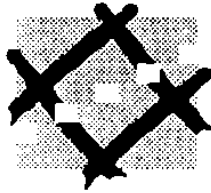


VTT SYMPOSIUM 191



SIHTI 2
Energia- ja ympäristöteknologia
Tutkimusohjelman vuosikirja 1998
Projektiesittelyt

Toimittajat

Rabbe Thun

VTT Kemiantekniikka

Maija Korhonen

VTT Energia

Järjestäjä

VTT Kemiantekniikka



VALTION TEKNILLINEN TUTKIMUSKESKUS
ESPOO 1999

ISBN 951-38-5265-2 (nid.)
ISSN 0357-9387 (nid.)

ISBN 951-38-5266-0 (URL: <http://www.inf.vtt.fi/pdf/>)
ISSN 1455-0873 (URL: <http://www.inf.vtt.fi/pdf/>)

Copyright © Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT) 1999

JULKAISIJA – UTGIVARE – PUBLISHER

Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT), Vuorimiehentie 5, PL 2000, 02044 VTT
puh. vaihde (09) 4561, faksi 456 4374

Statens tekniska forskningscentral (VTT), Bergsmansvägen 5, PB 2000, 02044 VTT
tel. växel (09) 4561, fax 456 4374

Technical Research Centre of Finland (VTT), Vuorimiehentie 5, P.O.Box 2000, FIN-02044 VTT, Finland
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 456 4374

VTT Kemiantekniikka, Ympäristötekniikka, Tekniikantie 4 B, PL 14031, 02044 VTT
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 456 7043

VTT Kemiteknik, Miljöteknik, Teknikvägen 4 B, PB 14031, 02044 VTT
tel. växel (09) 4561, fax (09) 456 7043

VTT Chemical Technology, Environmental Technology,
Tekniikantie 4 B, P.O.Box 14031, FIN-02044 VTT, Finland
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 456 7043

VTT Energia, Uudet energiatekniikat, Biologinkuja 3-5, PL 1601, 02044 VTT
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 460 493

VTT Energi, Nya energiteknologier, Biologgränden 3-5, PB 1601, 02044 VTT
tel. växel (09) 4561, fax (09) 460 493

VTT Energy, New Energy Technologies, Biologinkuja 3-5, P.O.Box 1601, FIN-02044 VTT, Finland
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 460 493

Toimitus Maini Manninen

Libella Painopalvelu Oy, Espoo 1999

SIHTI 2. Energia- ja ympäristöteknologia. Tutkimusohjelman vuosikirja 1998. Projektiesittelyt [SIHTI 2. Energy and environmental technology. Yearbook 1998. Project presentations]. Toim. Rabbe Thun & Maija Korhonen. Espoo 1999, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT Symposium 191. 487 s.

Avainsanat energy production, air pollution, emission, environmental effects, flue gases, environmental protection, environmental technology

Tiivistelmä

Energian ja ympäristön leikkauskohdassa on viime vuosina tapahtunut suuria muuttoksia. Energiamarkkinat ovat vapautuneet ja osana kestävään kehitykseen pyrkimystä ekologinen ajattelu on saanut jalansijaa myös perinteisessä markkinataloudessa, tyyppiesimerkkinä vihreän sähkön käsite ja kierrätys. Ympäristöproblematiikassa on siirrytty megasarjaan, esimerkiksi ilmastokysymyksessä eletään suurten päätösten aikaa. Energia- ja ympäristöteknologian myynnissä myyjältä vaaditaan yhä enemmän osaamista. Tuotteiden käytön pitkäaikaiset ympäristöominaisuudet vaikuttavat ratkaisevasti kaupan syntyyn. Perinteisen kovan teknologian rinnalle tarvitaan uutta innovatiivista pehmoteknologiaa. SIHTI-ohjelma on paneutunut näihin kysymyksiin niin sanotuilla strategisilla selvityksillään.

Ympäristönsuojelun ohjaukseen tarvittavaa tietoutta on luotu lukuisissa ympäristövaikutusten arvottamiseen liittyvissä hankkeissa sekä talouden ja ympäristönsuojelun optimia hakevissa selvityksissä. Yritystasolla tehtävää ympäristölaskentaa varten on luotu uusia työkaluja ja menetelmiä ja päästöpörssien monulotteisia vaikutuksia on analysoitu. Poliittisen päätöksenteon tueksi on kehitetty kasvihuonekaasujen kehitystä kuvaavia indikaattoreita ja analysoitu vaihtoehtoisten päästörajoitustekniikoiden kustannuksia ja tehokkuutta.

SIHTI-ohjelmassa savukaasujen puhdistustekniikka-alueelle on syntynyt oma vahva tutkimuskokonaisuutensa, jonka ympärille on kehittynyt kansainvälisestikin arvostettuja tutkimusryhmiä. Pienhiukkasten tärkeimpiä päästölähteitä on kartoitettu, koostumuksia ja kokojakaumia mitattu ja erilaisia keinoja vaikuttaa pesureitten ja sähkösuodattimien erotustehokkuuteen tutkittu. Tutkimusryppäiseen on kuulunut sekä teoreettisia mallinlaskelmia, laboratoriomittauksien laitekustannuskehitystä että täyden mittauksen koetoimintaa. Osoituksena onnistuneesta panostuksesta on, että tutkimustuloksia on jo voitu hyödyntää kaupallisesti ja

täyden mittakaavan laitetoimituksia ulkomaille on jo toteutettu. Uusia innovatiivisia teknisiä ratkaisuja ympäristöpäästöjen mittaamisella on myös kehitetty.

Metsäteollisuuden ympäristövaikutusten hallinnan parantamiseksi on ohjelman puitteissa perusteellisesti mitattu ja mallinnettu haitallisten aineiden kulkeutuminen eri virroissa ja prosessiyksiköissä sekä tutkittu ja kehitetty uusia säästävän teknologian ratkaisuja mm. sellutehtaan vesikiertojen sulkemiselle, viherlipeäsakan ja tuhkan hyödyntämiselle sekä siustauslietteen ja jätepaperin poltosta syntyvän tuhkan kierrättämiselle. Turvetuotannon valumavesien sekä pöly- ja melupäästöjen paremmalle hallinnalle on kehitetty uusia menetelmiä ja ohjeita, joita on jo otettu käyttöön. Vaihtoehtoisia ratkaisuja käytettyjen turvetuotantoalueiden jälkikäytölle on niin ikään tutkittu.

Poikkitieteellisen lähestymistavan takia SIHTI-ohjelma on pyrkinyt tiedottamaan tutkimustuloksistaan mahdollisimman laajasti. Ohjelman vuosiseminaari ja sen yhteydessä pidettävät istunnot energiantuotannon päästöjen ympäristövaikutuksista, pienhiukkasten erottamisesta ja kiinteiden jätteiden hyötykäytöstä suovat oivallisen tilaisuuden niin esitelmänpitäjille kuin kuulijoillekin antaa oman panoksensa meitä kaikkia hyvin läheisesti askarruttavaan kysymykseen, mikä on oikea tie ja etenemistapa kestävään energiantuotantoon.

SIHTI 2. Energia- ja ympäristöteknologia. Tutkimusohjelman vuosikirja 1998. Projektiesittelyt [SIHTI 2. Energy and environmental technology. Yearbook 1998. Project presentations]. Ed. by Rabbe Thun & Maija Korhonen. Espoo 1999, Technical Research Centre of Finland, VTT Symposium 191. 487 p.

Keywords energy production, air pollution, emission, environmental effects, flue gases, environmental protection, environmental technology

Abstract

Great revolutions have taken place in the intersection of energy and environment in recent years. The energy market has been liberated, and in part of sustainable development, an ecological pattern of thought has gained a footing in traditional market economy, typical examples being green electricity and recycling. As regards environmental problems, we have moved towards a mega-league; for example, we are living an era of great resolutions on environmental issues. More diversified knowhow is required from the sellers of energy and environmental technology. Long-term environmental impacts of the use of products are of decisive significance in business transactions. New innovative soft-line technology is required in addition to conventional hard technology. The Finnish National SIHTI Programme has attended to these issues via so-called strategic surveys.

Knowledge required for the control of environmental protection was created in a number of projects on evaluation of environmental impacts and in assessments searching an optimum for economy and environmental protection. New tools and methods were developed for environmental accounting in enterprises, and diversified impacts of emission exchange were analysed. Indicators describing the development of greenhouse gases were developed and costs and efficiency of alternative technologies for limiting emissions were analysed to support political decision-making.

In the SIHTI Programme, a strong research integrity was formed in the field of flue gas cleaning technology, and research groups with a high international esteem were also formed. Most significant emission sources of particulates were surveyed, their composition and particle size distributions were measured, and different tools of improving the separation capacity of scrubbers and electrical precipitators were studied. This research integrity included both theoretical modelling calculations, laboratory-scale equipment-technical development and

full-scale testing. An indicator of successful focusing is that research results have already been utilised commercially, and industrial-scale equipment commissions have been executed. New innovative technical solutions for measuring emissions to the environment have also been developed.

