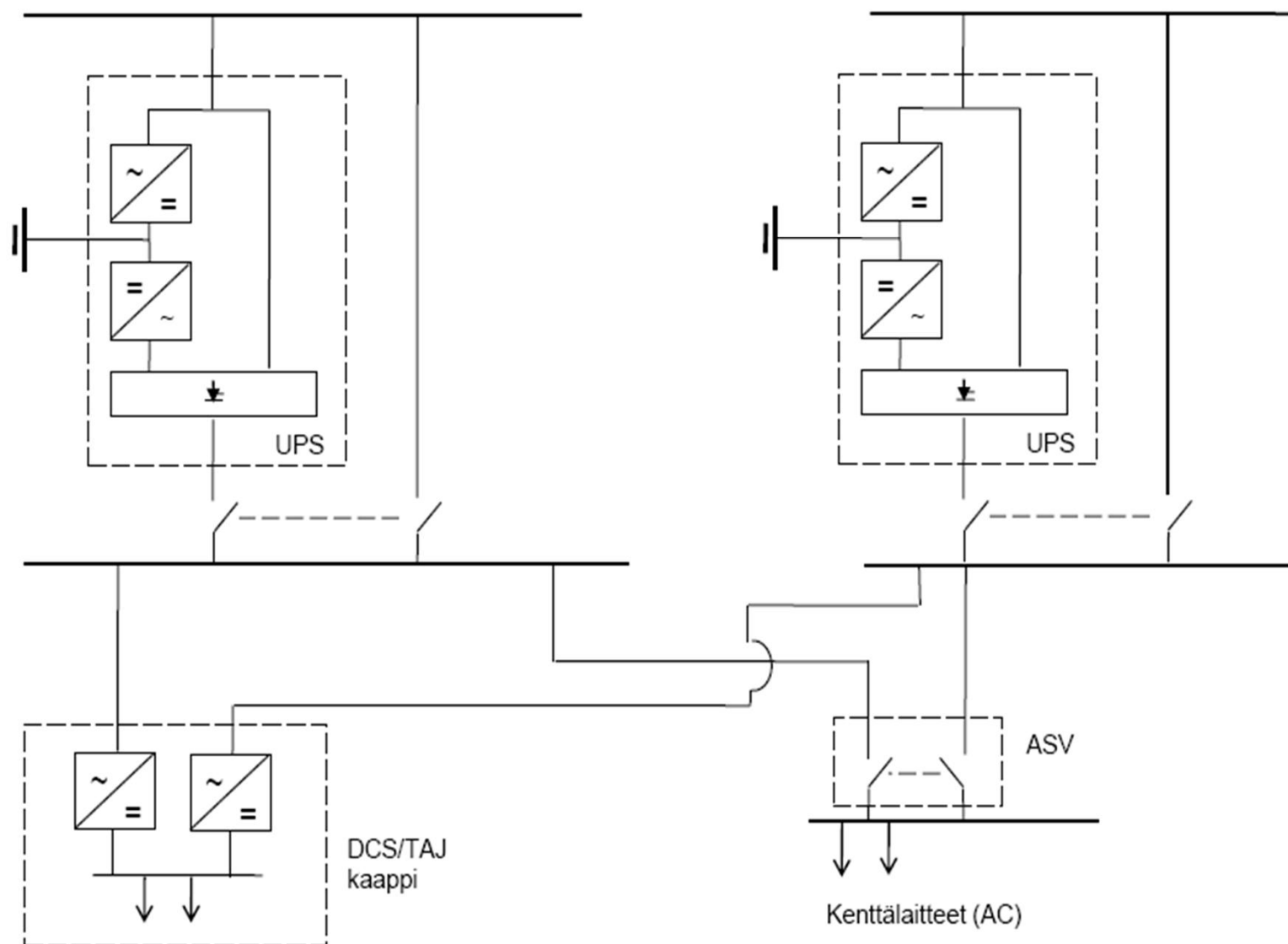
Vaihtoehto 1: "As usual"

1 x UPS, 1 x UPS-varmennettu verkko

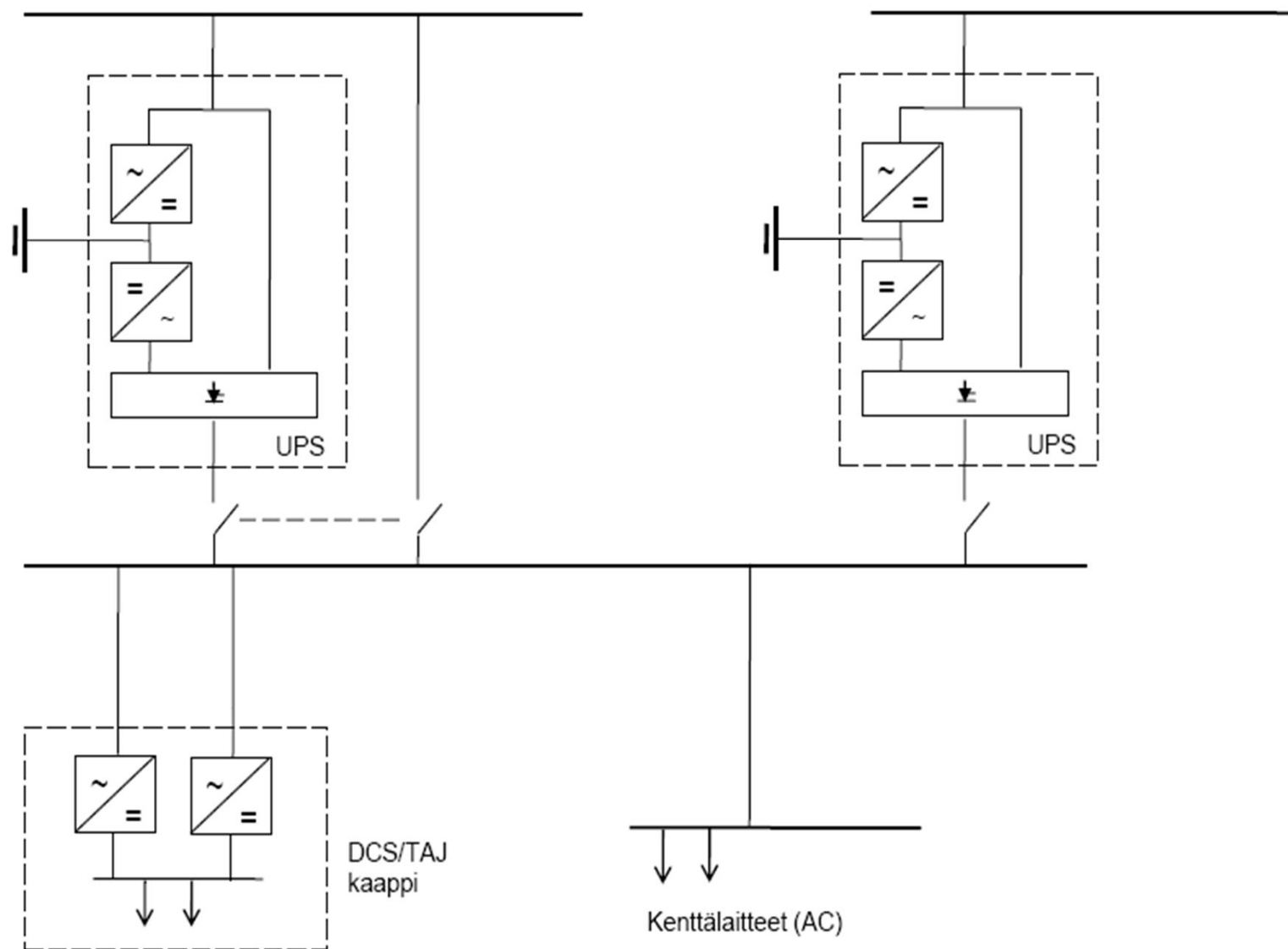


Vaihtoehto 2: "Pöyry"

2 x UPS, 2 x UPS-verkko, automaattinen syötönvaihto kenttälaitteille

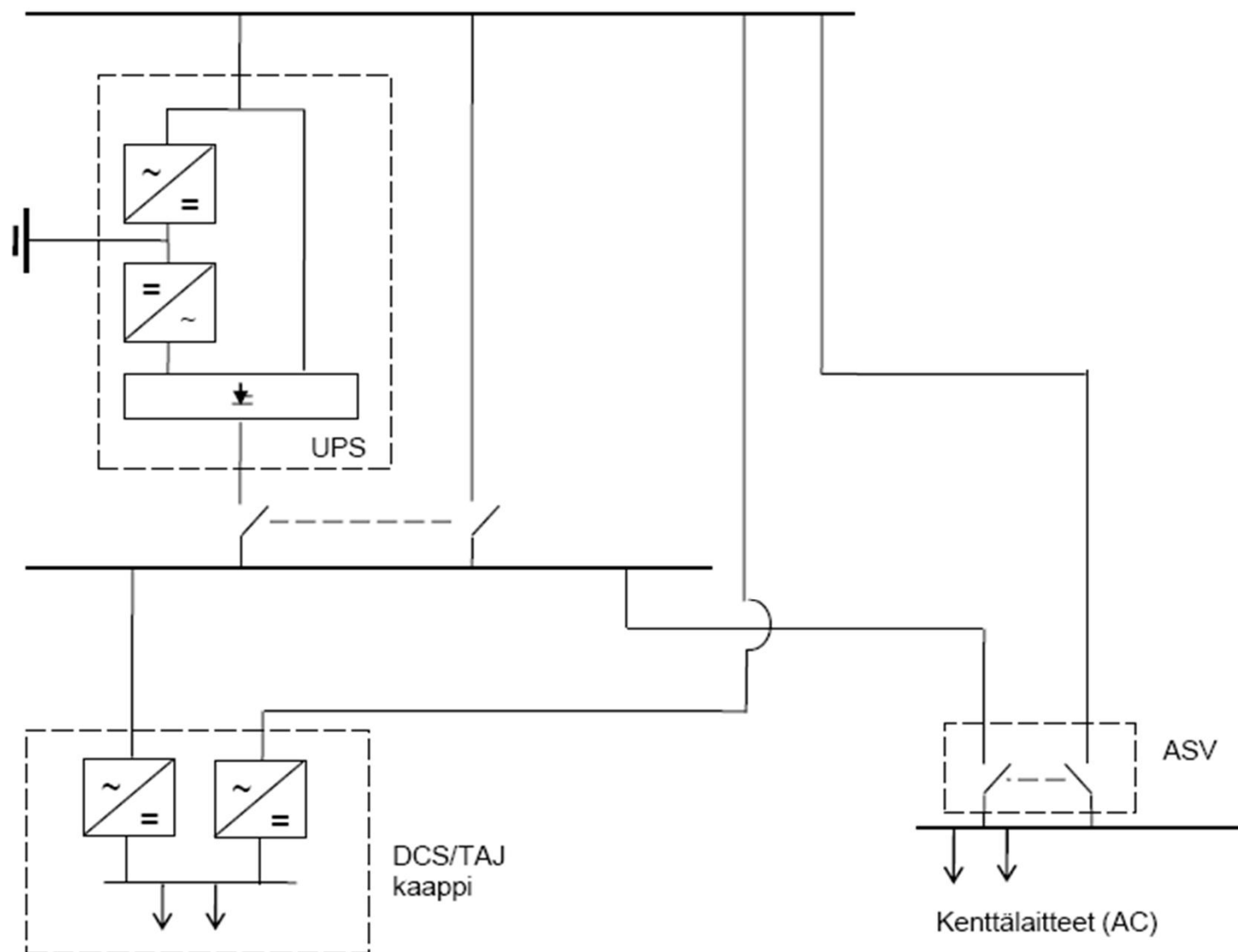


Vaihtoehto 3: "Wisa"
2 x UPS, 1 x UPS-verkko



Vaihtoehto 4: "Metson ehdotus"

1 x UPS, 1 x UPS verkko, varmentamaton sähkönsyöttö automaatiojärjestelmille ja automaattinen syötönvaihto kenttälaitteille