To improve the control of environmental impacts of the pulp and paper industry, the transportation of detrimental substances in different flows and process units were measured and modelled, and new solutions of non-waste technology were developed for closed water cycles in pulp mills, for the use of green liquor sludge and ash and for the recovery of ash from the combustion of deinking sludge and waste paper. In peat production, new methods and instructions were developed and introduced for the control of drainage waters and for dust emissions and noise problems. After-use alternatives for exhausted peat production fields were also studied.

Due to the interdisciplinary approach, the SIHTI Programme has disseminated information about research results as widely as possible. The Annual Seminars of the Programme, and sessions on environmental impacts of emissions from energy production, separation of particulates, and utilisation of solid wastes have offered excellent opportunities to the lecturers and to the audience to bring their own contribution to the issue occupying our mind: what would be the right way of approaching sustainable energy production.

Alkusanat

Hyvä lukija!

Kuusi vuotta kestänyt energia- ja ympäristötekniikan tutkimusohjelma SIHTI 2 lähestyy loppuaan, ja tässä vuosikirjassa kerrotaan vuosina 1997 - 1998 saavutetuista tärkeimmistä tuloksista. Kahtena viime toimintavuonna on ollut käynnissä lähes 30 tutkimuslaitosten ja yliopistojen johtamaa projektia sekä kymmenkunta yritysten tuotekehityshanketta. Tutkimusohjelman kokonaisrahoitus vuosina 1997 - 1998 oli yhteensä noin 20 Mmk, josta Tekesin rahoitusosuus oli lähes 11 Mmk ja osallistuvien yritysten rahoituspanos noin 4 Mmk.

Ohjelman ja eri projektien hallinnointiin ja raportointiin liittyvien tehtävien lisäksi toiminta loppusuoralla on ollut erittäin vilkasta. Yhdessä Tekesin muiden energiateknologiaohjelmien kanssa SIHTI 2 -ohjelmaa ovat evaluoineet Elinkeinoelämän tutkimuslaitos (ETLA) ja ulkomainen asiantuntijaryhmä, ja siihen liittyen järjestettiin useita haastattelutilaisuuksia, joissa kuultiin ohjelman vastuhenkilöiden, johtoryhmän jäsenten, projektipäälliköiden ja eri asiantuntijoiden näkemyksiä SIHTI 2 -ohjelman kansantaloudellisesta ja teknologisesta merkityksestä sekä tieteellisestä tasosta. Ohjelman puitteissa on myös kartoitettu teollisuuden näkemyksiä tulevaisuuden tutkimustarpeista SIHTI-ohjelman toiminta-alueella ja järjestetty kansainvälisiä asiantuntijakokouksia mm. ympäristötalouden ja -analytiikan alueilta. Syksyllä 1997 ja keväällä 1998 järjestettiin ohjelman tutkijoille osa-aluekohtaiset työseminaarit ja lokakuussa 1998 pidettiin ohjelman päätösseminaari. Tuloksia ja johtopäätöksiä näistä tapahtumista on osittain sisällytetty tähän vuosikirjaan ja osittain myöhemmin ilmestyvään ohjelmakohtaiseen loppuraporttiin.

Ohjelman hallinnoinnista on vastannut VTT Kemiantekniikka. Ohjelman johtajana toimi tekn. tri Kari Larjava ja teknisenä koordinaattorina dipl.ins. Rabbe Thun, molemmat VTT Kemiantekniikan ympäristötekniikka-alueelta. Tekesin nimeämän 18-henkisen johtoryhmän puheenjohtajana toimi ympäristöjohtaja Heikki Niininen Imatran Voima Oy:stä. TEKESin puolesta ohjelmaa valvoi projektipäällikkö Raija Pikku-Pyhältö.

Ohjelman vastuuhenkilöinä haluamme kiittää kaikkia niitä henkilöitä ja tahoja, jotka ovat tukeneet meitä tämän antoisan ja haasteellisen tehtävän hoidossa ja myötävaikuttaneet SIHTI 2 -ohjelman mielestämme onnistuneeseen lopputulokseen.

Espoossa lokakuun 31. päivänä 1998

Kari Larjava
SIHTI 2 -ohjelman johtaja

Rabbe Thun
SIHTI 2 -ohjelman koordinaattori

Contents

TIIVISTELMÄ	3
ABSTRACT	5
ALKUSANAT	7
YHTEENVETO TULOKSISTA 1993 - 1998	11
PÄÄSTÖJEN YMPÄRISTÖVAIKUTUKSET JA NIIDEN RAJOIT- TAMINEN	33
Suomen kasvihuonepäästöjen taloudellinen rajoittaminen	35
Halukkuus maksaa puhtaammasta ilmanlaadusta	47
Tulevaisuuden kaupunkivoimala - esiselvitys	55
Evaluation of a Delphi technique based expert judgement method for LCA valuation - DELPHI II	63
PIENHIUKKASPÄÄSTÖT - LÄHTEET JA KOOSTUMUS	83
Orgaanisten yhdisteiden hiukkaspäästöt Suomessa - esiselvitys	85
Suomen pienhiukkaskuormitus: taseiden arviointi lähderyhmittäin	125
Hengitettävien hiukkasten kokojakauma, koostumus ja lähteet pääkaupunkiseudulla	149
Ikääntymisen vaikutus palamis-aerosolin rakenteeseen, kemialliseen koostumukseen ja kokojakaumaan	163
YMPÄRISTÖPÄÄSTÖJEN MITTAUSTEKNIikka	181
Fluoresenssiin perustuva kuituanturi ympäristömittauksiin	183
Development of luminescence sensors for environmental analyses	195
Monitoring odorous sulphur emissions using self-organizing maps for analysing ion mobility spectrometry data	209
SAVUKAASUPESUREIDEN MALLINNUS JA TOIMINTA	225
Savukaasupesurin mallintaminen	227
Pienhiukkasten keräytyminen ja mittaaminen pesurissa	243
Optimising the flue gas scrubber for the removal of ultrafine particles	255
A chemical model for gas-liquid reactions for flue gas scrubbers and Kraft recovery liquors	271
Mikrobiologinen savukaasujen puhdistus	279

SÄHKÖSUODATTIMIEN TOIMINNAN TEHOSTAMINEN	287
Ultrafine ash emission control of pulverized coal-fired boilers with electrostatic precipitators	289
The effect of future recovery boiler operation conditions on ESP performance	313
Sähkösuodattimien toiminnan parantaminen	329
VOIMALAITOSTEN PÄÄSTÖT JA JÄTTEET	343
Sekapolton vaikutus turvevoimalaitoksen ainevirtoihin	345
Kivihiihen pölypoltossa syntyvien lehtotuhkan palamattomien riippuvuus hiililaadusta - karakterisointimenetelmä	357
Tietokanta SIHTI-tutkimusohjelman tuloksille	367
METSÄTEOLLISUUDEN YMPÄRISTÖPÄÄSTÖJEN HALLINTA	371
Haitallisten metallien ainevirrat sulfaattiselluloosan valmistuksessa	373
Keräyspaperin ja siistauslietteen tuhkan kierrätys ja valmistus paperin täyteaineeksi	383
Haihdutustekniikan soveltaminen prosessiteollisuuden jätevesien puhdistukseen	397
Tuhkan ja metsäteollisuuden muiden jätejakeiden prosessointi hyötykäyttöön soveltuviksi	411
TURVETUOTANNON YMPÄRISTÖKYSYMYKSET	433
AQUA PEAT III - Parhaan käyttökelpoisen tekniikan soveltaminen turvetuotannon vaikutusten hallintaan	435
TULEVAISUUDEN TUTKIMUSTARPEET	449
Teollisuuden näkemysten kartoitus SIHTI 2 -tutkimusohjelman jatkotutkimusta varten	451
JULKAISUT 1997 - 1998	471

Yhteenveto tuloksista 1993 - 1998

Kari Larjava & Rabbe Thun
VTT Kemiantekniikka

1. Ohjelman yleiskuvaus

1.1 Tavoitteet

- Tiedon tuottaminen energiantuotannon ja -käytön ympäristövaikutuksista
- Uuden kustannustehokkaan teknologian kehittäminen päästöjen hallintaa ja vähentämistä varten
- Päästöjen mittaus- ja valvontateknologian kehittäminen
- Uuden tekniikan kehittäminen energiantuotannossa syntyvien kiinteiden jätteiden oikeaa käsittelyä ja käyttöä varten
- Hyvän tietopohjan luominen strategiselle päätöksenteolle Suomen energiahuollolle asetettavista päästötavoitteista ja -rajoista.