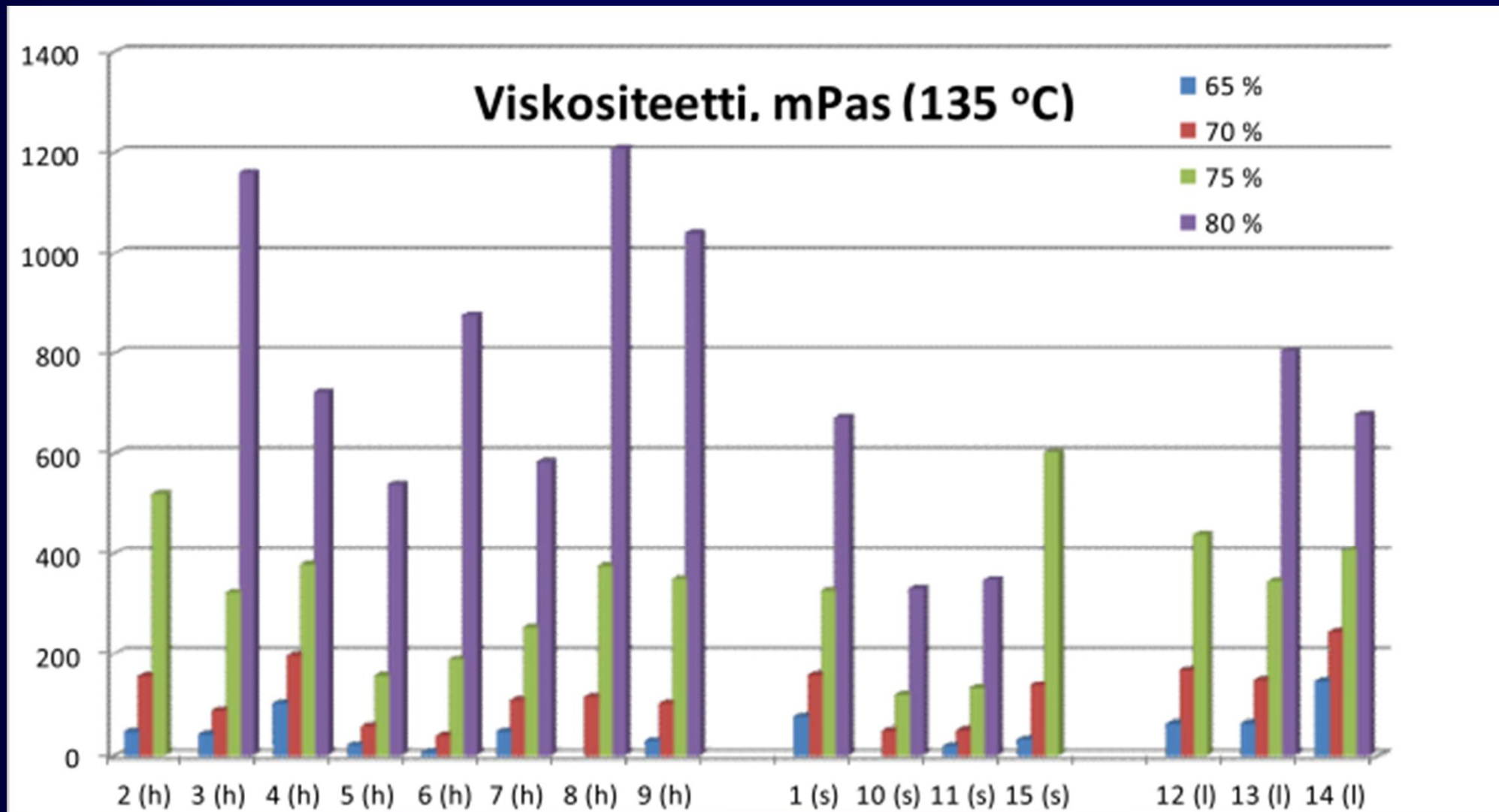
KTR: uudet vauriot

- 1/2012, Äänekoski, miesluukun tiiviste

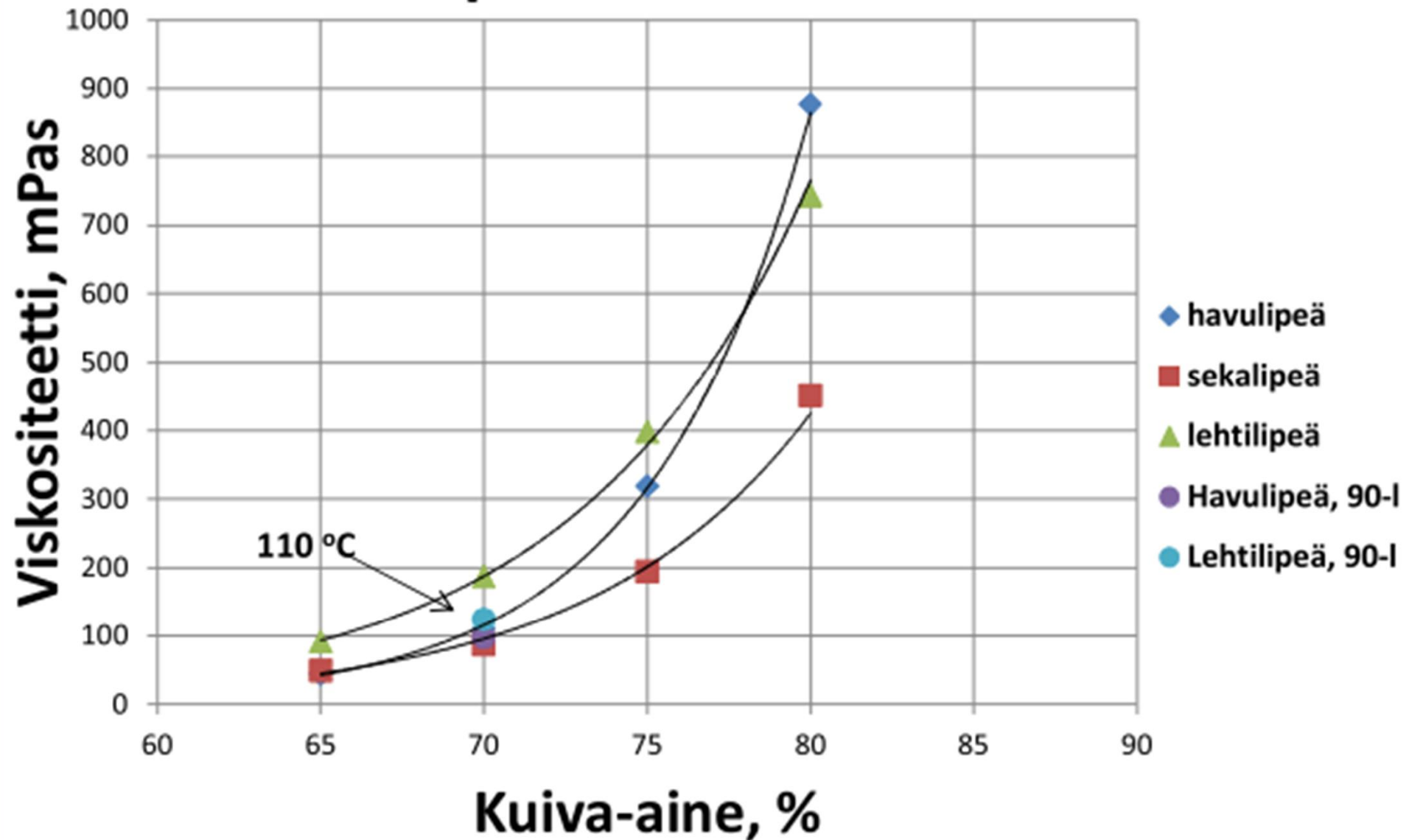


LTR: Mustalipeän viskositeetti

- Yksi näyte, 2 viskositeettia per tehdas:
- hinta 1000 euroa, 15 tehdasta
- polttolipeä
- yksi yhteinen lämpötila 135 °C
- toinen lämpötila tehtaan valitsema, jos ei sama 1.näyte
- tehdas valitsee kiinnostavimman edustavan lipeän (seka/koivu/havu)
- tehdas voi teettää useampia näytteitä omalla kustannuksella
- mielenkiintoisista näytteistä voidaan tehdä jatkotutkimusta
- Kaikilta tehtailta ole saatu näytettä, jäljelle jäävät analyysit käytetty laitetoimittajien lähettämiin lipeänäytteisiin.
- Tuloksia esitetty Soodakattilapäivillä 2011 ja LTR:n kokouksessa 9.12.2011



Mustalipeiden viskositeetti 135 °C



OTR: Konemestaripäivä, Sunila

- 25.1 Vauriokeskustelu
- 26.1. Konemestaripäivä
 - Sokos Hotel Seurahuone
 - ~ 70 henkilöä osallistui



OTR: 50-vuotisjuhla ja ICRC 2014

- Tampere-talosta varattu ma 9.6.2014 - to 12.6.2014
- ICRC Ma, Ti, To
- Ke 11.6 SKY 50v-juhla.
- Pe 13.6 jää mahdollisuus järjestää excursioita
- Seuraavaksi perustetaan 50v-juhlatoimikunta miettimään juhlapäivän ohjelmaa/luennoitsijoita, ICRCn-toimikunnat vastaavat muiden päivien ohjelmasta. Yhteistyö ICRC kanssa?

Projektiehdotuksia

- KTR: Savukaasuräjähdyksen riippuvuus savukaasun koostumuksesta
 - Projektin tavoitteena olisi selvittää milloin kaasuseos on räjähdysvaarallinen ja minkälaiset lukitukset ovat tarpeellisia estämään räjähdys.
 - Tarjousta odotetaan Oulun Yliopistosta
- KTR: Sularännit, käyttöongelmat ja soodasulan juoksevuus
 - Tavoitteena on selvittää ongelmien riippuvuus keiton alkalista ja sulfiditeetista. Kokemuksen mukaan alle 35%-36% ja yli 45% sulfiditeetti aiheuttaa käyttöongelmia.

Sulavirran vaihtelu ajan funktiona, LUT

- Esa Vakkilainen on ehdottanut projektia, jossa analysoitaisiin esimerkiksi kolmen kattilan sulavirrat.
- Soodakattilayhdistys on aikojen kuluessa tehnyt työtä sulavirtojen ja sulakourujen kanssa. Kuitenkaan sulavirran vaihtelusta ajan funktiona yksittäisen kourun läpi ja koko kattilasta ei ole tehty raporttia.

Syöttövesipumppujen säätö, LUT

- Esa Vakkilainen on ehdottanut projektia, jossa laskettaisiin kolmen erikokoisen kattilan optimaalinen syöttövesipumppukoko ja lukumäärä
- Turbopumpun tarpeellisuus
- Projekteissa tulee aika ajoin vastaan kysymys, montako syöttövesipumppua ja miten säädettynä tulisi kattilassa olla.

Energiapäivä, LUT

- Esa Vakkilainen ehdotti että ensi keväänä järjestettäisiin energiapäivä esimerkiksi Lappeenrannan Teknillisessä Yliopistossa. Järjestelytapa ja kustannukset voisivat olla samanlaiset kuin päästömittauspäivässä Aalto yliopistolla.
- Energiapäivän aiheita voisivat olla:
 - LUT tutkimus optimaalisista paineista
 - Tehtaiden energia-analyysit (Energiansäästö) Pöyry
 - Tehtaiden energiankäyttö ja niiden raportointi (uusi IPPC BAT BREF)
 - Uusien energiatehokkaampien tehtaiden käytännöt
 - Lisäsähkö soodakattiloilla
 - LUT tutkimus soodakattilan paineista ja lämpötiloista sekä välitulituksesta
 - Haihdutusasiaa
 - Sekundäärilämpöasiaa
 - Soodakattilan hyötysuhde

OTR: Painelaitepäivä

- Konemestaripäivien palauteessa kysyttiin kannattaisiko yhdistyksen järjestää oma seminaari painelaiteitteista ja käytönvalvojan/omistajan vastuista.
- 91 % vastanneista (32 kpl) kannatti seminaarin järjestämistä.

LIITE V

**Åbo Akademi
Ammonia Balance & Fate of Biosludge Nitrogen at UPM-Kymi
Esitys
2.2.2012**

Ammonia Balance & Fate of Biosludge Nitrogen at UPM-Kymi

Nikolai DeMartini

Niklas Vähä-Savo

2/2/2012

Metsäteollisuus ry meeting, Helsinki,
Finland

1

Objective

- Ammonia Balance
 - To establish the main NH_3 flows
 - Funded by Metsäteollisuus ry and SKY environmental groups
- Biosludge N Project
 - To determine the fate of biosludge nitrogen during black liquor concentration and combustion
 - Funded by SKY

2/2/2012

Metsäteollisuus ry meeting, Helsinki,
Finland

2

Background

- 6 full N balances made at Kraft pulp mills
 - 4 in Finland, 1 in Sweden, 1 in Portugal
 - 2 with biosludge N, fate not fully clear
 - 2 PhD thesis (Kymäläinen, 2001; DeMartini, 2004)
- Opportunities offered by Kymi balance
 - Somewhat better segregation of condensates
 - Went from a period of operating without biosludge, to operating with biosludge

2/2/2012

Metsäteollisuus ry meeting, Helsinki,
Finland

3

Background

- Sampling campaign carried out 1 Dec 2010 when there was no biosludge added
- Problems with analysis of 1 Dec samples necessitated a second campaign at Kymi
- Reporting results based on both the Ammonia and Biosludge N projects

2/2/2012

Metsäteollisuus ry meeting, Helsinki,
Finland

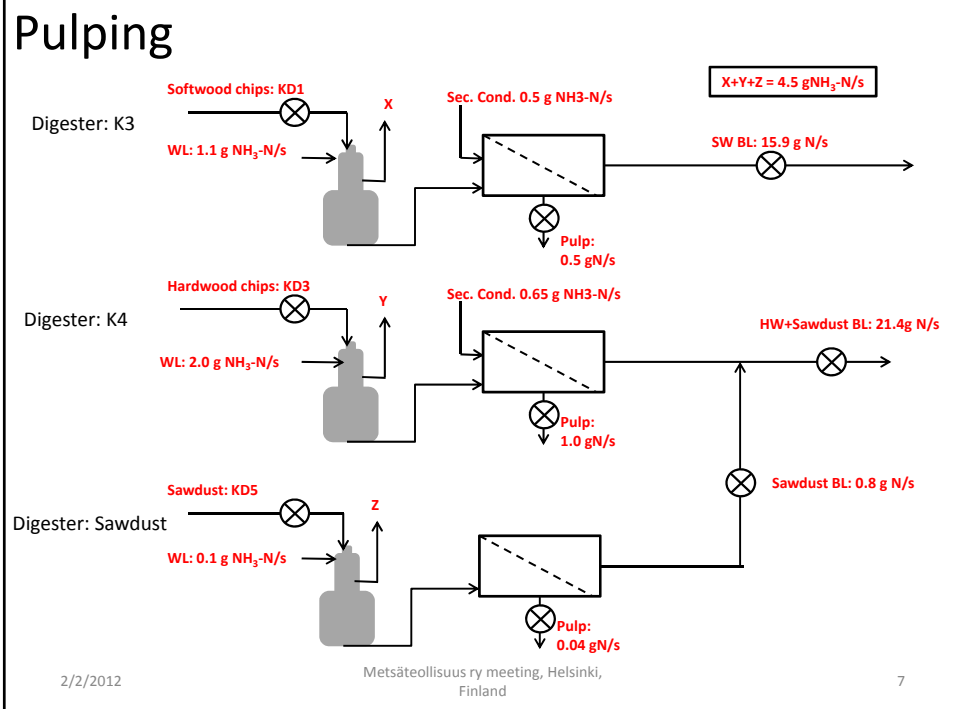
4

Metsäteollisuus ry meeting, Helsinki,
Finland



2/2/2012





Conclusions Pulping

- Blow gases contain both NH₃ from WL and NH₃ formed during pulping
- Very little N goes with the pulp/carryover
- Most of the wood nitrogen goes with the weak BL in the form of organic nitrogen compounds (some of which are volatile) and NH₃

2/2/2012

Metsäteollisuus ry meeting, Helsinki,
Finland

8

Evaporation Key Measurement Points

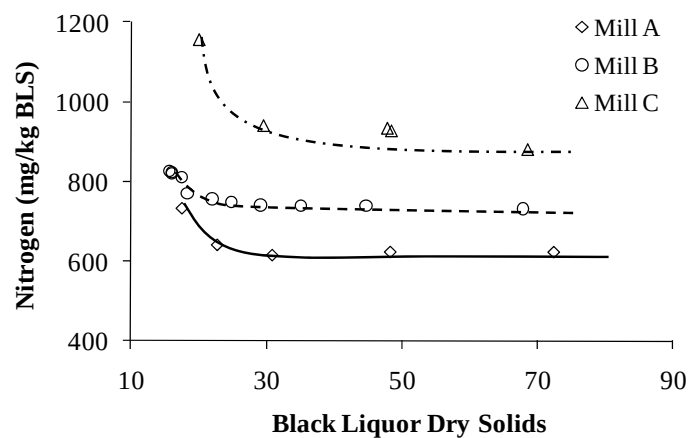
- Weak Black liquor
 - contains both volatile N species (NH_3 and volatile Org-N species)
- Intermediate BL
 - These compounds are almost entirely released by ~30% d.s.
- BL before biosludge addition
 - Biosludge is about 5 wt% N (~2.5 wt% $\text{NH}_3\text{-N}$)
- BL after biosludge addition
- As fired BL

2/2/2012

Metsäteollisuus ry meeting, Helsinki,
Finland

9

Evaporation: 3 European Kraft Mills



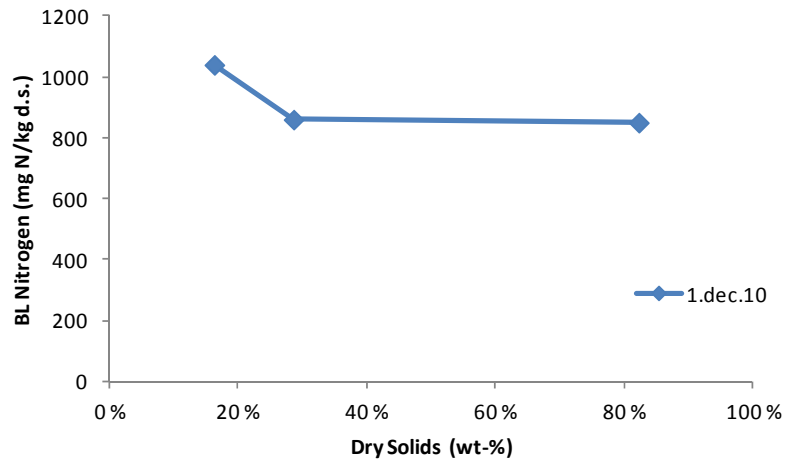
DeMartini et al. ICRC 2004

2/2/2012

Metsäteollisuus ry meeting, Helsinki,
Finland

10

BL-N at UPM-Kymi - no Biosludge (1 Dec 2010)