1.2 Tutkimusalueet

- Energiantuotannon ympäristövaikutukset ja niiden rajoittaminen
- Puhtaampi teknologia sellu- ja paperiteollisuudessa
- Savukaasujen puhdistusteknologia
- Ympäristöön joutuvien päästöjen mittaus ja valvonta
- Voimalaitosten kiinteiden jätteiden käsittely
- Turvetuotannon ympäristövaikutukset
- Kiinteiden jätteiden käyttö energiantuotantoon

1.3 Projektit ja rahoitus

Kuusi vuotta kestänyt SIHTI 2 -ohjelma on perustunut yliopistojen ja tutkimuslaitosten perus- ja soveltavan tutkimuksen projekteihin sekä yritysten tuote- ja prosessikohtaisiin tutkimus- ja kehitysprojekteihin. Myös muutamia teollisen

mitan demonstrointiprojekteja on käynnistetty ohjelmassa. Ohjelman käynnistämisen jälkeen vuonna 1993 on toteutettu yhteensä 145 projektia. Useimpien projektien kesto aika on ollut 2 - 3 vuotta.

SIHTI 2-ohjelman rahoitus oli vuosina 1993 – 1998 noin 100 miljoonaa markkaa, josta Tekesin osuus oli lähes 50 prosenttia.

2. Ympäristökysymykset ovat elintärkeitä energiataloudelle

Tärkein rakenteellinen muutostekijä SIHTI 2-ohjelman loppuvaiheessa on ollut energiemarkkinoiden vapautuminen erityisesti Suomessa, mutta myös muualla. Energian kauppa on vapautettu, avoimet markkinat ovat laajentuneet ja alan yritykset ovat etsineet uusia kaupan muotoja. Vanhat liiketoiminnot ja niiden taloudelliset perusteet ovat muuttuneet näiden uusien olosuhteiden mukaisesti. Tämä kehitys on myös merkinnyt sitä, että monet aikaisemmat valtiiovallan valvontatoimet ovat menettäneet merkitystään.

Ympäristötekniikan näkökulmasta monet pitkän aikavälin skenaariot ja energiatalouden kehityskulut ovat ristiriidassa keskenään ja antavat vain niukasti suuntaa tulevien tutkimuspyrkimysten suuntaamisesta. Tiedämme esimerkiksi, että ympäristön pilaantuminen alkaa olla yhä näkyvämpää. Toisaalta toistaiseksi on vaikea määrittellä konkreettisia, koko maapallon käsittäviä toimenpiteitä tai suuntauksia tämän ei-toivotun muutoksen hidastamiseksi.

On melko vaikea ennustaa, voidaanko esimerkiksi ilmastonmuutosta vastaan taistella edistämällä taloudellista valvontaa, nopeuttamalla teknologista kehitystä ja sen sovelluksia, asettamalla tiukempia päästörajoituksia vai mitkä keinot olisivat tehokkaimpia. On tutkittava perusteellisesti erilaisia skenaarioita selvemmän kuvan saamiseksi tästä hankalasta tilanteesta. Helppo ratkaisu olisi taistella ilmastonmuutosta vastaan, samoin kuin mitä muuta tahansa ympäristöongelmaa vastaan, vaihe vaiheelta ja vain soveltaen edelläkävijämaiden koetuttua teknologiaa ja kokemusta.

Energiemarkkinoiden vapautuminen ja kamppailu ympäristövaikutuksia vastaan näyttävät aiheuttavan sentyyppisiä seurauksia, että uuden teknologian kysyntä alkaa eriytyä laadullisesti. Tarvitaan erilaisia teknologioita ja toimenpiteitä, ja

sekä laadullisia että ympäristönsuojelullisia kriteerejä on sovellettava eri tilanteissa. Tällaiset odotukset heijastuvat myös tutkimus- ja kehitystyöhön. Energiantuotannon ja -kulutuksen pitäisi tapahtua sekä taloudellisesti kannattavalla että ympäristöä säästävällä tavalla, olla joustavaa ja vastata vallitseviin olosuhteisiin. Energiamarkkinoiden muutosvauhdin pitäisi myös heijastua teknologia-muutoksiin. Koska tutkijoiden on myös varauduttava tarpeiden ja olosuhteiden jatkuviin muutoksiin, tutkimustoiminnan yhdistäminen tuloksia hyödyntävien yritysten tavoitteisiin ja tarpeisiin on tärkeämpää kuin koskaan.

Ympäristö- tai energiansäästökysymykset ovat nykyään käyttövoimana kaikessa energiaa koskevassa tutkimuksessa ja kehitystyössä. Kansallinen SIHTI 2 -tutkimusohjelma on kuitenkin ollut ainoa erityisesti ympäristökysymyksiin, ts. vähemmän saastuttavan energiateknologian kehittämiseen tähdännyt ohjelma.

Kiinnostus tähän kuusivuotiseen ohjelmaan on kasvanut alusta lähtien, mikä on nähty lisääntyvänä projektiehdotusten ja tukihakemusten määränä ja osanottajamäärän kasvuna SIHTI 2 -tilaisuuksissa, jotka ovat käsitelleet energiateknologian erilaisia ympäristökysymyksiä.

Kun ohjelma nyt on lähestymässä loppuvaihettaan, seurantaohjelman suunnittelu samantapaisin tavoittein on jo aloitettu. SIHTI 2 -ohjelman erityisalueille syntyneet tietotaitokeskukset ovat todennäköisesti keskeisessä asemassa myös uutta tutkimusohjelmaa toteutettaessa.

3. Uuden ympäristöä säästävän teknologian kehittäminen ja vienti

Energia- ja ympäristöteknologian kehitystyö on ollut lohdullisen nopeaa viime vuosina. Ympäristön uhkatekijät tunnustetaan nyt maailmanlaajuisesti ja monet hallitukset pyrkivät vaikuttamaan sekä kansallisiin poliittisiin päätöksiin että teknologian kehitystyöhön edistääkseen kestävästä kehityksestä. Tämä on havaittavissa kansainvälisillä markkinoilla, joilla puhtaampien teknologioiden ja tuotteiden kysyntä on niin suurta, että myös puolivalmiita tuotteita on tuotu runsaasti markkinoille. On erittäin tärkeää, että tulevat investoinnit kohdistetaan sekä kansallisesti että kansainvälisesti korkeatasoisen teknologian energia- ja ympäristötutkimukseen ja -kehitykseen sekä tuotteisiin. Vain pitkälle kehitetty ja luotettava teknologia voi alentaa ympäristökuormitusta kestäväällä tavalla.

Uusien teknologioiden kehitystyön merkitys kasvaa kilpailun kiristyessä. Tänään kannattava kauppa voi jo huomenna olla laskussa, jos nykyisten tuotteiden jatkuva kehitystyö epäonnistuu. Sen vuoksi uudesta teknologiasta on hankittava luotettavaa kokemusta käytännössä. Erilaisia puhdistusteknologioita tarvitaan myös ensi vuosituhannella, mutta ne toimivat enemmänkin integroituina prosessikomponentteina, mikä tarkoittaa, että samassa laitteistossa sovelletaan erilaisia talteenottoprosesseja. Talteenotetut sivuaineet ja kemikaalit täytyy kierrättää takaisin prosessiin tai niistä tuotetaan erilaisia raaka-aineita myöhempää teollista hyötykäyttöä varten.

Kestävä kehitys edellyttää teknologiaa, joka on sopusoinnussa luonnon ja kaikkien ekojärjestelmien kanssa ja minimoi ihmisen toimintojen vaikutuksen luontoon kehityksen kaikissa vaiheissa. Suomessa kehitetty energia- ja ympäristöteknologia on nykyisin hyvin arvostettua kaikkialla maailmassa. Suomea pidetään edelläkävijämaana monissa teknisissä sovelluksissa. Hyvä maineemme antaa meille poikkeuksellisen hyvät mahdollisuudet kehittää ja markkinoida korkeatasoista puhdasta teknologiaa erilaisissa kansainvälisissä yhteyksissä ja myös markkinoida sitä maailmanlaajuisesti.

Kauppa- ja teollisuusministeriön katsausten perusteella Suomen ekovienti voisi nousta jopa 130 miljardiin markkaan vuoteen 2010 mennessä, ts. nykyisen kokonaisviennin tasolle. Siten investoinnit energia- ja ympäristöteknologiaan ovat kannattavia myös kansalliselta näkökannalta. Ekoviennin kasvattaminen uutta teknologiaa kehittämällä on erityisen tärkeää myös työllisyydelle. Nykyviennissä ja ehkä koko teollisuudessa tarvitaan rakenteellista muutosta. Perinteisesti voimakkaat alueemme, sellu- ja paperiteollisuus sekä metalliteollisuus, tuskin kykenevät yksin ratkaisemaan työttömyysongelmiamme, vaikka näillä aloilla onkin nähtävissä suotuisa kehitys pitkälle tulevaisuuteen.

Erilaisten ennusteiden mukaan pienen ja keskisuuren teollisuuden kehitys sinetöi Suomen kohtalon, koska kaksi kolmasosaa työvoimastamme työskentelee näillä sektoreilla. Kehitetyllä energia- ja ympäristöteknologialla ja siihen liittyvällä ekoviennillä on lupaavat tulevaisuudennäkymät, ja alalla on jo nyt runsaasti menestyviä pieniä ja keskisuuria vientiyrityksiä. Tätä kehitystä pitäisi edistää kaikin käytettävien keinoin.

Energia- ja ympäristöteknologian tavoitteet eivät realisoidu itsestään. Viranomaisten, tutkimuslaitosten ja teollisuuden yhteistyötä tarvitaan myös tulevai-

suudessa. Keskeisiä instituutioita ovat kauppa- ja teollisuusministeriö, ympäristöministeriö, työvoimaministeriö, sekä monet muut, kuten ympäristö-, teknologiankehitys-, tutkimus- ja keksintökeskukset, yritykset, teollisuuden organisaatiot, ja myös kunnat sekä ammattialojen yhdistykset. Ne kaikki voivat tukea ympäristöteknologian ja siihen liittyvän kaupan kehitystä. SIHTI 2 on hyvä esimerkki tällaisesta laajasta ja hedelmällisesti yhteistyöstä eri tahojen kesken.

4. Strategiset selvitykset kestävän energiantuotannon perustana

Energiantuotantoon ja energiateknologiaan liittyvä liiketoiminta sitoutuu yhä tiiviimmin ”pehmeiden” ympäristökysymysten asiantuntemukseen. Esimerkiksi käsite ”vihreä sähkö”, päästöpörssin mahdollisuudet sähköpörssin ”hautomoina”, ulkoiset kustannukset ja vihreä laskenta ovat alueita, joissa pitäisi kehittää perusteita integroituna alan muuhun kehitystyöhön.

Erilaiset strategiset selvitykset, kuten elinkaari- ja ulkoisten kustannusten arvioinnit ovat avainasemassa laajempia kokonaisuuksia valvottaessa. Myös teknologian vientiä ajatellen ympäristönsuojeluun tarkoitettujen laitteiden toimitukset vaativat ”pehmeän pakkauksen”, esimerkiksi ympäristövaikutusten arviointina.

Erilaisten ympäristövaikutusten arviointi samalta pohjalta, ts. ympäristövaikutusten arviointi ja arvotus taloudellisten toimien pohjana on kuitenkin hyvin vaativa tehtävä. Erityisesti Suomen kaltaisissa maissa saattaa olla vaikeaa arvioida oikealla tavalla ympäristövaikutuksia kaukaisilla vientimarkkinoilla tai viestittää omista saavutuksista ympäristönsuojelun alalla selkeällä ja uskottavalla tavalla. On ilmeinen vaara, että kuluttajat tekevät päätöksiä, jotka perustuvat väärin käsityksiin tai tuntemuksiin, jotka ovat järjenvastaisia tai kohtalokkaita teollisuudellemme. Sen vuoksi on äärimmäisen tärkeää, että suomalaiset tutkijat osallistuvat aktiivisesti maailmanlaajuisiin keskusteluihin, joiden perusteella tehdään sopimukset päästöjen rajoista ja vähennystavoitteista.

Voidaan olettaa, että tällä alueella tehdään tulevaa kehitystyötä siten, että ympäristövaikutusten arviointi ei rajoitu ainoastaan tuotannon vahingollisiin vaikutuksiin, vaan myös tuotteen tai palvelun ympäristövaikutukset otetaan kokonaisuudessaan huomioon. Elinkaariajattelu on epäilemättä oikea kehityssuunta ympä-

ristönsuojelussa. Kulutuksen aiheuttamien ympäristövaikutusten vähentämistä vastuu ja -velvollisuus siirretään tuottajalle, mutta tämä aiheuttaa myös suuria vaikeasti hallittavia muutoksia teollisuuden ja teknologian kehityksessä.

Tiedonvälityksessä kehitystyö on jo alkanut. On kehitetty erilaisia ympäristöhallinta- ja raportointijärjestelmiä, joiden avulla yritykset voivat tiedottaa ympäristötuntemuksestaan ja saavutuksistaan ja siten lisätä luotettavuuttaan kuluttajien ja investoijien piirissä. Vaikutusten arvioinnissa kehitystyö on kuitenkin kovin varhaisessa vaiheessa. Erilaisia arviointimenetelmiä on testattu vaihtelevin tuloksien, mutta toistaiseksi vaikutusten vertailuun ja arvotukseen ei näytä olevan mitään yleisesti hyväksyttyä menetelmää.

SIHTI 2 on alusta alkaen tukenut energiantuotannon strategista merkitystä koskevia tutkimuksia. Tämä tutkimusaihe on kattanut poikkeuksellisen laajan alueen, johon ovat kuuluneet mm. kasvihuonekaasupäästöjen vaikutusten arviointimenetelmien kehitys, polttoaine- ja päästöverojen vaikutusten analyysit, erilaisten polttoaineketjujen ulkoisten kustannusten arviointi, sekä erilaisten työkalujen kehittäminen ja testaaminen ympäristöpäätöksentekoa ja -laskentaa varten. Ohjelman piirissä on tuotettu tärkeitä tausta-asiakirjoja poliitikoille, jotka ovat osallistuneet maailmanlaajuisten kasvihuonekaasupäästöjen vähentämispäätöksiä koskeviin kokouksiin. Taloudellista tukea on myönnetty useille kansainvälisille kokouksille, joissa on käsitelty ympäristövaikutusten ja kokonaiskustannusten arvioinnin erilaisia tekijöitä. Nämä kokoukset ovat johtaneet mm. useiden uusien kansainvälisten asiantuntijaverkostojen luomiseen.

Ohjelman tärkeitä tuloksia ovat myös laajan ja korkeatasoisen elinkaariinventaarioon perustuvan tietopankin rakentaminen Suomen energiantuotantoa varten sekä elinkaariajatteluun perustuvien työkalujen ja menetelmien kehittäminen ja käyttö yritysten ympäristöä koskevassa päätöksenteossa.

5. Ekotehokkuus ja vaikutusten arviointi

SIHTI 2 -ohjelman kaksi keskeistä aluetta ovat olleet elinkaarianalyysi ja ekotehokkuus. Elinkaarianalyysi (LCA) ja sen taloudellinen jatke TCA siirtävät perspektiivin yrityksen, tuotantolaitoksen ja tuotteen kokonaisvaikutuksiin, kun taas ekotehokkuus suhteuttaa jalostusarvon ympäristövaikutuksiin. Kokonaisvaikutus ja tehokkuus ovat kaiken toiminnan perustana. Kokonaisvaikutuksien ja

tehokkuuden pitäisi olla huolellisen päätöksenteon osina riippumatta siitä, onko kyseessä investointi, yritysosto vai tuotteen laadun kehittäminen.

LCA:n ihannekuva on potentiaalisesti tehokas työkalu yritystoiminnan ympäristövaikutusten vähentämiseen. Määrittelemällä tuotejärjestelmän ympäristöra-
situkset kehdosta hautaan LCA voi luoda ideoita näiden rasitusten vähentä-
miseen prosessimuutoksilla, tuotteen uudelleen suunnittelulla, materiaalin
korvaamisella tai parannetun jätehuoltovaihtoehdon valinnalla. LCA:n haittoja
tai vielä osin kehittymättömiä alueita ovat kuitenkin avointen ja luotettavien
menetelmien kehittäminen ympäristövaikutusten arviointia ja vertailua varten.
Erilaisia polttoaineketjuja ja energiantuotantojärjestelmiä koskevien laajojen
arviointien lisäksi SIHTI 2 -ohjelmassa on tehty mm. jätepaperin kierrätystä ja
jätehuoltojärjestelmiä koskevia LCA-tutkimuksia. Vaihtoehtoisia vaikutusten
arviointi- ja arvotusmenetelmiä on testattu ja kehitetty edelleen. Yleinen
johtopäätös näyttää olevan, että vaikka edistystä on tapahtunut,
voimantuotannon ulkoisten kustannusten arviointiin ei ole vielä yhteismitallista
lähestymistapaa ja tulosten siirtäminen olosuhteista toisiin aiheuttaa
luotettavuusongelman, koska monet keskeiset tekijät ovat hyvin
paikkasidonnaisia.

Ekotehokkuus määritellään yleisesti kestäväksi kehitykseksi yritystasolla tai
lisäarvoksi ympäristövaikutusta kohti. Näitä määritelmiä ja niiden osia on
tutkittu yksityiskohtaisesti ja sovellettu käytäntöön tuotantoyksikkötasolla.
Ekotehokkuuden kytkentöjä kokonaistehokkuuteen ja tuottavuuteen on myös
tutkittu. Ekotehokkuusindeksi on kehitetty ja sitä on testattu Suomen ja Ruotsin
sellu-, paperi- ja kartonkitehtaiden prosesseihin ja tuotteisiin. Indeksissä
bruttolisäarvo ilman inventointien muutosta on jaettu ympäristövaikutuksella,
joka koostuu resurssien kulutuksesta, jätevesistä, päästöistä ja jätteistä.
Seitsemän erilaista alun perin LCA-tarkoituksiin kehitettyä arvotusmenetelmää
on testattu. Tutkimus paljastaa, että ekotehokkuusindeksissä lisäarvo halutun
tuoton mittana on melko rajoittunut taloudellisen toimivuuden osoitin ja hyvin
herkkä markkinahintojen muutoksille, kun taas kokonaisympäristöhaitta riippuu
arviointimenetelmien oletuksista. Tutkimuksen perusteella on tehty erilaisten
laitosten ja tuotteiden ekotehokkuusvertailuja.