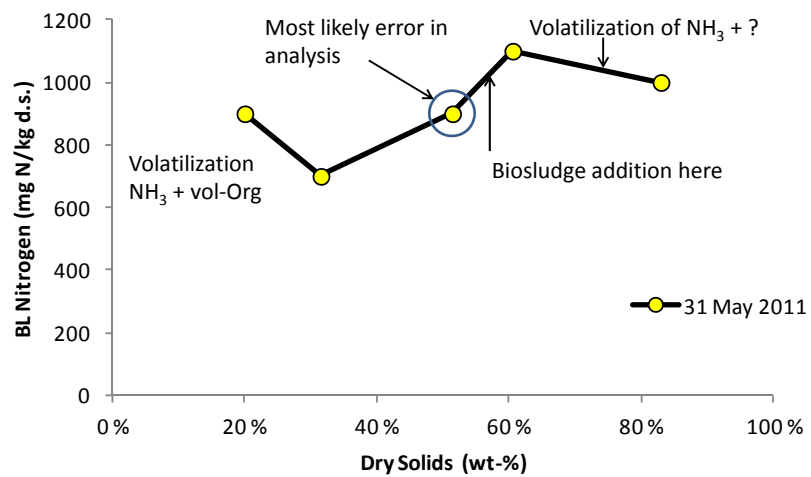


2/2/2012

Metsäteollisuus ry meeting, Helsinki,
Finland

11

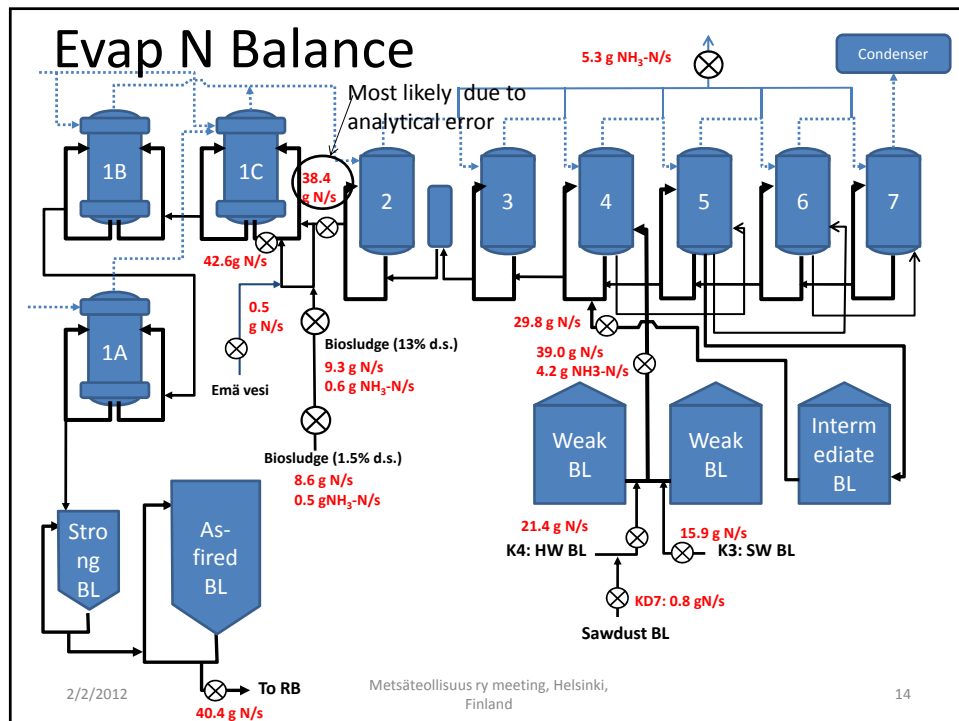
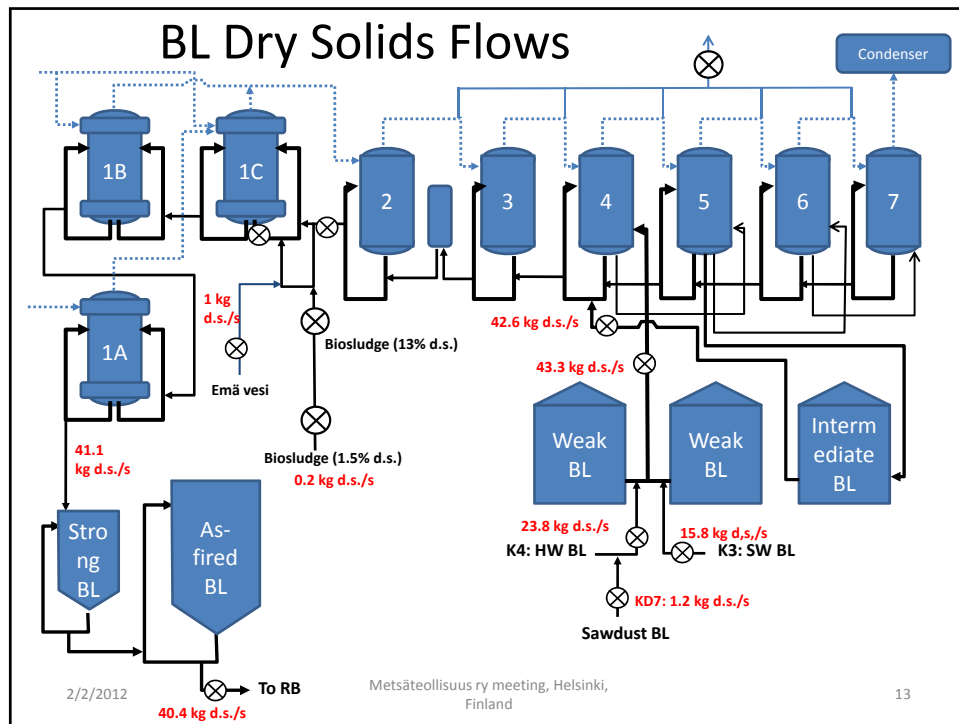
BL-N at UPM-Kymi w/ Biosludge (31 May 2011)

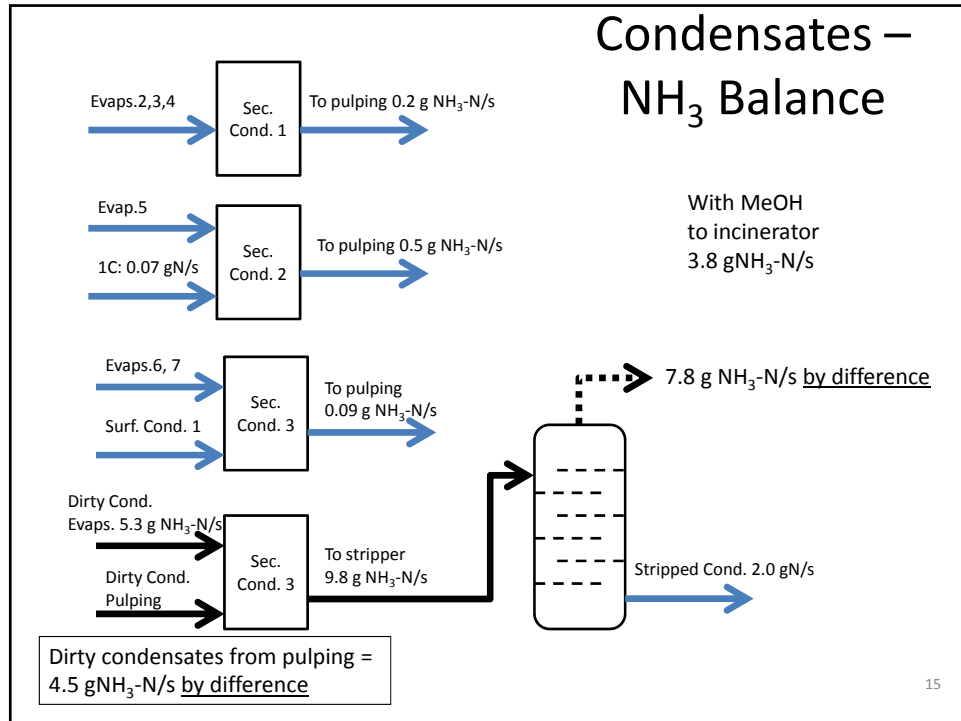


2/2/2012

Metsäteollisuus ry meeting, Helsinki,
Finland

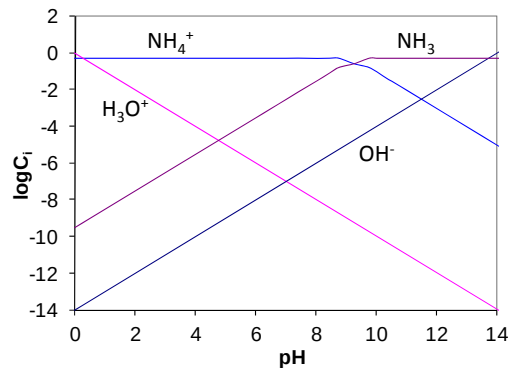
12





Steam Stripping of Dirty Condensates - Separation of NH₃ from MeOH

- Both NH₃ and MeOH released in stripper
- NH₃ then distributed between NCGs and MeOH
- Could a small amount of acid be added to dirty condensates to put NH₃ into NH₄⁺ before stripping?



Conclusions Evaporation

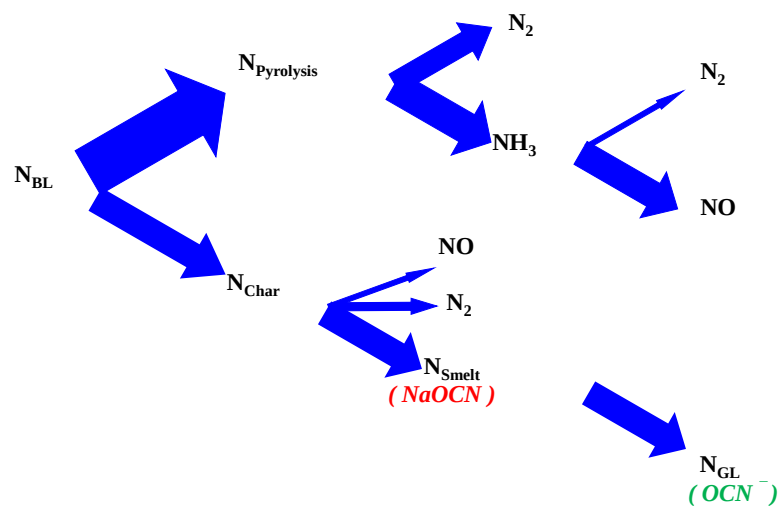
- Volatile N species (~20% of total N) removed in early effects and seen in condensates
- Biosludge N flow was equivalent to ~30% of flow of BL-N from second effect
- Biosludge NH_3 volatilized, but remainder appears stable and enters RB with as-fired BL

2/2/2012

Metsäteollisuus ry meeting, Helsinki,
Finland

17

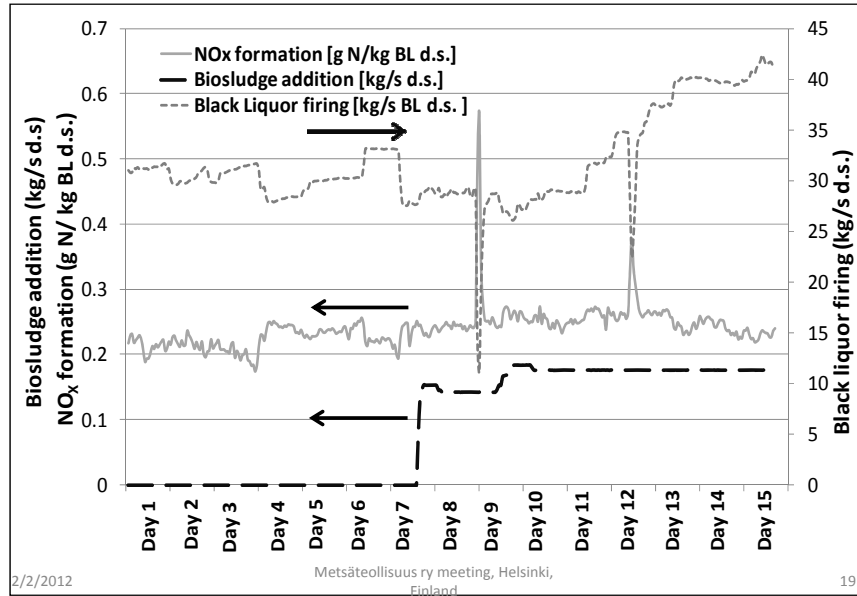
N Distribution in BL Combustion



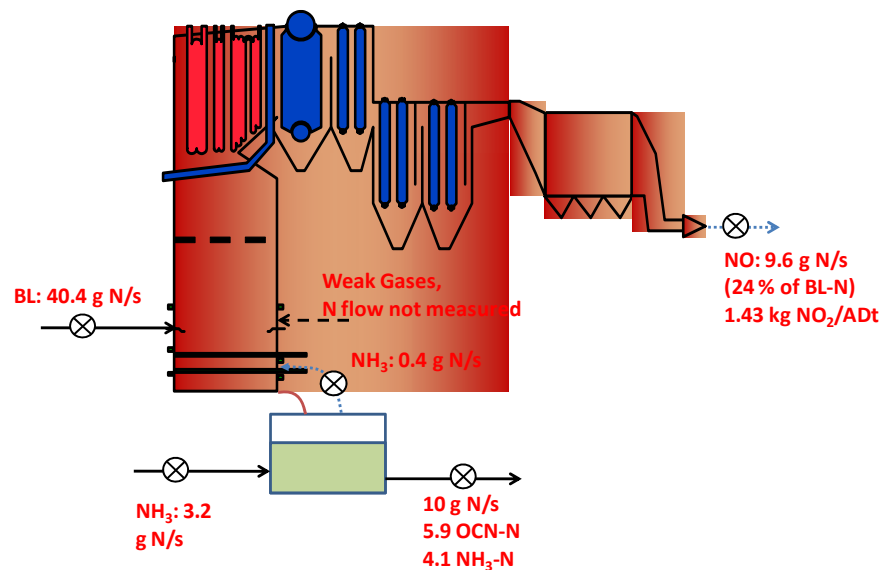
2/2/2012

18

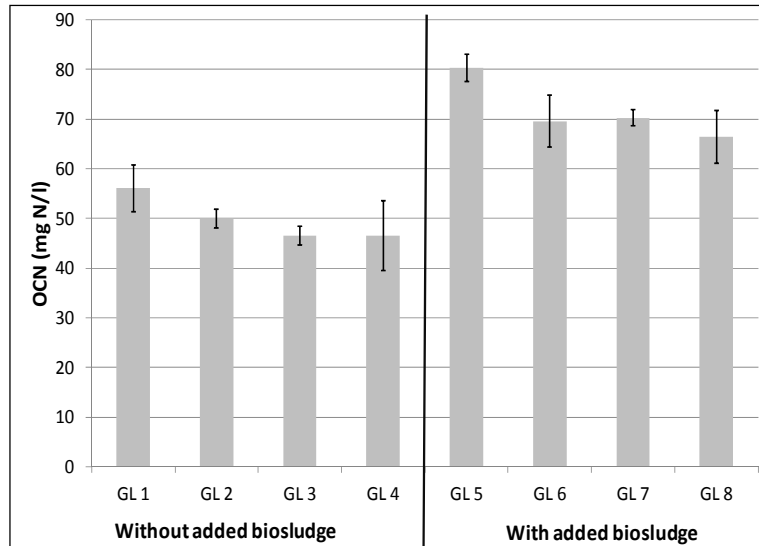
RB NO



RB Balance 31 May 2011



Impact of Biosludge on GL OCN-N



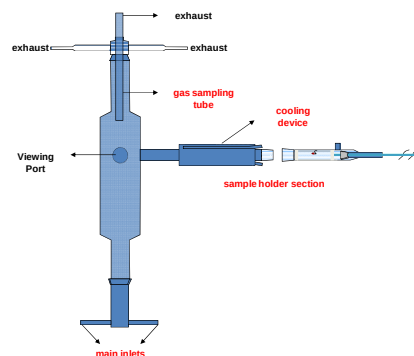
2/2/2012

Metsäteollisuus ry meeting, Helsinki, Finland

21

Single Particle Experiments

- Single Particle Experiments
 - Indirect means of confirming higher BL nitrogen in as-fired black liquor with biosludge
 - Include NO from smelt oxidation
- Air staging in recovery boiler can result in reduction of NO formed in lower furnace

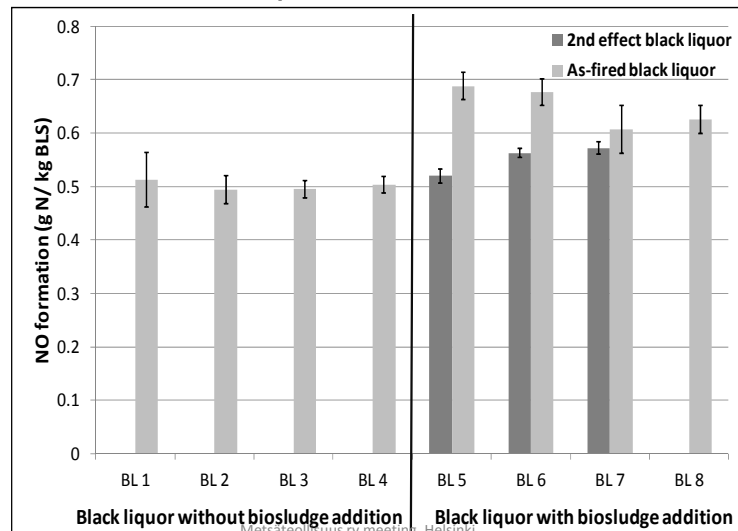


2/2/2012

Metsäteollisuus ry meeting, Helsinki, Finland

22

NO – Single Particle Reactor Experiments



2/2/2012

Metsäteollisuus ry meeting, Helsinki, Finland

23

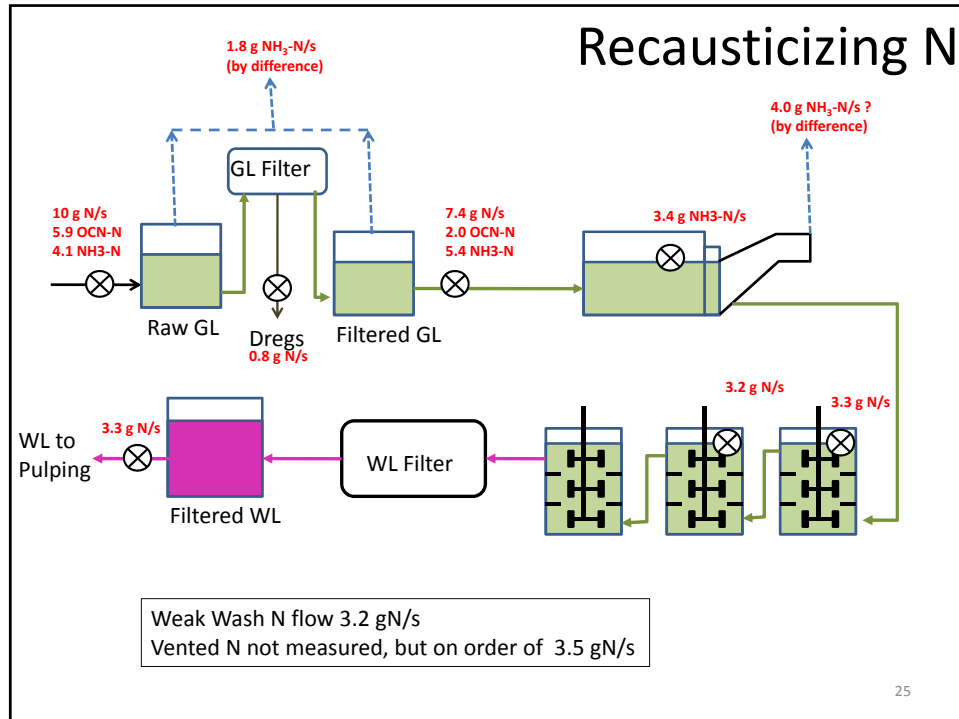
Conclusions BL Combustion

- Biosludge addition results in more N to recovery boiler
- This does not have to result in higher NO with proper air staging
- It can lead to a higher cyanate flow from the recovery boiler which results in higher NH_3 in the recovery cycle
 - this is something that hasn't been shown before