6. Savukaasujen puhdistus

Savukaasupuhdistuksen alueella pienhiukkasten erotus ja hiukkaspäästöjä ja niiden terveydellisiä vaikutuksia koskevat projektit ovat muodostaneet pienehkön kokonaisuuden SIHTI 2-ohjelmassa. Näitä tärkeitä kysymyksiä selvittävät suomalaiset tutkimusryhmät ovat jo saavuttaneet kansainvälistä kuuluisuutta, ja eri yliopistoja, tutkimuslaitoksia ja yrityksiä edustavat ryhmien jäsenet ovat jo mukana laajemmassa kansainvälisessä yhteistyössä. Yksittäisten tutkimusprojektien tulosten hyödyntämismahdollisuudet ovat parantuneet, koska koko ketjua päästölähteistä terveydellisiin vaikutuksiin on voitu tutkia samassa kokonaisuudessa. Tämä on ollut erityisen tärkeää, koska viimeisimpien vaikutuksia koskevien tutkimusten mukaan alle 2,5 µm:n hiukkasten pitoisuuden kaupunki-ilmassa on havaittu korreloivan selvästi ihmisten kuolleisuuden kanssa.

Pienhiukkaspäästöjen lisäksi on tutkittu kaasumaisten komponenttien vähentämisteknologioita keskittyen erityisesti typpioksideihin ja rikkiyhdisteisiin. Puhdistusteknologioissa on keskitytty pesureihin ja sähkösuodattimiin. Pesuriprojektit käsittelivät lähinnä erilaisten erotusmekanismien teoreettista mallinnusta, mutta täyden mitan teollisia kokeita uudella laitesuunnittelulla on myös tehty. Sähkösuodin-projektit sisälsivät sekä teoreettisia aerosolien muodostumismekanismien tutkimuksia, pienten partikkeleiden kertymää että ESP-toiminnan optimointia.

Jatkuvatoimisten laitteiden kehittäminen hiukkas- ja kaasupäästöjen valvontaa ja mittausta varten on myös ollut useiden tutkimusten kohteena.

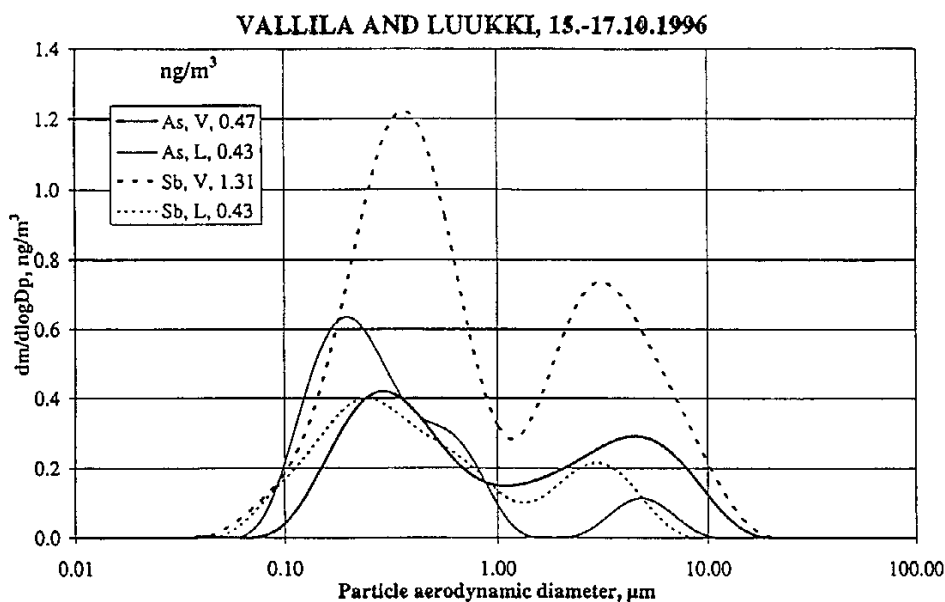
6.1 Pienhiukkaspäästöt

Mm. pienhiukkaspäästöjen lähteitä ja terveydellisiä vaikutuksia on tutkittu. Päästötietoja on kerätty eri puolilta Suomea ja niiden tuloksia on verrattu Yhdysvalloista saatuun vertailuaineistoon ryhmäanalyysien ja monimuuttujamallien avulla. Koska Suomesta on saatavissa niukalti aineistoa pienhiukkaspäästöjen koostumuksesta ja määrästä, tehtiin mittauksia aineiston täydentämiseksi.

Tutkimus pienhiukkasten kokojakaumasta ja koostumuksesta Suur-Helsingin alueella toteutettiin alipaineimpaktorin avulla. Tutkimus osoitti mm, että pienet

hiukkaset ovat pääasiassa viittä kokoluokkaa (massajakauman huippu): 0,03, 0,1, 0,5, 2 ja 9 μm . Kaksi ensimmäistä kokoluokkaa käsittävät pääasiassa orgaanisia ja epäorgaanisia hiiliyhdisteitä, jotka ovat peräisin läheisistä polttoprosesseista, toisin sanoen liikenteestä ja energiantuotannosta. Alle 0,1 μm :n koko sisältää lisäksi liikenteestä peräisin olevaa ammoniumsulfaattia ja natriumia. Alle 0,5 μm :n hiukkaset ovat etäisemmistä lähteistä. Ne ovat peräisin polttoprosesseista ja sisältävät monia haitallisia raskasmetalleja, kuten Cd, Pb, V, As, Sb ja Ni. Hiukkaset sisältävät myös hiiliyhdisteitä, sulfaattia ja ammoniumia. Alle 2 μm :n jae sisältää pääasiassa merestä peräisin olevia aineosia (Na, Mg ja Cl). Suurin jae sisältää katu-, rakennus- ja siitepölyä ja muita orgaanisia hiukkasia.

Kuvassa 1 nähdään As:n ja Sb:n hiukkaskokojakauman erot kahdessa mittauspisteessä. Tulosten perusteella voidaan tehdä johtopäätös, että Vallilan mittauspisteessä 35 - 45 % PM 2,5:stä on peräisin paikallisista lähteistä ja loput kaukaisemmista lähteistä.



Kuva 1. As ja Sb-hiukkasten kokojakauma Vallilan mittauspisteiden pölynäytteissä (Ilmatieteen laitos 1998).

6.2 Savukaasupesureiden ja sähkösuodattimien mallinnus ja kehitys

Ohjelmassa toteutettiin useita erilaisia projekteja, jotka koskivat savukaasupesureiden mallinnusta. Yhdessä projektissa kehitettiin teoreettinen malli, joka kuvaa sähköisten ilmiöiden vaikutusta pienten hiukkasten erottamiseen pesurissa. Mallin soveltuvuutta on testattu laboratoriomitan pesurissa. Toisessa projektissa kehitettiin termodynaaminen tasapainomalli kuvaamaan kaasun ja nesteen rajapinnan kemiallisia reaktioita. Soodakattilan olosuhteita simuloiva tasapainomalli on kehitetty ja testattu.

Tasapainomalli, joka kuvaa kaasukomponenttien liukenevuutta savukaasupesurissa on myös kehitetty. Eri aineosien erotusnopeuksia sekä pesunesteen koostumus ja sen lämpöteho on laskettu tarkoitukseen kehitetyllä mallilla. Yhden mallinnustutkimuksen kohteena oli savukaasupesurin erotustehokkuuden optimointi luomalla pesuriin sellaiset olosuhteet, että hiukkaskoko kasvaa hiukkasten pinnalle tiivistyvän vesihöyryn avulla.

Näiden mallinnusprojektien yhteydessä on valmistunut useita väitöskirjoja ja lisensiaattitöitä.

Mallinnustutkimusten ohella tehtiin kenttätutkimuksia erilaisilla pesureilla. Yhdessä projektissa testattiin NaHSO_3 -pesuria SO_2 :n erottamiseen soodakattilan savukaasuista, ja toisessa tutkittiin typpioksidien poistoa täytekappalekolonnissa käyttäen Na_2S ja NaHSO_3 absorptioliuoksina. Molemmilla pesureilla saadut erotustasot vastasivat hyvin teoreettisilla malleilla saatuja tuloksia.

Tuhkan aktivoinnin vaikutusta leijupetipolton rikinpoistoon on myös tutkittu. Projektin tavoitteena oli kehittää menetelmä tuhkan sisältämän reagoimattoman kalkin reaktiivisuuden parantamiseksi sekä demonstroida se hiilikattilassa. Alustavien tulosten mukaan kalkintarve pienenee jopa 50 prosenttiyksikköä.