2/2/2012

Metsäteollisuus ry meeting, Helsinki, Finland

24



Conclusions Recausticizing

- Cyanate ~fully reacted by the slaker.
- N flow out of the dissolving tank (which is or will form NH₃) is equivalent to the NH₃ flow with the dirty condensates, but released at multiple vents with about 35% returning to pulping and about 35% returning to weak wash

Lime Kiln and NCG Boiler

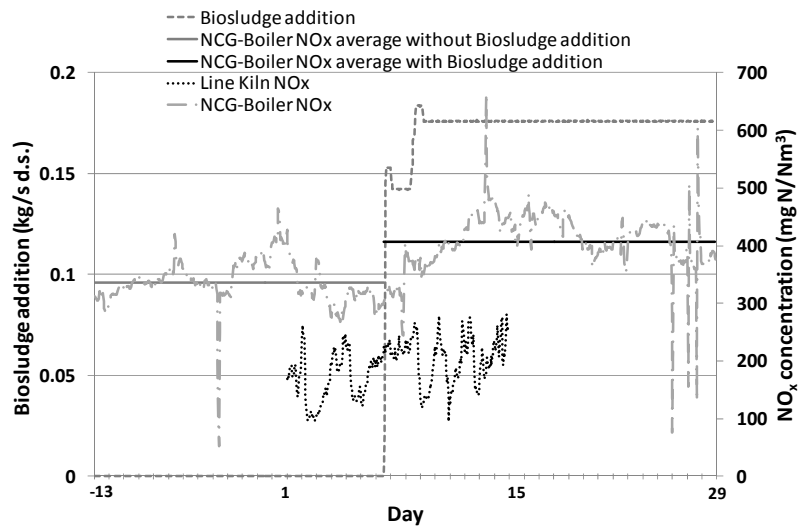
- Lime Kiln
 - Natural gas
 - Weak gases from recausticizing
- NCG Boiler
 - MeOH
 - Strong gases from stripper
 - Natural Gas intermittently as a support fuel

2/2/2012

Metsäteollisuus ry meeting, Helsinki,
Finland

27

NOx Lime Kiln & NCG Boiler



2/2/2012

Metsäteollisuus ry meeting, Helsinki,
Finland

28

Conclusions NOx from Lime Kiln and NCG Boiler

- NCG Boiler
 - 21% increase in 3 week avg before and after biosludge addition
 - Equivalent to ~0.05 kg NO₂/ADt pulp
- Lime Kiln
 - No clear increase in NO

2/2/2012

Metsäteollisuus ry meeting, Helsinki,
Finland

29

Mill NOx Emissions 31 May 2012

- RB: 1.43 kg NO₂/Adt (Fuel-N)
- Lime Kiln: 0.30 kg NO₂/Adt (Thermal-N?)
- NCG Burner: 0.23 kg NO₂/Adt (Fuel N)
- Total: 1.95 kg NO₂/ADt

2/2/2012

Metsäteollisuus ry meeting, Helsinki,
Finland

30

Conclusions N balance

- A maximum of 20 gN/s (~ 0.9 kgN/ADt pulp) recoverable as NH_3 if all of the NH_3 in dirty condensates and GL/WL is captured.
- This is evenly distributed between dirty condensates and GL/WL

2/2/2012

Metsäteollisuus ry meeting, Helsinki,
Finland

31

Conclusions Biosludge Addition

- Biosludge N mostly stable in BL concentrators
 - Results in higher as-fired BL-N concentration
- Does not result in higher NO due to air staging
- Can result in higher cyanate which in turn results in higher NH_3

2/2/2012

Metsäteollisuus ry meeting, Helsinki,
Finland

32

NH₃ Stripping

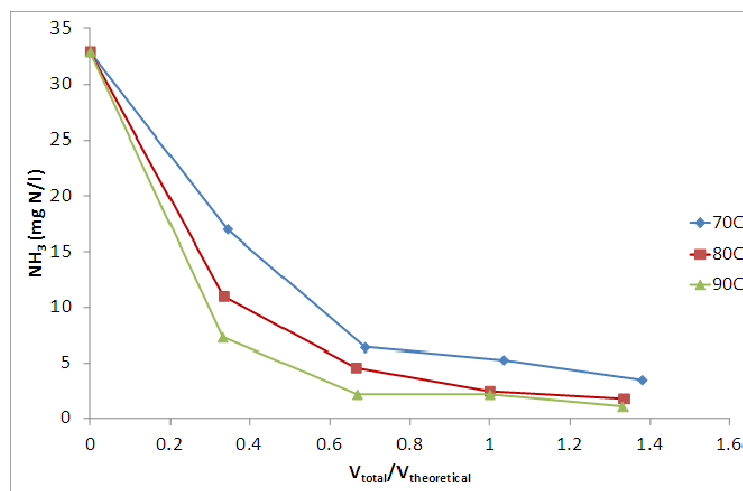
- Solution pH should be above 9.25
- Stripper at mill removed ~80% from dirty condensates
- WL before oxidation removed 94%
- Air stripping experiments showed stripping required little more than the theoretical air required to reduce the NH₃ concentration from 33 mg N/l to 2 mg N/l

2/2/2012

Metsäteollisuus ry meeting, Helsinki,
Finland

33

WL Stripping Experiments



2/2/2012

Metsäteollisuus ry meeting, Helsinki,
Finland

34

Thank you!

2/2/2012

Metsäteollisuus ry meeting, Helsinki,
Finland

35

LIITE VI

**Åbo Akademi
Ammonia Formation and Recovery in a Kraft Pulp Mill
alustava raportti
9.1.2012**

**Draft Report: Ammonia Formation and Recovery in a Kraft Pulp Mill**

9 January 2011

Nikolai DeMartini, Niklas Vähä-Savo, Mikko Hupa

Summary and Conclusions

A mill nitrogen balance was carried out at the UPM-Kymi mill in May 2011 during a period when the mill was adding biosludge to the black liquor. The emphasis was on NH_3 and where it could be captured in the recovery cycle. The nitrogen in the recovery cycle originates from the wood. Between 95 and 100% of the wood nitrogen enters the chemical recovery cycle. The unique chemistry of black liquor combustion results in the formation of cyanate which then reacts to form ammonia. Thus, a significant portion of the nitrogen in wood (about 15%) makes a full loop of the pulping/recovery cycle. The results of this mill balance were consistent with six earlier mill balances referenced in the introduction.

Nitrogen is present throughout the recovery cycle, partly as inorganic and partly as organic nitrogen compounds. Mills have an opportunity to collect nitrogen as ammonia from both condensates and recausticizing streams. The flow of ammonia is highest with the dirty condensates to the stripper at 9.8 gN/s or 0.44 kg N/ADt pulp. A similar amount of inorganic nitrogen could be collected from the recausticizing process if all of the NH_3 was removed from the green and white liquor and captured over the recausticizing process. The challenge is that the cyanate slowly reacts to form ammonia, so ammonia can be formed through the slaking and recausticizing process. Both steam stripping and air stripping are effective for ammonia removal. Ammonia can be captured by scrubbing with an acidic solution, in which it forms NH_4^+ .

Biosludge was found to increase the nitrogen concentration in the as-fired black liquor, but was not found to lead to a clear increase in the NO formed at the mill. It does, however, lead to an increase in cyanate formation, which then leads to an increase in NH_3 formation. The full mill balance was done with biosludge addition and therefore represents the case of maximum N in the recovery cycle for Kymi.

Table of Contents

Introduction	3
Analysis	4
Mill Sampling Campaign	4
Pulping	6
Black Liquor Evaporators	7
Condensates and Methanol	10
Recovery Boiler	11
Recausticizing	12
Impact of Biosludge	13
White Liquor Oxidation	16
Stripping Experimentns with White Liquor and Air	16
References	19
Appendix I: Sample List	21
Appendix II: Analytical Results	23

Introduction

The nitrogen in black liquor originates mainly from the wood and the white liquor used in kraft pulping [Kymäläinen, 2001b; DeMartini, 2004]. Wood contains roughly 0.05-0.25 wt-% nitrogen, being higher for hardwood than softwood [Ververka, 1993]. The nitrogen in wood is primarily associated with amino acids and proteins [Sudachkova, 2000; Dietrichs, 1967; Dill, 1984] and vegetative storage proteins [Stepien, 1992a; 1992b; Langheinrich, 1991]. After cooking, the nitrogen exits the digester primarily with the weak black liquor and blow gases with a small amount leaving with the pulp and carryover [DeMartini, 2004]. Volatile nitrogen species such as NH_3 , pyrrole and other volatile organic nitrogen species are released from the black liquor in the early effects of black liquor evaporation [DeMartini, 2004; Niemelä, 2004]. This volatilized nitrogen is eventually found mostly in methanol and non-condensable gases (NGC) [Kymäläinen, 1999; DeMartini, 2004; Niemelä, 2004].

The nitrogen in as-fired black liquor is the main source of NO in a Kraft recovery furnace. During devolatilization, about 60-70% of the black liquor nitrogen is released, primarily as an NH_3 intermediate with some NO and N_2 also formed, Figure 1 [Aho, 1994a; Aho, 1994b; Forssén, 1997]. The remaining 30-40% is in the char. A part of this char nitrogen is released as NO and N_2 during char conversion with 20-35% of the original black liquor nitrogen exiting the recovery boiler with the smelt as the cyanate ion (OCN^-) [DeMartini, 2001; Kymäläinen, 1999; 2001a; 2001b; 2001c; 2002; Vähä-Savo, 2011]. Cyanate dissolves with the smelt in the smelt dissolving tank and reacts to form ammonia in the recausticizing process [DeMartini, 2001]. The reaction of cyanate to ammonia is slow in alkaline solutions and reacts throughout the chemical recovery cycle [Kymäläinen, 1999]. This ammonia is released in the vent gases of recausticizing and is ultimately vented in the digester blow gases and in the early effects of black liquor evaporation [Kymäläinen, 1999].

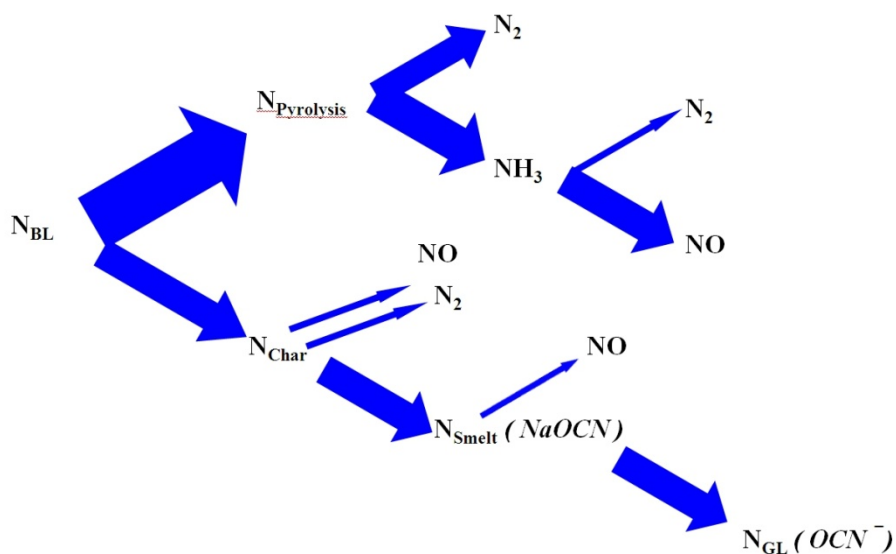


Figure 1. Path of nitrogen in black liquor combustion.

Prior to this study, six full mill balances have been made for nitrogen in the Kraft recovery cycle, four of them in Finland [DeMartini, 2004; Kymäläinen, 1999; 2001a; 2001b; 2001c; 2002], with the other two being European mills [DeMartini, 2004]. These studies found the same general conclusions:

- The flow of nitrogen with the black liquor is equivalent to the flow of nitrogen with the wood

- 15-30% of the black liquor nitrogen is released in the early effects of evaporation
- 25-35% of the as fired black liquor nitrogen exits the recovery boiler as NO
- 25-35% of the as fired black liquor nitrogen exits the recovery boiler with the smelt as cyanate
- Cyanate then reacts to form NH_3 , part of which is released and part of which enters the digester with the white liquor
- This white liquor nitrogen is equivalent to about 15-20% of the nitrogen entering with the wood.
- About 15% of the wood nitrogen is released as ammonia during pulping
- About half of the ammonia in pulping is released with the digester blow gases and the other half exits with the weak black liquor

A separate detailed study of nitrogen distribution in a Kraft recovery boiler showed that both NO and cyanate could be minimized at the same time [Saviharju, 2006].

In addition to the 6 balances mentioned above, 8 mill balances were made around recovery boilers in Finland. In those studies, analysis was made of: black liquor before and after biosludge addition; N with methanol and weak gases; NO in the stack gases; cyanate in the smelt and nitrogen in the weak wash to the smelt dissolving tank, and nitrogen out of the smelt dissolving tank with the green liquor.

One unique feature of the balance at Kymi was the ability to get some information about the fate of biosludge nitrogen as there were some measurements made in periods with and without biosludge addition.

Analysis

Two different laboratories were used for the NH_3 and total N analysis results used in the May 2011 nitrogen balance. At both laboratories, ammonia was stripped using steam followed by analysis according to either the modified method SFS 5505:1988 or SFS5664:1988. Total nitrogen was analyzed by both laboratories using the modified Kjeldahl method SFS 5505:1988. Cyanate in green liquor samples was analyzed by ion chromatography [DeMartini, 2001].

Ammonia in the dissolving tank vent gases was captured by bubbling vent gases through two impinger bottles with an acidic solution (pH~2). For analysis the pH of the samples was raised and they were analyzed for ammonia.

Combustion and cyanate formation experiments were conducted for the collected as-fired black liquor samples at Åbo Akademi University (ÅAU) in a quartz glass reactor. Six 10 ± 0.5 mg droplets of each liquor were burned at 1100 °C and 3% O_2 in N_2 . The formed NO was measured with an on-line chemiluminescence analyzer (Teledyne Model 200EM). Cyanate formation in the collected as-fired black liquors was determined by pyrolysing six droplets (14 ± 1 mg) of each as-fired black liquor at 800 °C in 100% N_2 for 10 seconds to form chars. The chars were then gasified at 800 °C in 13% CO_2 / 87% N_2 to obtain the smelt. The smelts were dissolved in ultrapure water and analyzed for cyanate.

Mill Sampling Campaign

The first sampling campaign was made on December 1, 2010 at the UPM Kymi Mill. There were problems with the analysis of nitrogen in the condensates and the samples were disposed of before the

samples could be reanalyzed. There were other questionable analytical results and it was decided to have another sampling campaign in May, 2011. The black liquor nitrogen results, however, were considered accurate and those results are presented in this report in addition to the sampling campaign results from May 2011.

Biosludge addition was started on May 23, 2011. Black liquor and green liquor samples were pulled on the 19th and 20th before biosludge addition and then on the 30th and 31st after biosludge addition to determine the fate of biosludge nitrogen, Figure 2. Samples for the full mill balance were pulled on May 31 to obtain a full mill balance when the mill was adding biosludge. Samples for a full mill balance were also pulled on May 30th as back-up, but were not used in this work. Appendix I lists the samples pulled along with dates pulled. Analysis results are given in Appendix II. Mill data was obtained for the full 15 day period which allowed for following NO formation both before and after biosludge addition.

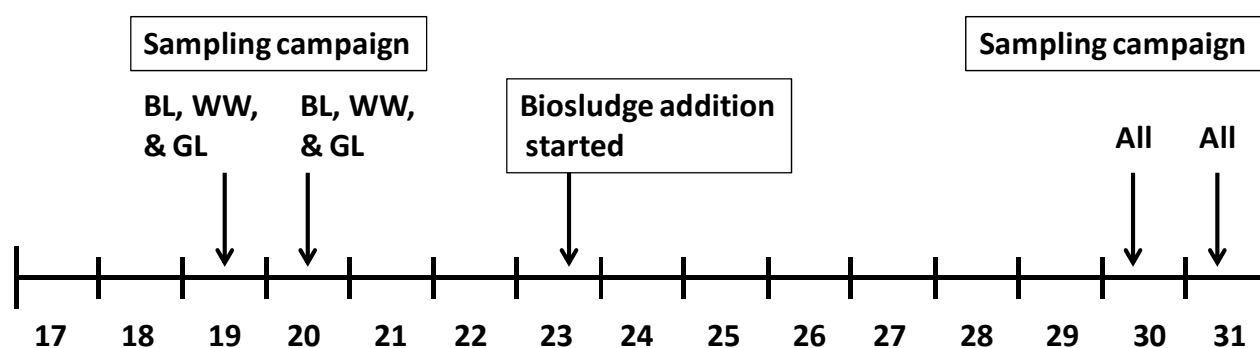


Figure 2. Sampling days.

Pulp production and black liquor solids firing during the 15 days in May is shown in Figure 3. The drops in pulp production were due to drops in HW pulp production. Softwood pulp production was nearly constant throughout the course of the trial. The operation was reasonably stable during both of the sampling periods.