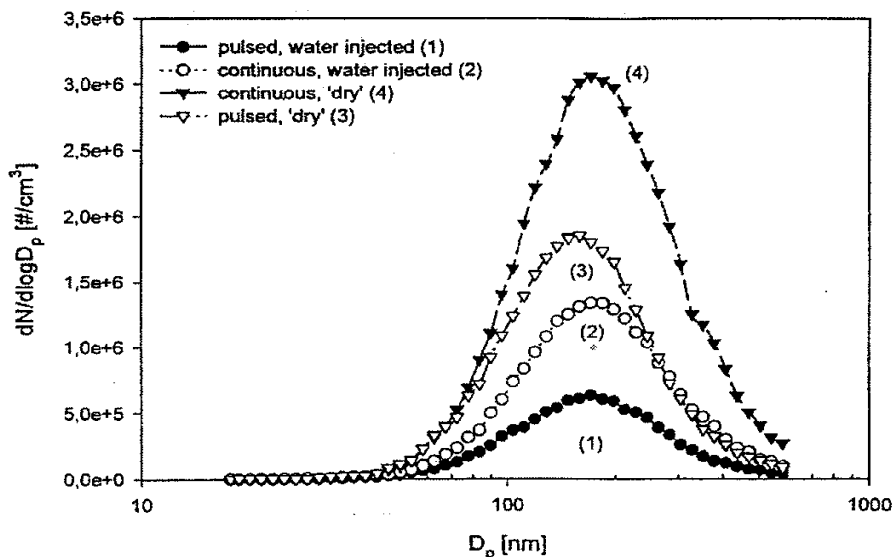
Uusi menetelmä NO_x - ja ammoniakkipäästöjen vähentämiseksi CFB-kattiloista on kehitetty ja testattu. Siinä NO_x -päästöä valvotaan pääasiassa SNCR-tekniikalla, ts. injektioimalla ammoniakkia sisältävää vettä uuniin. Mahdollisesti reagoimaton ammoniakki hajotetaan SCR-katalyyteillä, jotka on sijoitettu kattilan konvektiovyöhykkeeseen. Samanaikaisesti hajotetaan vastaava määrä typpi-

oksideja. Investointikulut ja toiminta huomioon ottaen ratkaisu osoittautui erittäin edulliseksi. NO_x:in poistossa saavutettiin erinomaiset tulokset. Heti kun ammoniakki-injektointi aloitetaan, NO_x-päästöt putoavat jyrkästi 10 ppm:n tasolle. Jos kattilan polttoaineena käytetään biomassaa ja jätepuuta, katalyyttien deaktivoituminen voi nopeutua.

Perinteinen savukaasupesuri ei pysty erottamaan pieniä, <1 µm:n hiukkasia kaasusta. Suurilla laitoksilla pienhiukkaspäästöt puhdistetaan sähkösuodattimilla, jotka vaativat suuren tilan ja investoinnin. Pienillä laitoksilla hiukkaspäästöt erotetaan tavallisesti kuitusuodattimilla. Näiden suodattimien käyttöön liittyviä ongelmia ovat korkeissa lämpötiloissa vaadittavien kuitumateriaalin kalleus, korkea energiankulutus paineenlaskun takia ja jatkuva huollontarve.

SIHTI-ohjelman puitteissa on kehitetty myös sähkötehosteinen pesuri. Tällä pesurilla alle <1 µm:n hiukkasten erottaminen parani käytännön kokeissa 0 prosentista 60 – 70 prosenttiin. Sähkötehosteisia pesureita käytetään jo teollisen mitan dieselvoimalaitoksilla.

Sähkösuodattimien toiminnan tehostamista tutkittiin kolmessa eri projektissa. Kahdessa projektissa keskityttiin parantamaan sähkösuodattimen erotustehokkuutta 0,1 – 1,0 µm:n hiukkasten osalta. Minimierotustehokkuus on tällä alueella. Toisena tavoitteena oli minimoida hiukkasten uudelleen irtoaminen kerrostumatasoista. Alustavien tulosten mukaan varausolosuhteet ja savukaasun vesipitoisuus ovat tärkeimpiä tekijöitä tämän kokoluokan hiukkasten erottamisessa. Sähkösuodattimen toimintaa voidaan parantaa säätämällä sen virtaa ja jännitettä. Sähkösuodattimen toimintaa koskevat laboratorio- ja kenttäkokeet tehtiin laajemmassa kansainvälisessä Suomen, Ruotsin ja Yhdysvaltojen välisessä yhteistyössä.



Kuva 2. Jännitepulssin ja veden injektoinnin vaikutus pienten hiukkasten erottumistehokkuuteen sähkösuodattimessa (VTT Kemiantekniikka 1998).

7. Uuden päästömittaustekniikan kehitystyö

Vedottaessa ympäristöä säästäviin tekijöihin ei useinkaan kiinnitetä riittävästi huomiota siihen, miten ympäristön säästäminen on arvioitu tai todennettu. Kokemukset osoittavat, että lupa-, valvonta- ja mittauskäytännöt vaihtelevat kansainvälisesti melko paljon ja voivat aiheuttaa sekaannusta verrattaessa päästöarvoja eri foorumeilla.

Nykyisten heterogeenisten mittausjärjestelmien haitat tulevat jyrkimmin ilmi tilanteissa, joissa ympäristötilastoja ja päästötietoja verrataan kansainvälisellä tasolla tai käytetään kansainvälisessä yhteistyössä ja tiedonvaihdossa. Eräät maat ovat saattaneet saada epäsuoraa hyötyä tästä sekavasta tilanteesta ja toiset taas kärsineet siitä riippuen kyseessä olevista maassa käytetyistä päästömittausten menetelmistä. Tämä haitta voi saada merkittävät mittasuhteet, jos kahta tulosta verrataan julkisuudessa ja toista tulosta pidetään parempana kuin toista viittaamatta käytettyyn päästömittaukseen tai laskentamenetelmään. Monista herkistä ympäristökysymyksistä voidaan vetää yksinkertaistettuja johtopäätöksiä ja seurauksena voi olla ristiriitaisia mielipiteitä ilman riittävän realistista pohjaa.

Pyrittäessä tehokkaampaan ja kestävään ympäristötoimintaan mielenkiinto on viime aikoina kohdistunut ympäristöhallinta-, -laskenta- ja -tilinpitojärjestelmien (mm. EMAS) kehittämiseen, ympäristömerkkeihin ja elinkaarianalyysiin. On jo vakiintunut käytäntö kerätä päästötietoa eri toiminnoista ja arvioida kokonaisympäristövaikutukset tällaisen tiedon pohjalta. On siten ilmeistä, että prosessin luotettavuus menetetään, jos päästöt on mitattu ja tiedot tietoa kerätty vaihtelevin tavoin.

Viime kädessä, mutta ei vähiten, harmonisoinnin puute vaikeuttaa kansainvälisten ympäristösopimusten verifiointia ja soveltamista. Soveltamalla valikoiden mittausten menetelmiä jotkut maat voivat saavuttaa helposti päästöraajat, kun taas toiset maat eivät saavuta niitä vakavista yrityksistä huolimatta. On olennaisen tärkeää, että emissioita voidaan vertailla tehtäessä kansainvälisiä sopimuksia. Kaikki näytteet pitäisi ottaa, käsitellä ja mitata normitetuilla ja harmonisoiduilla menetelmillä..

Energiantuotannon kaasumaisten (NO_x , SO_2 , NH_3 ja HCl) päästöjen jatkuvatoimiseen mittaukseen on SIHTI 2 -ohjelmassa kehitetty uusia laitteita, jotka perustuvat FTIR-tekniikkaan ja Fabry-Perot-spektrometriaan. Lisäksi on kehitetty bioantureita raskasmetallipäästöjen jatkuvatoimiseen mittaukseen. Bioanturitekniikassa on yhdistetty kuituoptiikka ja fluoresenssimittaustekniikka. Optisten kuitujen kapillaarirakennetta on muutettu ja erilaisia loistebioaieneita on liitetty optisten kuitujen sisäpinnoille. Laser-indusoitu fluoresenssi on hyvin herkkä mitattaville erikoisaineosille (Ce, Mn ja Pb). Toinen uusi ohjelmassa kehitteillä ollut tekniikka on ioniliikkuvuuspektrometrian käyttö yhdistettynä itse-organisoiuviin karttoihin. Tämä tekniikka sopii esimerkiksi pahanhajuisten rikkipäästöjen mittaukseen.

Mittauksissa on käytetty uusinta aerosolimittaustekniikkaa, kuten:

- alipaineimpaktori (BLPI)
- jatkuvatoiminen sähköinen impaktori (ELPI)
- sähköinen luokittelija (DMA)
- elektronimikroskoopit (SEM, TEM)
- aerosolimonitori (TEOM).

Edellä mainituista menetelmistä ELPIä ja TEOMia on kehitetty SIHTI-hankkeissa.