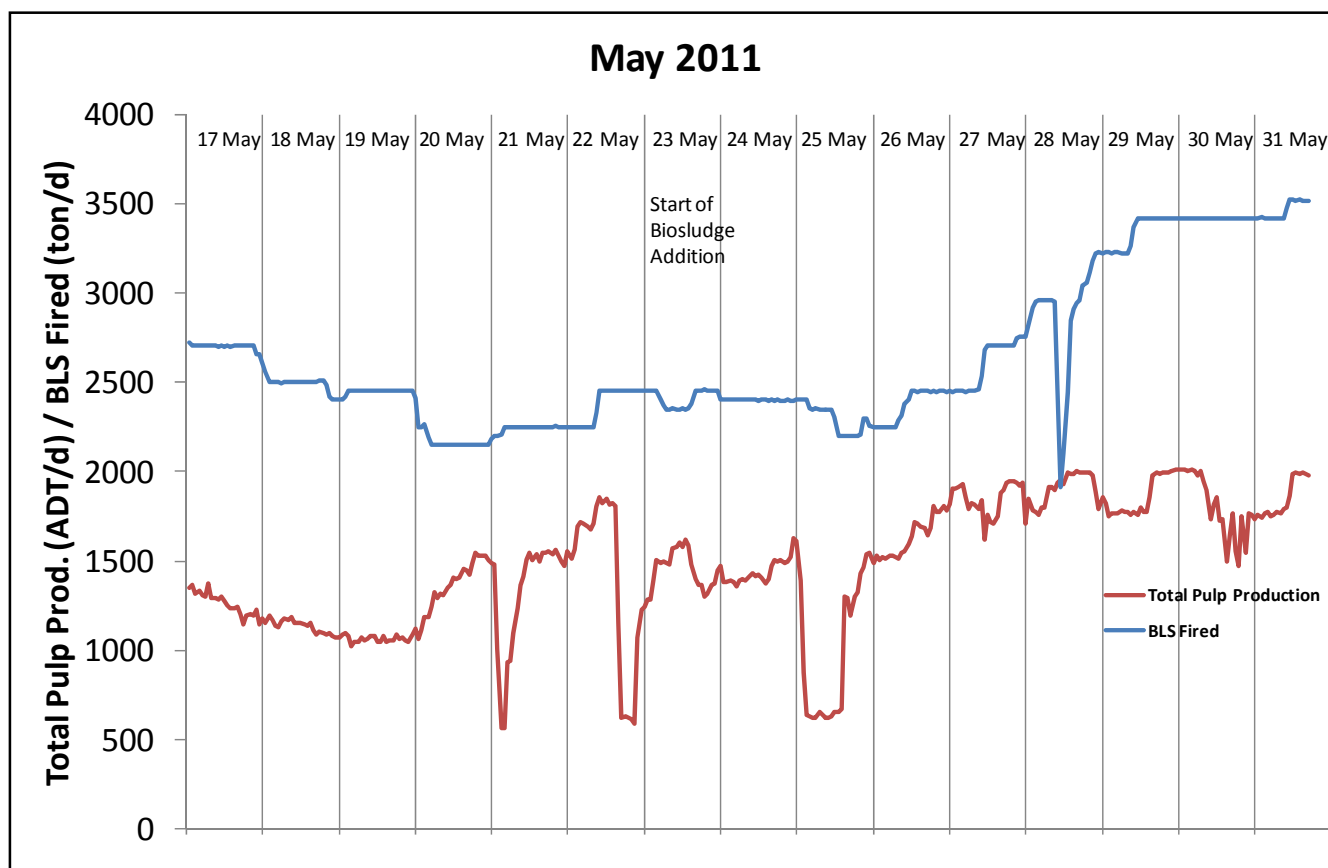


Figure 3. Pulp production (red) and black liquor solids firing rate (blue) during the 15 day period followed in this work.

Pulping

The wood is fed on a volumetric basis and we have not obtained a good correlation to convert this to a mass flow rate of wood. However, it is possible to draw the main conclusions from the results. The wood and pulp samples were first analyzed by a combustion technique. However, this resulted in nitrogen values that were high and so the samples were subsequently analyzed for total N by the Kjeldahl method. The total N concentration of the softwood, hardwood and sawdust are 0.057, 0.096 and 0.123 wt% N respectively. The concentrations and flows of nitrogen with white liquor, condensates for pulp washing, carryover, pulp and black liquor from the three lines are given in Table I. The flows are also shown in Figure 4.

Table I. Concentrations of N for the three wood sources and white liquor, pulp, carry-over and black liquor concentrations and flows.

Pulp Line	Wood (wt-% N)	White Liquor (mg N/l) gN/s		Pulp* (wt-% N) (gN/s)		Carry-over (wt-% N) (gN/s)		Black Liquor (wt % N) (gN/s)	
SW	0.06 %	41	1.15	0.006 %	0.47	0.07 %	0.09	0.10 %	15.8
HW	0.10 %		2.05	0.007 %	0.97	1.3 %	0.32	0.09 %	21.4
Sawdust	0.12 %		0.13	0.007 %	0.04	0.12 %	0.01	0.07 %	0.83

*The detection limit for pulp was 0.006 wt-% N.

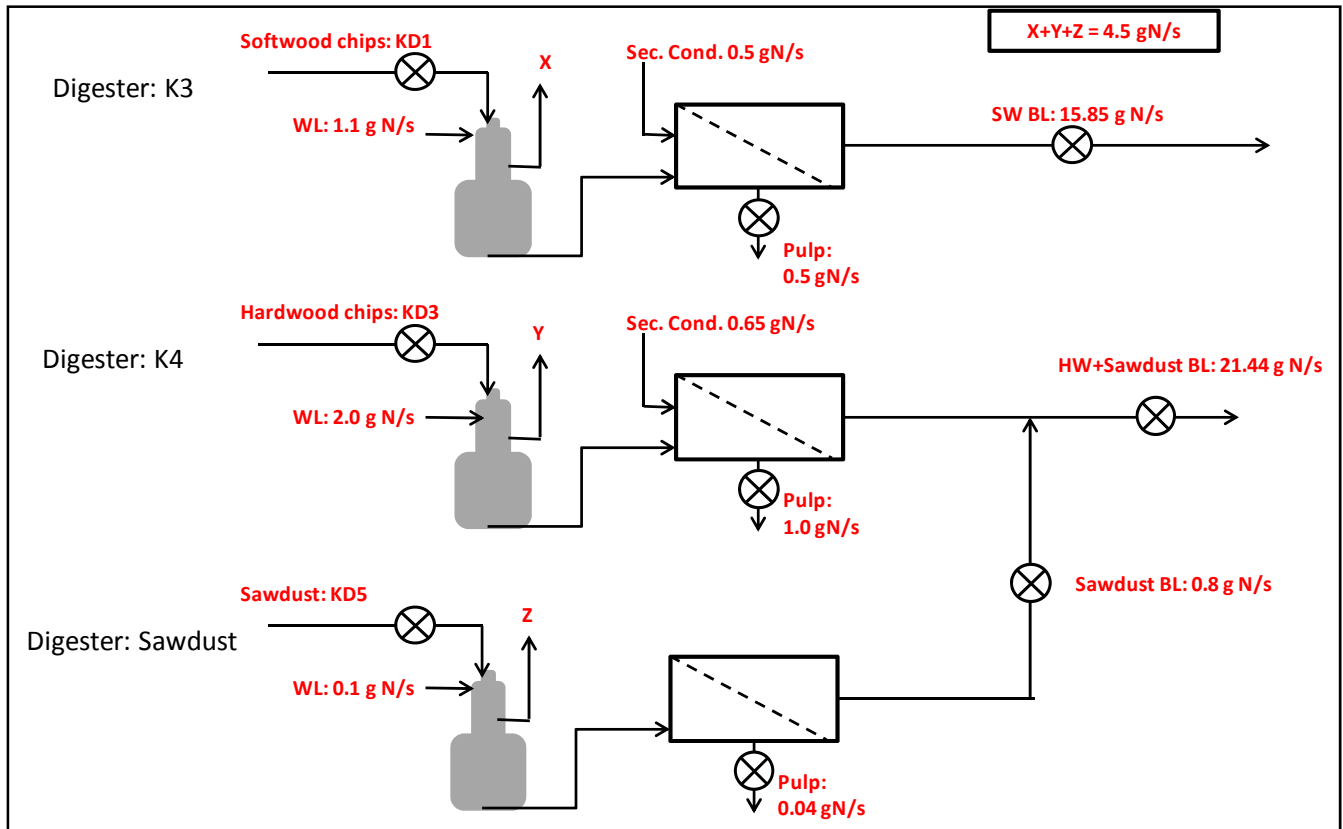


Figure 4. Nitrogen flows around the three digesters.

Black Liquor Evaporators

To ensure that measured flows were accurate, the flow of dry solids at different points were calculated using: black liquor solids; the recorded volumetric flow data; recorded black liquor temperatures; and, calculated densities based on Frederick [1997]. As can be seen in Figure 5, the flows of black liquor solids was similar at each measurement point which was expected as the measured tank levels were almost constant during sampling. This clearly indicates that variations in nitrogen flows were due to differences in the measured nitrogen concentrations rather than errors in the flow measurements.

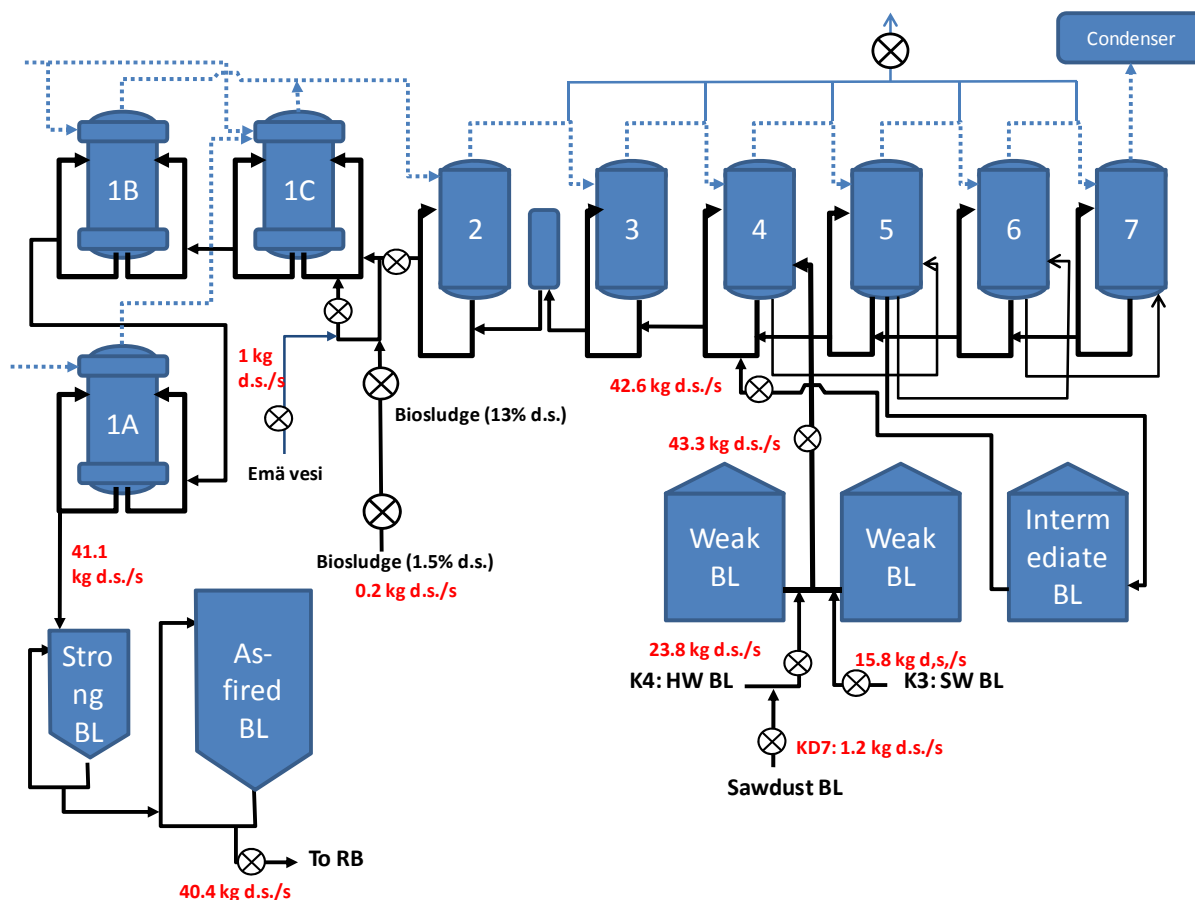


Figure 5. Dry solids flows of black liquor, biosludge and emä vesi based on dry solids analysis and mill flow data.

The concentration of total nitrogen in the black liquor and biosludge samples analyzed are given in Table II. For the May 2011 data, more sample points were analyzed. The concentrations are also plotted in Figure 6 vs. dry solids. The In both campaigns, the concentration of nitrogen on a dry solids basis decreases in the early effects of evaporation. The concentration of the as-fired black liquor is the same as the intermediate black liquor in Dec 2010. As can be seen, the concentration of the black liquor in May 2011 also drops off, but then increases again after biosludge addition and remains at that for both the IC liquor and the as-fired black liquor indicating the biosludge N is stable in the concentrators.

Table II. Concentration of total N in black liquor, biosludge and emavesi samples pulled on 31.5.2011.

Name	Position	31 May 2011			1 December 2010		
		Dry Solids wt% d.s.	Total N wt% d.s.	NH3-N mg N/l	Dry Solids wt% d.s.	Total N wt% d.s.	NH3-N wt% d.s.
UPM-KD7	Sawdust Black liquor from washer	10.6 %	0.070 %	n.a.	16.4 %	960	0.009 %
UPM-KEV1	Softwood Black Liquor from K3	19.8 %	0.10 %	n.a.	16.8 %	1100	0.013 %
UPM-KEV2	Hardwood + Sawdust Black Liquor	19.4 %	0.09 %	n.a.	11.0 %	890	0.013 %
UPM-KEV3	Weak Black Liquor to Evaporators	20.0 %	0.09 %	21			
UPM-KEV4	Intermediate black liquor	31.5 %	0.07 %	n.a.	28.6 %	860	
UPM-KEV5	Black Liquor from 2nd Effect	51.4 %	0.09 %	n.a.			
UPM-KEV18	IC Black Liquor	60.5 %	0.11 %	n.a.			
UPM-KEV6	As-fired black liquor	82.9 %	0.10 %	n.a.	82.2 %	850	0.001 %
UPM-KEV15	Biosludge (wet)	1.5 %	5.00 %	40.8			
UPM-KEV16	Biosludge (mechanically dried)	13.3 %	5.30 %	n.a.			
UPM-KEV17	Emävesi	48.6 %	0.05 %	n.a.			

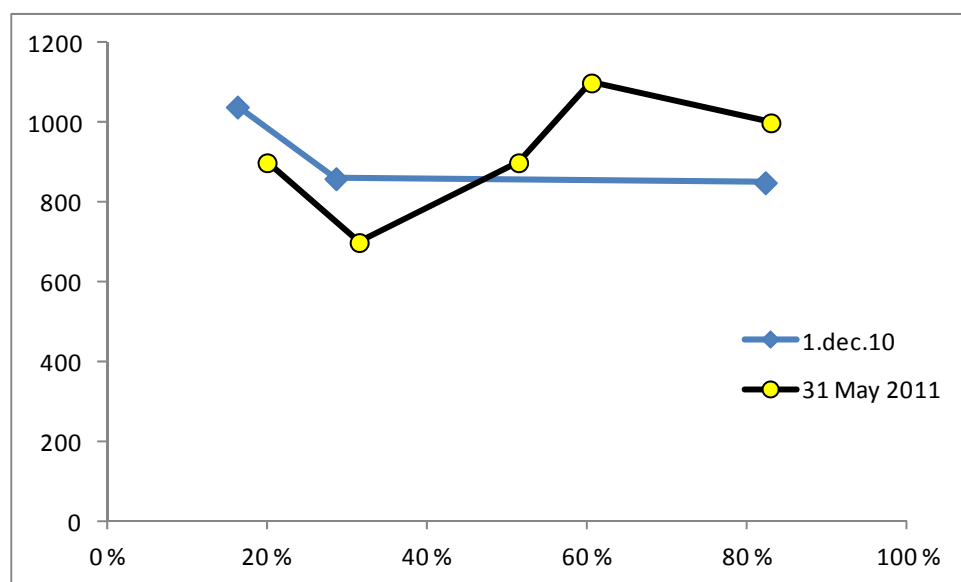


Figure 6. Concentration of total Kjeldahl nitrogen vs. dry solids during the two campaigns. Biosludge was added to the black liquor in the May 2011 campaign, but not the Dec 2010 campaign.

The analyzed total nitrogen content of the HW black liquor is lower than for the SW and the analyzed nitrogen content of the sawdust black liquor is the lowest. Previous experience would indicate that the order in N content should be Sawdust BL > HW BL > SW BL. Based on the wood analysis we would also expect SW BL > HW BL > SW BL. The calculated total nitrogen flows in black liquor evaporation are given in Figure 7. The analyzed total nitrogen content in the black liquor from the 2nd effect appears to be too high. It is most likely 0.07 wt% since there is no stream which would add nitrogen to the black liquor between the intermediate tank and the 2nd effect.