8. Suljetut kierrot sellu- ja paperiteollisuudessa

Jätevesien haihdutus on yksi huomionarvoinen menetelmä pyrittäessä suljettuihin vesikiertoihin eri teollisuudenaloilla. SIHTI 2 -ohjelmassa on kehitetty uutta haihdutustekniikkaa sellu- ja paperiteollisuuden jätevesien puhdistukseen. Haihdutustekniikan ja suljettujen vesikiertojen lisääntyvä käyttö voi kuitenkin tuottaa uusia konsentraattityyppejä, jotka on hoidettava asianmukaisesti.

Ongelmallisten konsentraattien tai lietteiden loppukuivauksessa sekä jätevesien haihdutuksessa vapautuvien aineiden karakterisointia on tutkittu kokeellisesti lopputuotteiden mahdollista jatkokäsittelyä silmällä pitäen. Tutkimuksen tarkoitus oli kartoittaa, kuinka konsentraattien, lietteiden ja jätevesien aineosat kulkeutuvat haihdutuksessa ja tuottaa siten perustietoa sellu- ja paperiteollisuuden suljettujen kiertojen suunnittelua varten. Tutkimuksessa käytettiin termomekaanisen sellutehtaan, kuorimon ja siistauslaitoksen jätevesien haihdutuskonsentraatteja. Tulokset osoittivat, että matalapainehaihdutuksella voidaan saada hyvin puhtaita kondensaatteja.

Haihdutustekniikoiden ominaispiirteitä ja niiden sovelluksia eri teknologia-alueilla kartoitettiin ja käyttökustannuksia laskettiin. Jäteveden laatu vaikuttaa olennaisesti kustannuksiin. Jos jätevedellä on ei-toivottuja ominaisuuksia, se esimerkiksi on likaavaa tai syövyttävää, on tavallisesti turvaututtava kalliisiin materiaaliratkaisuihin ja seurauksena ovat suuremmat investointikustannukset. Tämän ongelman välttämiseksi on kehitetty ja testattu mm muovisia lämmön-siirtopintoja.

Täyden mitan kokeita monivaihehaihduttimilla on tehty eräillä sellu- ja paperitehtailla Suomessa, Norjassa ja Ruotsissa. Yksi testatuista haihdutusjärjestelmistä toimii mustalipeähaihdutuksen jätelämmöllä. Toistaiseksi saadut prosessitekniset kokemukset ovat olleet hyvin lupaavia. Haihdutuskonsentraatti sekoitetaan mustalipeään ja poltetaan soodakattilassa. Puhdas kondensaatti käytetään korvaamaan paperikoneen tuorevettä.

Läpimurto haihdutustekniikan käytössä lähinnä sellutehtaiden vesikiertojen sulkemiseen on odotettavissa lähitulevaisuudessa. Kun tavoitteena on vaikutuksiltaan minimoitu tehdas (MIM), vaaditaan täysin suljettua vesikiertoa. Valkaisu-jäteveden määrä voidaan vähentää 4 - 6 kuutiometrillä tuotettua sellutonnia kohti ottamalla talteen emässuodos. Tämä järjestelmä on jo toteutettu uusimmilla val-

kaisulaitoksilla. Suodosten esihaihdutus sekä loppuhaihdutus mustalipeän kanssa ja poltto soodakattilassa on harkinnan arvoinen vaihtoehto sekä TCF:n että ECF:n yhteydessä. ECF-valkaisussa kloori voidaan poistaa sähkösuodattimen tuhasta kloridinpoistoprosessilla, joka perustuu tuhkan liuotukseen ja kiteytykseen.

Kun sellutehtaan vesikierto on suljettu edellä kuvatun mukaisesti, jäljelle jää valkaisuveden ohella vielä kuorimovesiä, jotka sisältävät myrkyllisiä ja biologisessa puhdistuksessa huonosti hajoavia aineksia ja ravinteita, joiden poisto voi olla kriittistä jätevesilaitoksella. Nykyaikaisessa kuorimossa rumpu on kuiva eikä oikeastaan tuota jätevesiä kesäaikaan. Talvella puuta sulatetaan ns. sulatuskuljettimella, jossa kiertää lämmin vesi. Märkä kuori on puristettava ja tämä puristesuodos täytyy poistaa järjestelmästä ennen jätevesilaitosta. Eräät ruotsalaiset valkaisuamatonta sellua tuottavat tehtaat ovat sulkeneet kierron sekoittamalla puristetun suodoksen hakkeeseen ja seurauksena vesi täytyy haihduttaa mustalipeän haihdutuslaitoksessa. Järjestelmä perustuu kuoripuristesuodoksen erilliseen haihdutukseen. Eräällä suomalaisella tehtaalla haihdutus tapahtuu puhallinyksikössä. Kondensaatti käytetään kondensaatti- ja suihkutusvetenä kuorimossa ja konsentraatti johdetaan kuoren kanssa voimalaitoskattilaan. Periaatteessa konsentraatti voitaisiin haihduttaa myös mustalipeän kanssa ja polttaa soodakattilassa. Kuorimoveden COD- ja fosforiemissiot alenevat yli 90 %, mikä alentaa huomattavasti ilmastointialtaiden kuormitusta ja vähentää jätevesikuormitusta vesistöissä.

9. Kiinteät jätteet tehokkaampaan käyttöön

Energiantuotannon sekä sellu- ja paperiteollisuuden kiinteiden jätteiden vähentäminen, käyttö tai molemmat ovat olleet erityisen kiinnostuksen kohteena SIHTI 2 -ohjelmassa. Kaasumaisten ja nestemäisten päästöjen hyötykäytön teknologia-taso on Suomessa korkea myös kansainväliseltä kannalta katsoen, kun taas kiinteiden jätteiden mahdolliseen hyötykäyttöön sekä jätehuoltoon liittyvien ympäristövaikutusten vähentämiseen on kiinnitetty vähemmän huomiota. Savukaasujen ja jätevesien tehokkaampi puhdistus epäpuhtauksista johtaa useimmissa tapauksissa suuriin ei-toivottujen kiinteiden jätteiden määriin. Niitä ei aina voida kierrättää takaisin prosessiin, vaan muita käyttö- tai käsittelyvaihtoehtoja tarvitaan.

On arvioitu, että sellu- ja paperiteollisuuden suljetut vesikierrot lisäävät kiinteiden jätteiden määrää huomattavasti. Jo nyt sellu- ja paperiteollisuuden kiinteät jätteet muodostavat ongelman, joka vaatii nopeita ratkaisuja. Tiukemmat kaatopaikkoja koskevat standardit sekä lisääntyvät jätemaksut ja jätehuoltokustannukset pakottavat laitokset etsimään vaihtoehtoisia prosessitekniisiä ratkaisuja kasvaville jätemäärilleen.

Monet sellu- ja paperitehtaat sekä laitevalmistajat pyrkivät löytämään kestäviä ratkaisuja kiinteiden jätteiden tehokkaammalle hyötykäytölle. Biolietteiden ja viherlilpeäsakkojen energiasisältö mahdollistaisi näiden jätefraktioiden hyötykäytön polttamalla, jos niille voidaan kehittää sopivaa ja kustannuksiltaan kohtuullista vedenpoistotekniikkaa. Ohjelmassa on tutkittu useita prosessointivaihtoehtoja. Yksi vaihtoehto on sekoittaa tuhkat ja lietteet ennen mekaanista puristusta. Tällä tavoin suodospuristekakun kuiva-ainepitoisuutta voidaan lisätä. Tuhkassa olevien raskasmetallien erotus luokittelulla tai uuttamalla sekä helpompi tuhkan käsittely rakeistamalla mahdollistaisivat tuhkan kierrätyksen metsään. Alustavien kustannuslaskelmien mukaan yhden kehitteillä olevan prosessin tuomat mahdolliset säästöt voisivat olla useita miljoonia markkoja vuodessa. Eräs uusi konsepti, joka perustuu jätepaperin poltosta ja siistauslieteistä tulevan tuhkan termokemialliseen käsittelyyn mahdollistaa näiden vaikeasti käsiteltävien jätteiden käytön kierrätyspaperin täyteaineena.

Voimalaitosten tuhkan ja rikinpoistojätteiden mahdollisia käyttövaihtoehtoja on tutkittu SIHTI 2-ohjelmassa melko perusteellisesti. On arvioitu, että voitaisiin saavuttaa jopa yli 200 miljoonan markan hyöty vuodessa, jos tuhka voitaisiin käyttää maarakennusaineena luonnon mineraalien sijasta. Lentotuhkan sisältämät palamattomat aineet kuitenkin vaikeuttavat sen käyttöä. Lentotuhkan jälkikäsittely saattaisi parantaa tilannetta, mutta paras tapa olisi arvioida palamattomien osuus polttoaineen laadun perusteella. Näin olisi helpompaa vaikuttaa palamattoman aineen määrään asianmukaisella polton valvonnalla. Polttoaineen laatuvahtelut sekä erilaiset yhteispolttojärjestelmät tekevät ennustamisen kuitenkin hankalaksi. Polton valvontaan vaikuttavat myös muut tekijät, kuten Low-NO_x-poltto, jossa palamattomien määrä on vieläkin ratkaisevampi tekijä. Yhteispoltton vaikutuksia voimalaitoksen materiaalivirtoihin ja uusien hiilen karakterisointimenetelmiä on myös tutkittu.