Ammonia was analyzed in the sample of the mixed feed black liquor and in the biosludge samples. The concentration in the feed black liquor was 0.01 wt%-N which is equivalent to a flow of 4.2 gN/s. This translates to 11% of the N flow in the feed liquor. This compares well to the measured 5.3 g N/s measured in the dirty condensates from evaporators 2 to 7 and the surface condensers. The biosludge

nitrogen from water treatment is 1.5 wt% d.s. It is concentrated to 13 wt% d.s. in the centrifuge. There is no loss of ammonia or total nitrogen in the centrifuge step. The nitrogen flow based on the black liquor from the 2nd effect plus the nitrogen with the biosludge is more than the flow of N measured with the IC black liquor flow indicating that the flow with the 2nd effect is lower than that based on analysis.

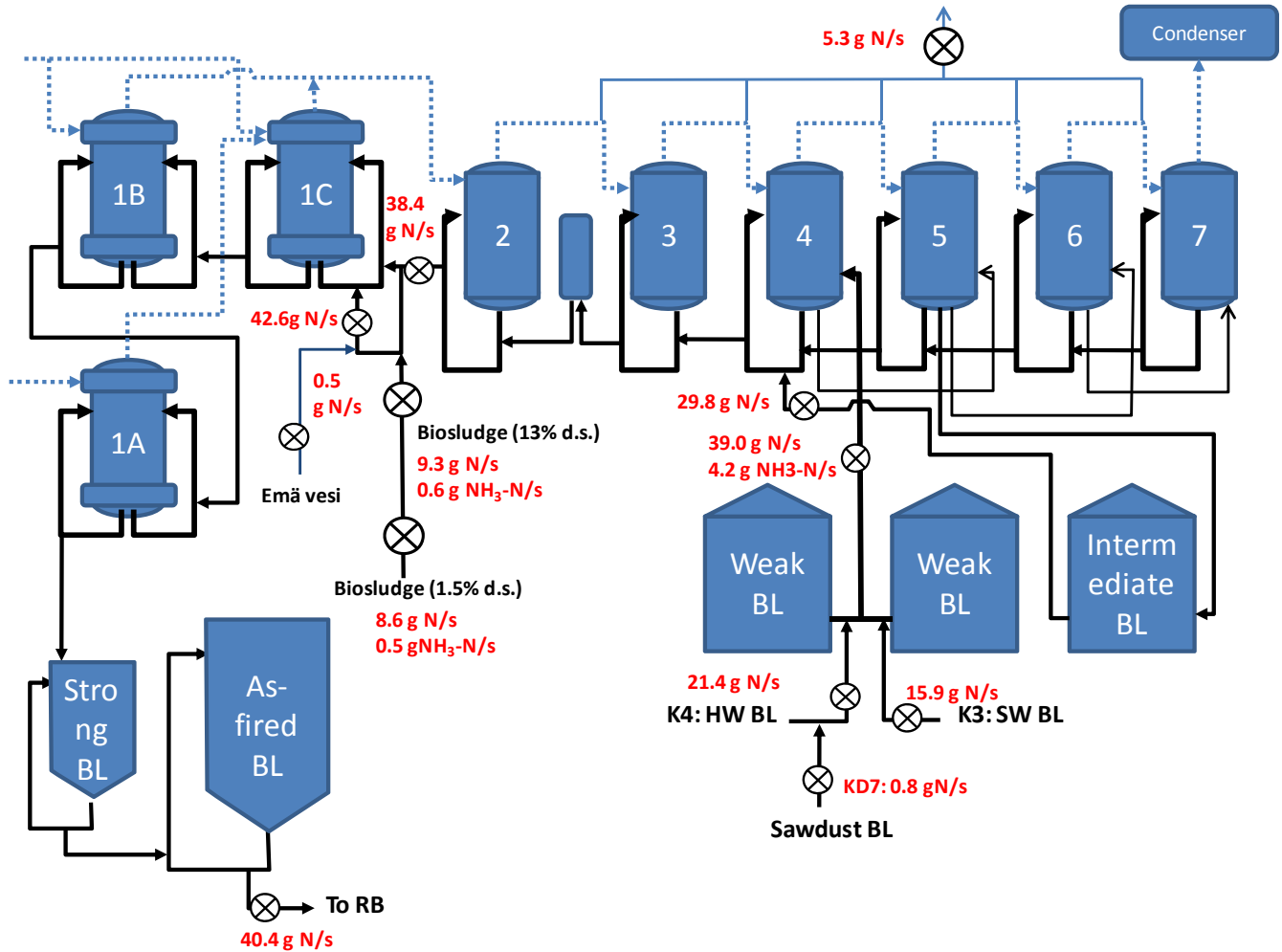


Figure 7. Nitrogen flows with black liquor, biosludge and emä vesi based on nitrogen analysis and mill flow data.

Condensate and Methanol

Figure 8 shows the nitrogen flows in the condensate and stripper systems. Condensate segregation in evaporation also results in successful segregation of ammonia into the dirty. It represents 87% of the NH₃ in the condensates from evaporation and 12% of the black liquor nitrogen. The ammonia flow with the dirty condensates from pulping can be estimated by subtracting the flow of ammonia with the dirty condensates from the evaporators from the flow of dirty condensates to the stripper. This gives a flow of NH₃ with the dirty condensates from pulping of 4.5 gN/s which is similar to the flow of ammonia with dirty condensates from the evaporators (5.3 gN/s). The similar NH₃ flows with blow gases from pulping and weak black liquor is consistent with earlier findings at three European pulp

mills [DeMartini, 2004]. The flow of ammonia with the weak black liquor is 4.2 gN/s. This is lower than the ammonia flow with the dirty condensates from the evaporators, but of a similar value.

One of the interesting questions is the fate of biosludge nitrogen in the concentrators. Ammonia in biosludge is expected to be volatilized in the concentrators. The flow of NH_3 with the biosludge was 0.6 gN/s. Some of this is seen in the condensates in the 0.07 gN/s in the IC condensate. The rest of this is likely to be found in the condensates in the 2nd effect which would be ammonia released in the IC concentrator. This explains part, but not all of, the discrepancy between the NH_3 flow with the dirty condensates and the ammonia flow with the feed black liquor.

The flow of NH_3 with the methanol is 3.8 gN/s. This is about half of the nitrogen released in the stripper based on the flow with dirty condensate to the stripper and the flow with the stripped condensate. The methanol is normally burned in a separate incinerator with the high concentration NCGs.

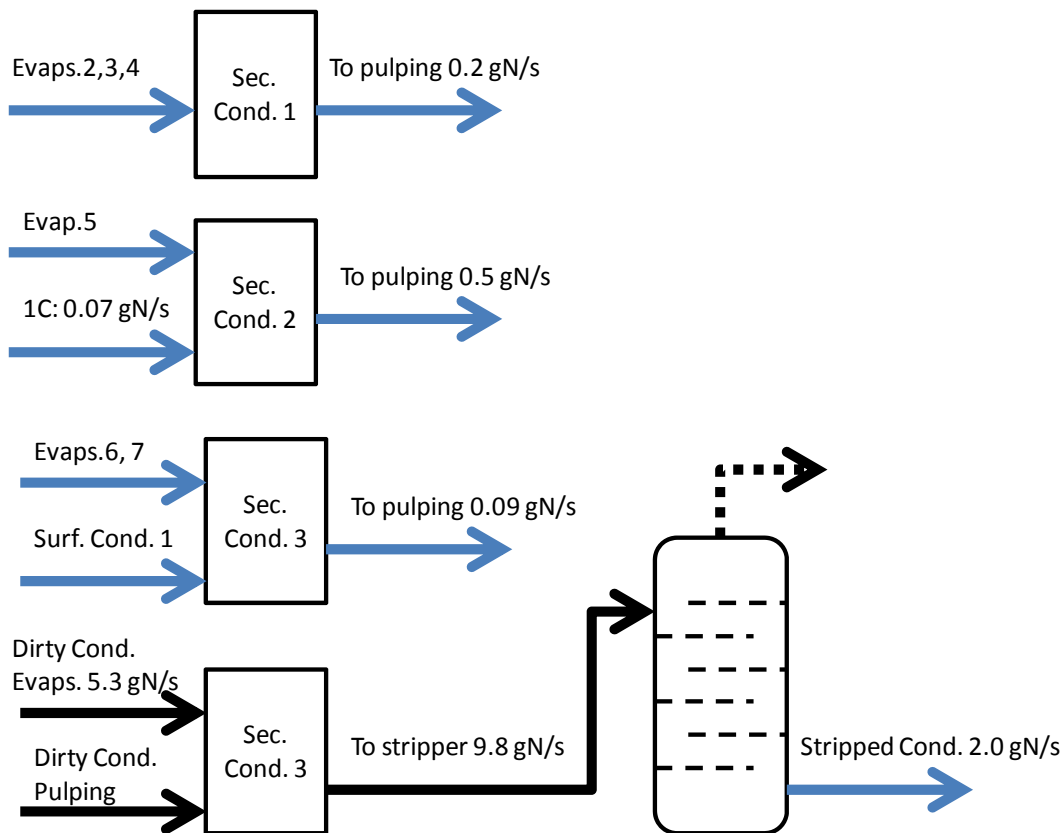


Figure 8. Condensate flows.

Recovery Boiler

The nitrogen flows around the recovery boiler and smelt dissolver is shown in Figure 9. The measured flow of nitrogen to the recovery boiler with the as-fired black liquor was 40.4 g N/s. The mill was not burning MeOH or strong non-condensable gases (NCGs) in the recovery boiler at any time during the sampling campaign. The mill did add weak NCGs to the recovery boiler. The nitrogen flow with the weak NCGs was not measured, but has been found to be equivalent to about 5% of the black liquor

nitrogen flow [Salmenoja, 2007]. The flow of nitrogen as NO_x was 9.6 gN/s or 24% of the incoming black liquor nitrogen. The nitrogen flow of the smelt was determined by the difference in the NH₃-N flow with the weak wash and the NH₃-N + OCN-N flow with the green liquor + the NH₃ flow with the vent gases. This gives a nitrogen flow of 7.2 gN/s or 18% of the black liquor nitrogen. While the cyanate flow with the green liquor from the dissolving tank is lower than this; this is presumably because part of the cyanate already reacts to form ammonia in the dissolving tank. It has been shown that a mill can obtain both low cyanate and low NO at the same time with proper operating conditions, which Kymi appears to achieve [Saviharju, 2006].

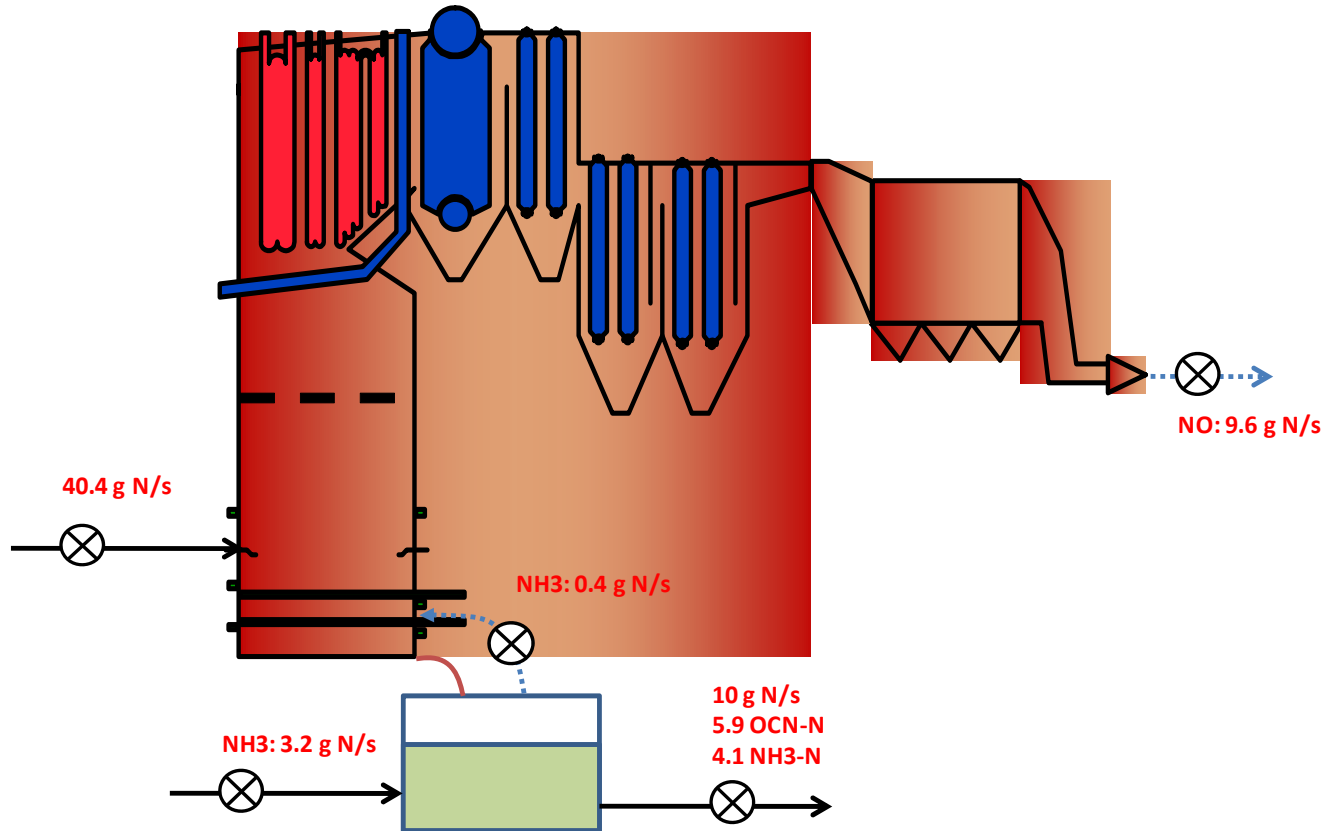


Figure 9. Nitrogen flows around the recovery boiler at Kymi.

Recausticizing

During the recausticizing process, the cyanate will react to form ammonia. The kinetics of this reaction has been studied and reported elsewhere [DeMartini, 2004b; 2004c; Vogels, 1970] and the relevant kinetics in green liquor can be described by the equation:

$$\frac{d[NH_3]}{dt} = -\frac{d[OCN^-]}{dt} = (k_3 + k_{HCO_3^-} [HCO_3^-]) [OCN^-] = \left(k_3 + k_{HCO_3^-} \frac{K_{H_2O}}{K_{HCO_3^-}} \frac{[CO_3^{2-}]}{[OH^-]} \frac{f_{CO_3^{2-}}}{f_{OH^-} f_{HCO_3^-}} \right) [OCN^-]$$

Where k_3 and $k_{HCO_3^-}$ are the rate constants for the uncatalyzed and bicarbonate catalyzed formation of ammonia from cyanate. Their temperature dependence is given by an Arrhenius expression [DeMartini, 2004b]:

$$k_3 = 7.96 \times 10^{10} e^{\frac{-11600}{T}} (\text{min}^{-1})$$

$$k_{\text{HCO}_3^-} = 4.55 \times 10^9 e^{\frac{-8625}{T}} (\text{l min}^{-1} \text{mol}^{-1})$$

A part of the ammonia will be vented. At Kymi, the flow of nitrogen to the recausticizing process was 10 gN/s and the amount of nitrogen exiting with the white liquor was 3.3 gN/s. Cyanate was found in the green liquor from the dissolving tank and green liquor to the slaker, but not the liquor from the slaker. By difference about 2.6 gNH₃-N is released from the green liquor tanks and 4 gNH₃-N is released at the slaker. The NH₃ in the weak wash comes from white liquor and green liquor washed out of dregs and lime mud. Based on the flows in Figure 10, much of the NH₃ in the weak wash may come from washing of dregs, but no detailed balance done around the dregs or lime mud washers.

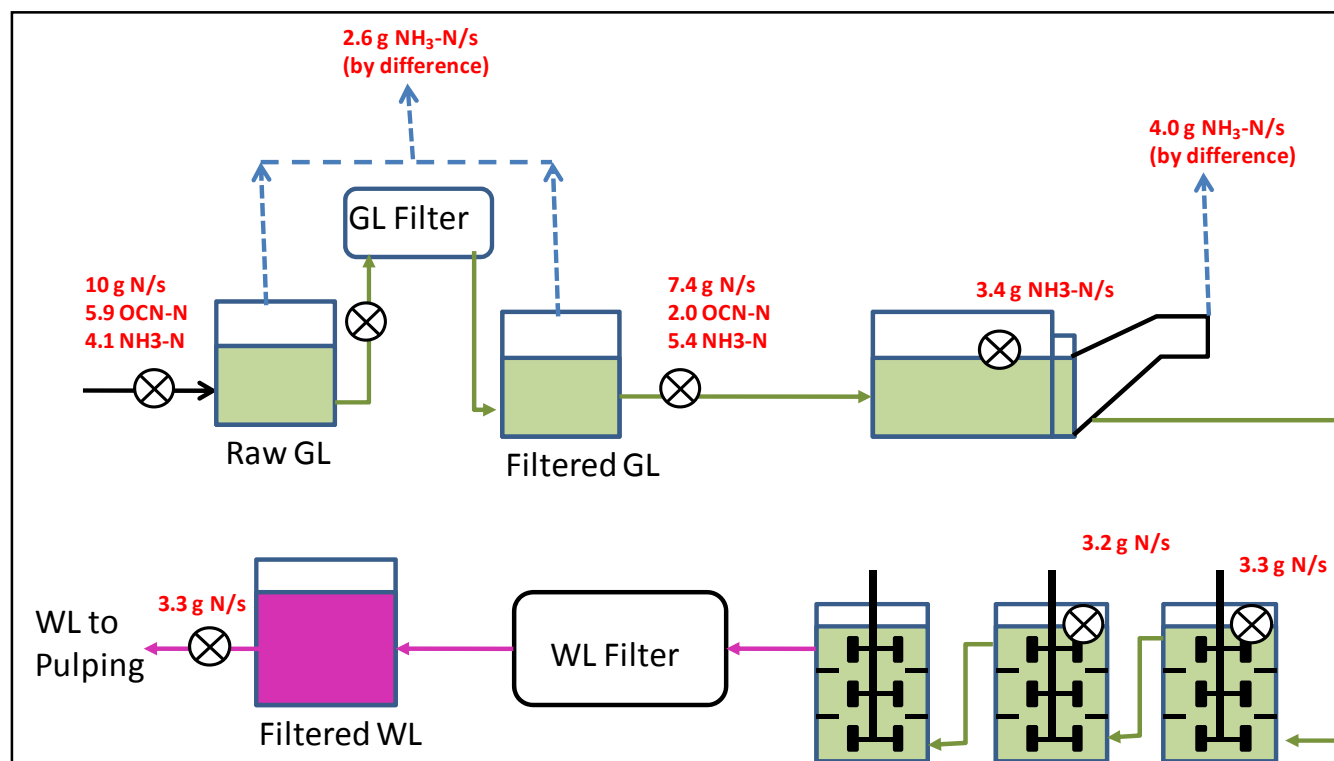


Figure 10. Nitrogen flows in the recausticizing process.

Impact of Biosludge

The N flows as NO_x and total load are given in Figure 11 during the 15 days of data analysis in May 2011. The mill began adding biosludge to the black liquor on Day 7. As can be seen, there is no clear increase in NO (solid grey line) with biosludge addition (dashed black line). There is however, a trend with the recovery boiler load (dashed grey line) with NO generally decreasing with higher load and increasing with lower load. We collected black liquor samples both before and after biosludge addition. We burned those samples in a single particle reactor and did see an increase in NO for the black liquors with biosludge added, Figure 12. The samples BL 1&2 were pulled on 19th May, BL 3&4 were pulled on the 20th; BL 5&6 were pulled on the 30th and BL 7&8 were pulled on the 31st. We also concentrated and burned the 2nd effect black liquor samples from the 30th and 31st (i.e. without biosludge) and found

that they gave lower NO levels when compared to the black liquors without biosludge addition, i.e. it was the biosludge nitrogen resulting in higher NO in the single droplet combustion tests of the as-fired liquor from those days rather than some other change in the black liquor. The laboratory did not return the sample from the 2nd effect (Day 8) so we did not have this sample to burn. This indicates that either the nitrogen with the biosludge is effectively reduced in the recovery boiler; exits the recovery boiler as cyanate in the smelt or both.

In addition to pulling black liquor samples before and after biosludge addition, we pulled green liquor samples from the dissolving tank before and after biosludge addition. As can be seen in Figure 13, the concentration of OCN-N was higher with biosludge addition. This was supported by cyanate formation tests in the single particle reactor where the cyanate formation, Figure 14.

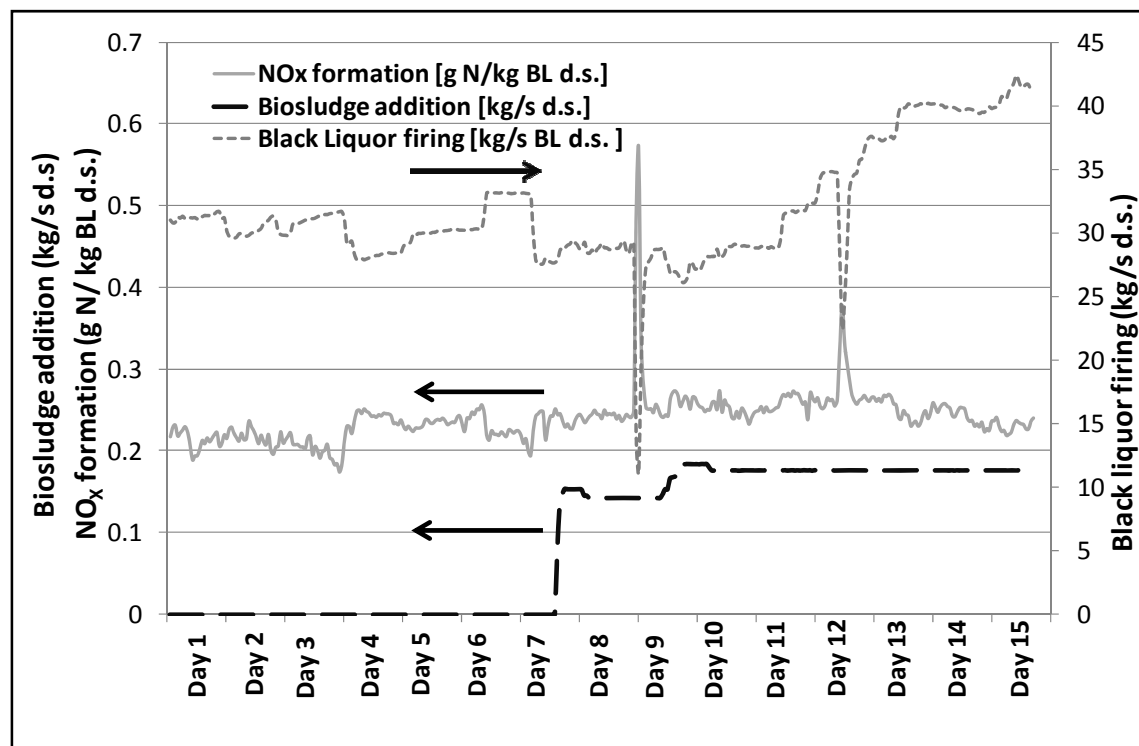


Figure 11. NOx formation as gN/s; biosludge addition rate (kg d.s./s) and black liquor firing rate (kg d.s./s) during the days 17-31 of May 2011.

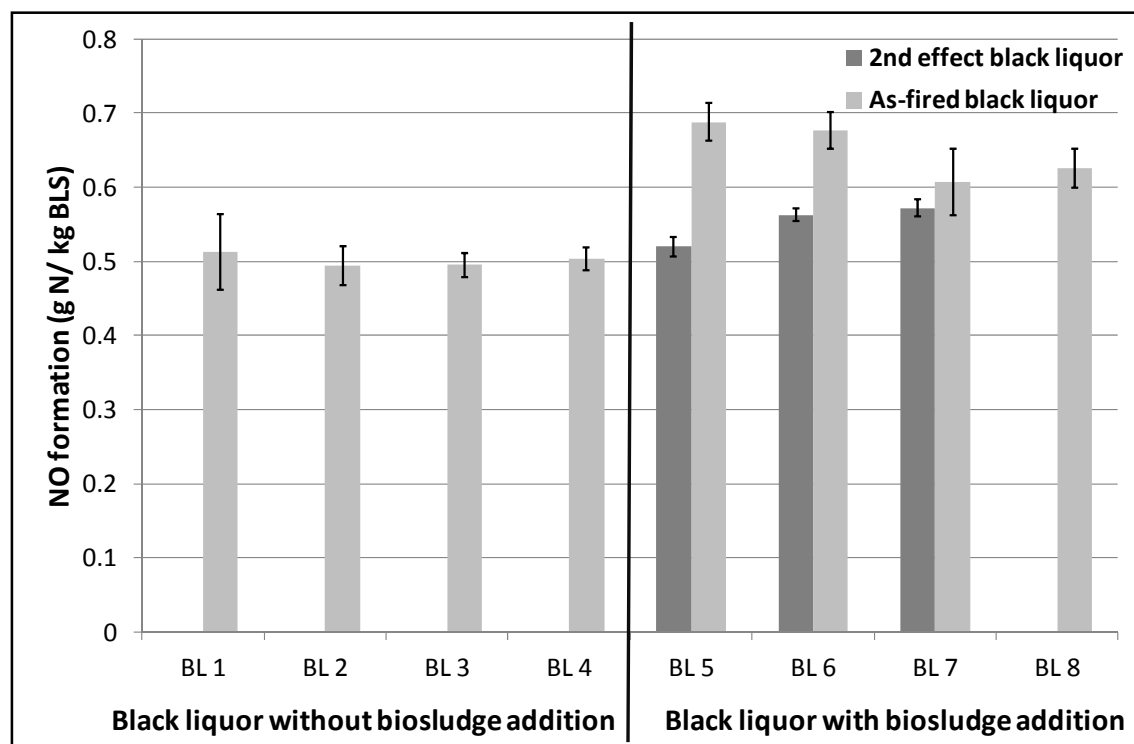


Figure 12. Average NO formation for 6 droplets of black liquor burned in a single particle reactor at 1100 C with 3.3% O₂/bal. N₂. Error bars represent 1 standard deviation.

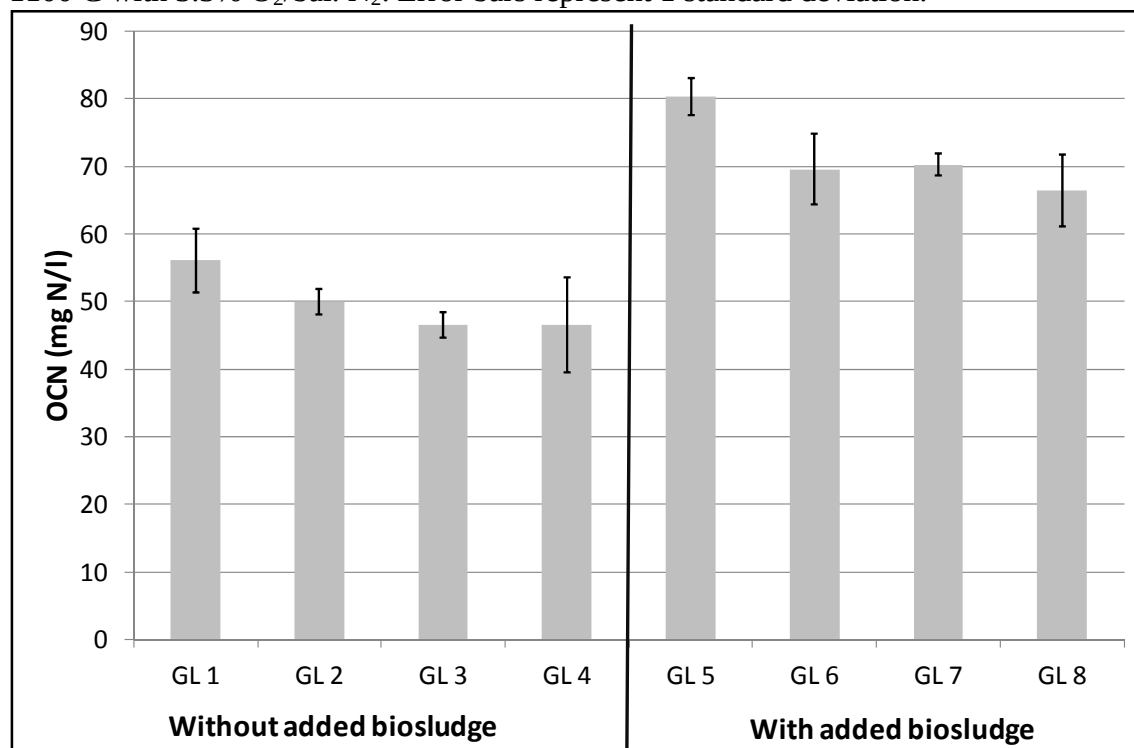


Figure 13. OCN-N concentration in green liquor samples taken before biosludge addition (GL 1-4) and after biosludge addition (GL 5-8). Six replicate analysis were made for each sample and the error bars represent 1 standard deviation.

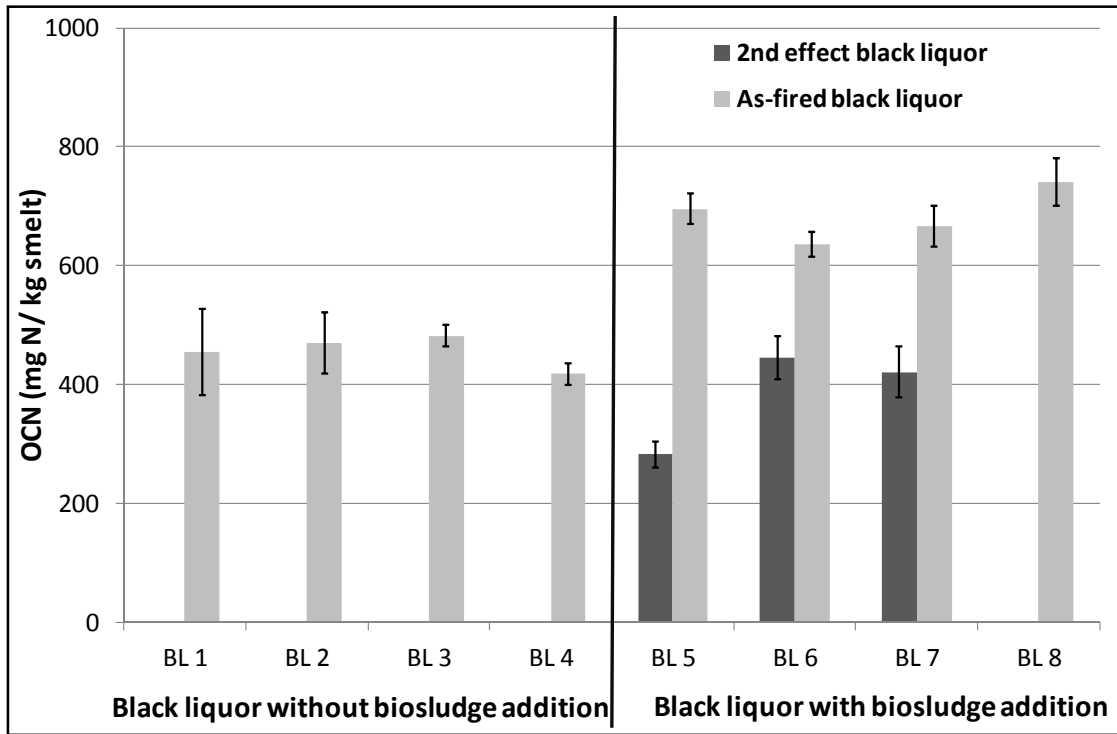


Figure 14. Cyanate formation after pyrolysis and gasification to 100% smelt for the black liquor samples.

White liquor oxidation

White liquor oxidation was very effective at removing NH_3 . The NH_3 concentration in the white liquor was 41.2 mg N/l and the NH_3 concentration in the oxidized white liquor is 2.4 mg N/l.

Stripping experiments with white liquor and air

The equilibrium for ammonia between water and air can be described by Henry's law.

$$y_e = \frac{k_H}{p} \cdot C$$

k_H : Henry's constant

p : pressure

C : concentration of ammonia (mol/l)

The temperature dependence of the Henry's constant (atm) for ammonia can be described by the equation below and is shown in Figure 14.

$$\log k_H = \frac{-A}{T} + B$$

$A = 1887.12$

$B = 6.315$

T: temperature in K

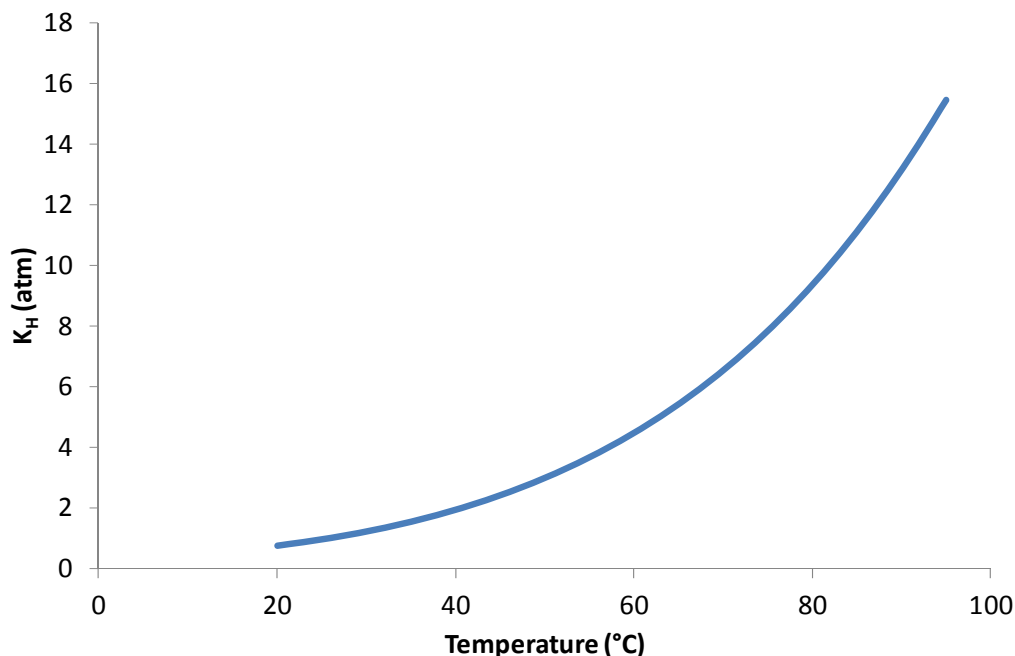


Figure 14. Temperature dependence of the Henry's law constant for NH_3 .

The minimum amount of air needed to strip a certain amount of ammonia from water can be calculated assuming that the concentration of NH_3 in the air is at equilibrium with the NH_3 remaining in the solution during stripping. To determine how close to the theoretical minimum the ammonia stripping system might be, ammonia was stripped from a batch solution of white liquor at different temperatures. The volume of white liquor for each run was between 150 and 225 ml and the volumetric flow rate of air through the impinger bottle was 760 ml/min. Separate experiments were run for different lengths of time at three different white liquor temperatures (70, 80 and 90 °C). The white liquor was placed into an impinger bottle that was sealed. It was heated to the desired temperature and then air was bubbled through the bottle for a fixed time corresponding to steps equivalent to approximately 33% of the theoretical minimum required air. At the completion of the fixed time the impinger bottle was sealed and cooled before collecting the liquid solution for analysis. Figure 15 shows the ammonia concentration as a function of the theoretical minimum air required to reduce the NH_3 concentration in the white liquor from the initial 33 mg N/l to 2 mg N/l. Table III gives the data shown in Figure 15.

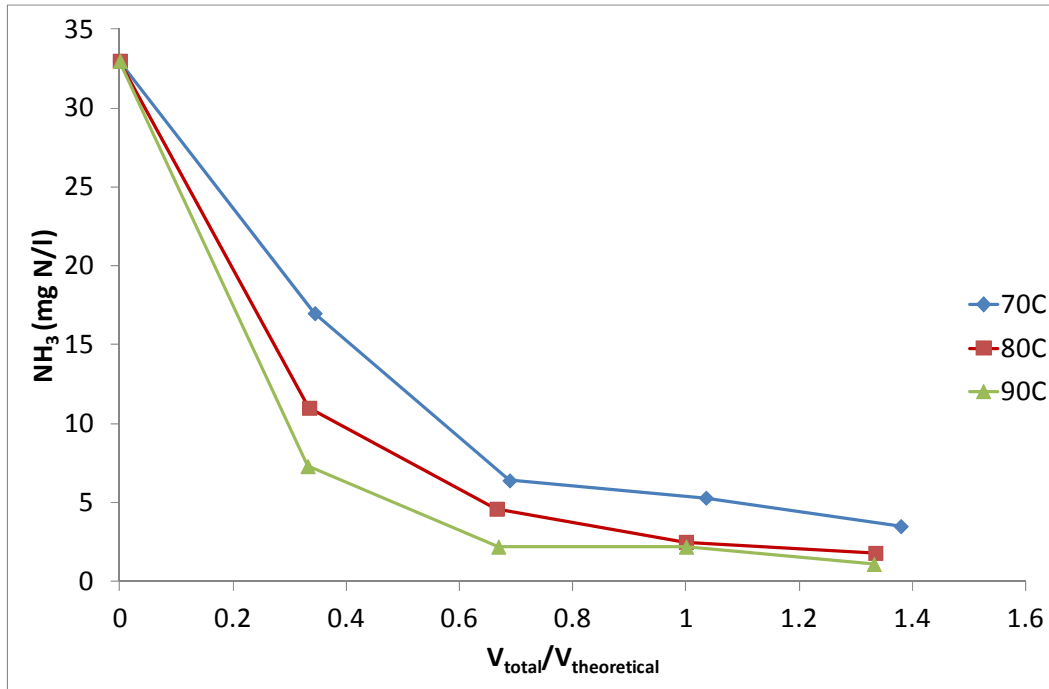


Figure 15. Concentration of NH_3 vs. fraction of theoretical minimum air required to reduce the ammonia concentration from 33 to 2 mg N/l in a alkaline solution.

Table III. Concentration of NH_3 (mg N/l) in white liquor after stripping with air as a function of the theoretical minimum.

Temp (°C)	$V_{tot}/V_{theoretical}$	NH_3 (mg N/l)
70	0 %	33
	34 %	17
	69 %	6.4
	104 %	5.3
	138 %	3.5
80	0 %	33
	35 %	11
	69 %	4.6
	104 %	2.5
	139 %	1.8
90	0 %	33
	34 %	7.3
	69 %	2.2
	104 %	2.2
	138 %	1.1

References

- Aho, K.; Hupa, M.; Vakkilainen, E. Fuel nitrogen release during black liquor pyrolysis part I: laboratory measurements at different conditions. TAPPI J. 77(5): 121-127 (1994a)
- Aho, K.; Hupa, M.; Nikkanen, S. Fuel nitrogen release during black liquor pyrolysis part II: comparisons between different liquors. TAPPI J. 77(8): 182-188 (1994b)
- DeMartini, N. Determination of cyanate in kraft green liquor. M.Sc. Thesis, Åbo Akademi University, Turku, Finland (2001)
- DeMartini, N.; Forssén, M.; Hupa, M.; Niemela, K.; Ulmgren, P.; Samuelsson, A. In In Distribution and release of nitrogen compounds at kraft pulp mills – A survey of three European mills. Tappi Press: pp 457-469 (2004a)
- DeMartini, N.; Murzin, D.Y.; Forssén, M.; Hupa, M. Kinetics of cyanate decomposition in alkaline solutions of high ionic strength: The catalytic effect of bicarbonate. Ind. Eng. Chem. Res. 43(16): 4815-4821 (2004b).
- DeMartini, N.; Forssén, M.; Murzin, D. Yu.; Hupa, M. The fate of nitrogen in the chemical recovery process in a kraft pulp mill Part V. Kinetics of ammonia formation from cyanate in industrial green liquor. J. Pulp Pap. Sci. (2004c).
- Dietrichs, H.H.; Funke, H. Freie Aminosäuren im Phloem- und Frühjahrsblutungssaft der Rotbuche (*Fagus sylvatica* Linn.). Holzforschung 21(4): 102-107 (1967)
- Dill, I.; Salnikow, J.; Kraepelin, G. Hydroxyproline-rich protein material in wood and lignin of *Fagus sylvatica*. Appl. Environ. Microbiol. 48(6): 1259-1261 (1984)
- Forssén, M.; Hupa, M.; Petersson, R.; Martin, D. Nitrogen oxide formation during black liquor char combustion and gasification. J. Pulp Paper Sci. 23(9): J439-J446 (1997)
- Frederick, W.J.; Hupa, M. Black liquor properties. Chp. 3 in Kraft Recovery Boilers (Adams, T., ed.) TAPPI PRESS. Atlanta, GA, U.S.A. pp 59-99 (1997)
- Kymäläinen, M.; Forssen, M.; Hupa, M. J. Pulp Pap. Sci., 12, 410-417 (1999)
- Kymäläinen, M.; Forssén, M.; DeMartini, N.; Hupa, M. The fate of nitrogen in the chemical recovery process in a kraft pulp mill Part II. Ammonia formation in green liquor. J. Pulp Paper Sci. 27(3): 75-81 (2001a)
- Kymäläinen, M.; Holmström, M.; Forssén, M.; Hupa, M. the fate of nitrogen in the chemical recovery process in a kraft pulp mill Part III. The effect of some process variables. J. Pulp Paper Sci. 27(9): 317-324 (2001b)

Kymäläinen, M.; Forssén, M.; Kilpinen, P.; Hupa, M. Nitrogen oxide formation in black liquor single droplet combustion. *Nordic Pulp Pap. Res. J.* 4(16): 346-354 (2001c)

Kymäläinen, M.; Forssén, M.; Jansson, M.; Hupa, M. The fate of nitrogen in the chemical recovery process in a kraft pulp mill. Part IV. Smelt nitrogen and its formation in black liquor combustion. *J. Pulp Paper Sci.* 28(5): 151-158 (2002)

Langheinrich, U.; Tischner, R. Vegetative storage proteins in poplar: induction and characterization of a 32 kDa and a 36 kDa polypeptide. *Plant Physiol* 97: 1017-1025 (1991)

Salmenoja, K.; Forssén, M.; Hupa, M. Nitrogen balances in Finnish Kraft pulp mills. 2007 International Chemical Recovery Conference May 29-June 7 Quebec City, QC, Canada, 538-588 (2007)

Saviharju, K. Nitrogen balances in recovery boilers. 2006 Tappi Engineering, Pulping and Environmental Conference Nov. 5-8 2006 Atlanta, GA, USA, 30pp (2007)

Stepien, V.; Martin, F. Purification, characterization and localization of the bark storage proteins of poplar. *Plant Physiol. Biochem.* (Paris, France), 30(4): 399-407 (1992a)

Stepien, V.; Sauter, J. J.; Martin, F. Structural and immunological homologies between storage proteins in the wood and the bark of poplar. *J. Plant Physiology.* 140(2): 247-50 (1992b)

Sudachkova, N.E.; Milyutina, I.L.; Semenova, G.P. Proteins and free amino acids in wood of pine (*Pinus sylvestris*) and larch (*Larix sibirica* and *L. gmelinii*) from Central Siberia [in Russian]. *Chem. Plant Raw Mater.* 4(1): 69-76 (2000)

Ververka, P. J.; Nichols, K. M.; Horton, R. R.; Adams, T. N. (1993)

Vogels, G.D.; Uffink, L.; Van Der Drift, C. Cyanate decomposition catalyzed by certain bivalent anions. *RECUEIL* 89: 500-508 (1970)

Appendix I. Sample List

Pulping and White Liquor Oxidation		Dates Sampled (2011)
Name	Position	
UPM-KD1	SW Chips to K3	30.5, 31.5
UPM-KD2	Washed Pulp from K3	30.5, 31.5
UPM-KD2-b	Carry-over with Pulp from K3	31.5
UPM-KD3	HW Chips to K4	30.5, 31.5
UPM-KD4	Washed Pulp from K4	30.5, 31.5
UPM-KD4-b	Carry-over with Pulp from K4	31.5
UPM-KD5	Sawdust to Sawdust digester	30.5, 31.5
UPM-KD6	Pulp from washer	30.5, 31.5
UPM-KD6-b	Carry-over with Pulp from sawdust digester	31.5
UPM-KD7	Black liquor from washer	19,20,30,31.5
UPM-KD8	Oxidized WL	30.5, 31.5
Evaporation and Stripper		
Name	Position	
UPM-KEV1	Weak Black Liquor from K3	19,20,30,31.5
UPM-KEV2	Weak Black Liquor from K4	19,20,30,31.5
UPM-KEV3	Weak Black Liquor to Evaporators	19,20,30,31.5
UPM-KEV4	Intermediate black liquor	19,20,30,31.5
UPM-KEV5	Black Liquor from 2nd Effect	19,20,30,31.5
UPM-KEV6	As-fired black liquor	19,20,30,31.5
UPM-KEV7	Secondary Condensate 1	30.5, 31.5
UPM-KEV8	Secondary Condensate 2	30.5, 31.5
UPM-KEV9	Secondary Condensate 3	30.5, 31.5
UPM-KEV10	Condensate from 1C	30.5, 31.5
UPM-KEV11	Dirty Condensate from evaporators	30.5, 31.5
UPM-KEV12	Dirty condensate to stripper	30.5, 31.5
UPM-KEV13	Stripped Condensate	30.5, 31.5
UPM-KEV14	MeOH	30.5, 31.5
UPM-KEV15	Biosludge (wet)	30.5, 31.5
UPM-KEV16	Biosludge (mechanically dried)	30.5, 31.5
UPM-KEV17	Emävesi	30.5, 31.5
UPM-KEV18	IC Black Liquor	19,20,30,31.5
UPM-KEV19	Cond. From Stripper Cond.	
UPM-KEV20	Cond. From 2nd Effect Dirty	

Recovery Boiler		
Name	Position	
UPM-KRB1	NOx stack gases	Data from
UPM-KRB2	Gas from Dissolving Tank	30.5, 31.5
UPM-KRB3	Mechanically cleaned hot water from RB	30.5, 31.5
Recausticizing		
Name	Position	
UPM-KCW1	Weak Wash to dissolving tank	19,20,30,31.5
UPM-KCW2	GL from Dissolving tank 1	19,20,30,31.5
UPM-KCW3	GL from Equilizing tank to x-filter	30.5, 31.5
UPM-KCW5	WL from slaker	30.5, 31.5
UPM-KCW6	WL from causticizer 1	30.5, 31.5
UPM-KCW7	WL from causticizer 2	30.5, 31.5
UPM-KCW9	WL to digester & WL oxidation	30.5, 31.5
UPM-KCW10	Lime Mud from CD filter	30.5, 31.5
UPM-KCW11	Lime Mud from disc filter	30.5, 31.5
UPM-KCW12	Filtrate from lime mud washer	30.5, 31.5
UPM-KCW13	Dregs to Dregs Washer	30.5, 31.5
UPM-KCW15	Filtrate from dregs washer	30.5, 31.5
UPM-KCW16	Mechanically Cleaned Hot Water from lime kiln	30.5, 31.5

Appendix II. Analytical Results

Pulping and White Liquor Oxidation		Total N wt% d.s.	NH ₃ -N mg N/l	OCN-N mg N/l	Dry Solids wt% d.s.
Name	Position				
UPM-KD1	SW Chips to K3	0.057 %			
UPM-KD2	Washed Pulp from K3	0.006 %			
UPM-KD2-b	Carry-over with Pulp from K3	0.070 %			1.9 %
UPM-KD3	HW Chips to K4	0.096 %			
UPM-KD4	Washed Pulp from K4	0.007 %			
UPM-KD4-b	Carry-over with Pulp from K4	1.300 %			0.1 %
UPM-KD5	Sawdust to Sawdust digester	0.123 %			
UPM-KD6	Pulp from washer	0.007 %			
UPM-KD6-b	Carry-over with Pulp from sawdust digester	0.120 %			1.2 %
UPM-KD7	Black liquor from washer	0.070 %			10.6 %
UPM-KD8	Oxidized WL		2.4		
Evaporation and Stripper					
Name	Position				
UPM-KEV1	Weak Black Liquor from K3	0.10 %			19.8 %
UPM-KEV2	Weak Black Liquor from K4	0.09 %			19.4 %
UPM-KEV3	Weak Black Liquor to Evaporators	0.09 %			20.0 %
UPM-KEV4	Intermediate black liquor	0.07 %			31.5 %
UPM-KEV5	Black Liquor from 2nd Effect	0.09 %			51.4 %
UPM-KEV6	As-fired black liquor	0.10 %			82.9 %
UPM-KEV7	Secondary Condensate 1		4.1		
UPM-KEV8	Secondary Condensate 2		26		
UPM-KEV9	Secondary Condensate 3		2.2		
UPM-KEV10	Condensate from 1C		75		
UPM-KEV11	Dirty Condensate from evaporators		124		
UPM-KEV12	Dirty condensate to stripper		173		
UPM-KEV13	Stripped Condensate		35		
UPM-KEV14	MeOH		16328		
UPM-KEV15	Biosludge (wet)	5.00 %	40.8		1.5 %
UPM-KEV16	Biosludge (mechanically dried)	5.30 %			13.3 %
UPM-KEV17	Emävesi	0.05 %			48.6 %
UPM-KEV18	IC Black Liquor	0.11 %			60.5 %
UPM-KEV19	Cond. From Stripper Cond.		1700		
UPM-KEV20	Cond. From 2nd Effect Dirty		620		

Recovery Boiler		Total N wt% d.s.	NH3-N mg N/l	OCN-N mg N/l	Dry Solids wt% d.s.
Name	Position				
UPM-KRB1	NOx stack gases				
UPM-KRB2	Gas from Dissolving Tank				
UPM-KRB3	Mechanically cleaned hot water from RB				
Recausticizing					
Name	Position				
UPM-KCW1	Weak Wash to dissolving tank		42		
UPM-KCW2	GL from Dissolving tank 1		47.2	205	
UPM-KCW3	GL from Equilizing tank to x-filter		68	119	
UPM-KCW5	WL from slaker		42.5		
UPM-KCW6	WL from causticizer 1		41		
UPM-KCW7	WL from causticizer 2		39.8		
UPM-KCW9	WL to digester & WL oxidation		41.2		
UPM-KCW10	Lime Mud from CD filter				
UPM-KCW11	Lime Mud from disc filter				
UPM-KCW12	Filtrate from lime mud washer				
UPM-KCW13	Dregs to Dregs Washer				
UPM-KCW15	Filtrate from dregs washer				
UPM-KCW16	Mechanically Cleaned Hot Water from lime kiln				