9.1 Jätehuollon päästöjen hallinta

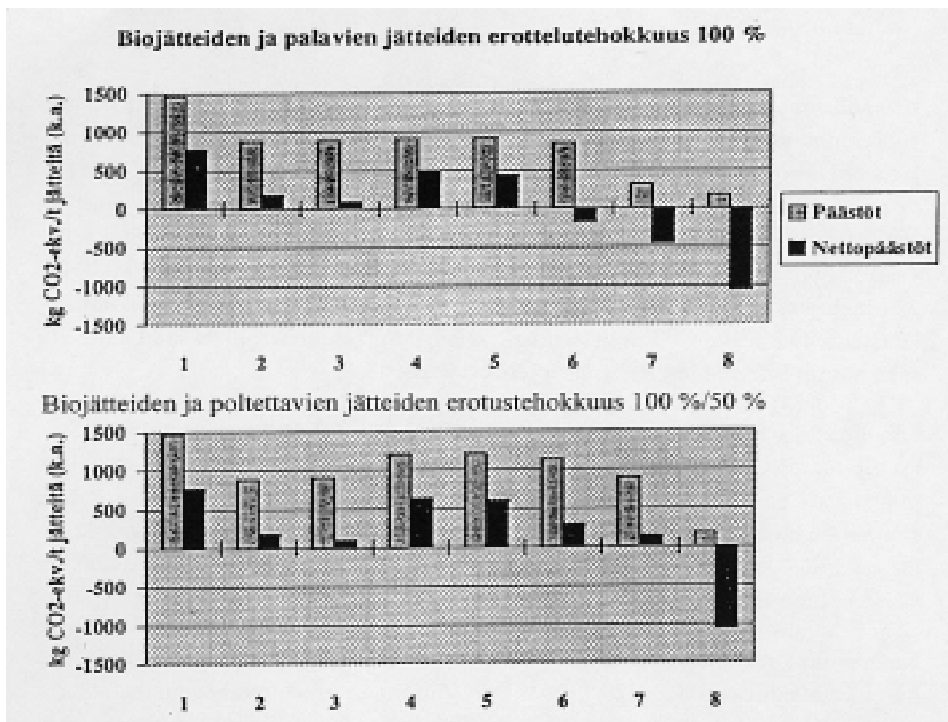
Kunnallisen jätehuollon jätteiden energiasisällön hyödyntäminen ympäristönsuojelun kannalta hyväksyttävällä tavalla on asia, jolle poliittiset päätöksentekijät vaativat monipuolista ja luotettavaa teknis-taloudellista perustelua. Käytävissä ei kuitenkaan ole yleisesti sopivia integroitua järjestelmiä talous- ja teollisuusjätteiden turvalliselle ja taloudelliselle käsittelylle eikä loppusijoitukselle, vaan kuhunkin tilanteeseen on kehitettävä räätälöidyt järjestelmät. Niinpä SIHTI 2 -ohjelmassa on tutkittu talousjätteiden keräystä ja lajittelua, paperin ja pakkausjätteiden polttoa, biologisesti hajoavien jätteiden anaerobista mädättämistä sekä näihin liittyviä ympäristönsuojelukysymyksiä.

Ohjelmassa on kehitetty integroitu bioterminen jätteenkäsittelyjärjestelmä, jossa kuitupitoinen kuiva jätefraktio käsitellään entsyymaattisesti ennen anaerobista mädätystä biologisesti hajoavan jätefraktion kanssa. Näin voidaan tuottaa enemmän biokaasua. Sen poltosta saatu lisäenergia voi olla ratkaisevaa koko järjestelmän kannattavuudelle. Anaerobisesta käsittelystä jäänyt humusfraktio voidaan kierrättää.

Kaatopaikat ja jätevedenkäsittelylaitokset ovat merkittäviä metaanilähteitä. Maailmanlaajuisesti 10 – 20 % ihmisen toiminnan aiheuttamista metaanipäästöistä ovat peräisin jätehuollosta, ja teollistuneissa maissa tämä osuus on vielä suurempi, keskimäärin 30 – 40 %. Suomessa jätehuollon on arvioitu aiheuttavan noin puolet kaikista ihmisen toiminnan aiheuttamista metaanipäästöistä. Metaani on hiilidioksidin ohella tärkein ihmisen toiminnan tuottama kasvihuonekaasu.

Yhdessä tutkimusprojektissa selvitettiin erilaisten kaupunkijätteiden ja lietteiden vaihtoehtoisten käsittelytekniikoiden aiheuttamia kasvihuonekaasupäästöjä sekä tekijöitä, joilla niihin voitaisiin vaikuttaa. Tavoitteena oli määritellä erilaisten jätteenkäsittelyjärjestelmien kasvihuonekaasupäästöt, niin että voitaisiin arvioida erilaisia näiden päästöjen rajoittamismahdollisuuksia.

Tehtyjen arvioiden mukaan jätehuollon kasvihuonepäästöt ovat noin 7 % fossiilisten polttoaineiden käytön aiheuttamista päästöistä Suomessa. Jos otetaan huomioon kaatopaikkojen toiminta hiilinieluinä ja jätteenpoltosta saadun energian oletetaan korvaavan fossiilisista polttoaineista tuotettua energiaa, kasvihuonevaiikutus alenee alle puoleen arvosta, jossa otetaan huomioon vain päästöjen vaikutukset. Metaanin tuotanto kaatopaikkojen jätteestä saavuttaa maksiminsa



- 1 Kaatopaikkasijoitus
- 2 Kaatopaikkasijoitus + kaasun talteenotto + poltto soihdussa
- 3 Kaatopaikkasijoitus + kaasun talteenotto + energiantuotanto
- 4 Biojätteen kompostointi + kaatopaikkasijoitus
- 5 Biojätteen anaerobinen käsittely + kaatopaikkasijoitus
- 6 Polttokelpoisten fraktioiden poltto + kaatopaikkasijoitus
- 7 Biojätteen anaerobinen käsittely + polttokelpoisen fraktion poltto + kaatopaikkasijoitus
- 8 Massapoltto

Kuva 3. Biojätteiden ja polttokelpoisten jätteiden erotustehokkuuden merkitys kasvihuonekaasupäästöjen arvioinnissa. Käsittelyketjun CH₄-, N₂O- ja fossiiliset CO₂-päästöt on otettu huomioon. Netto päästöt laskettiin vähentämällä jäte-energian käytön vaikutus (ns. päästösäästöt) fossiilisten polttoaineiden korvaajina ja hiilen pitkäaikainen varastoituminen kaatopaikkoihin (hiilinielu). Numeroarvot ovat CO₂-ekvivalenteina jätetonnia kohti 100 vuoden aikana (VTT Energia 1998).

korkeintaan 10 - 20 vuoden kuluttua. Tämä antaa mahdollisuuden alentaa jätehuollon kasvihuonevaikutusta kaatopaikkakaasujen talteenoton ja energiakäytön kautta.

Vaihtoehtoisten jätehuoltojärjestelmien kustannustehokkuutta on myös arvioitu karkeasti. Kaatopaikkakaasun talteenotto on havaittu yhdeksi kustannustehokkaaksi tavaksi alentaa jätehuollon kasvihuonekaasuvaikutusta suurilla kaatopaikoilla. Jätteiden energiakäyttö on tehokas tapa vähentää kasvihuonekaasuja erityisesti, jos jätepolttoaineella voidaan korvata fossiilisia polttoaineita. Jättekuljetusten suhteellisen korkea kustannustaso rajoittaa tehokkaasti kuljetusten päästöjä. Vaikka kuljetusten määrä kaksinkertaistuisi lisääntyvän lajittelun seurauksena, kuljetuksen päästöt olisivat vain 3 - 4 % kaatopaikkakäsittelyn kustannuksista.

10. Turvetuotannon ympäristövaikutusten valvontamenetelmät

SIHTI 2-ohjelman AQUA PEAT-projekteissa on tutkittu ja kehitetty uusia virtaamaveden mittaamenetelmiä ja -laitteita turvetuotantoalueiden vesistöihin kohdistuvan kuormituksen luotettavaan valvontaan. Venturimittausjärjestelmä on kehitetty tilanteisiin, joissa ojan kallistus on liian pieni kolmiopadolle. Kolmiomittapato ei välttämättä anna luotettavia virtaama-arvoja matalan virtauksen aikana, mutta venturimittausjärjestelmä antaa. Venturijärjestelmä perustuu kuristumaan, jonka kanavan kapeneminen aiheuttaa, jolloin seurauksena on korkea virtaus. Menetelmä ei ole erityisen herkkä tukkeutumiselle kiintoaineksesta eikä aiheuta haitallista patoumaa, joten turvetuotantoalueen kuivausongelmat välteään. Havaittiin myös, että virtauksen säännöstely tuotantoalueen ojissa mahdollista kiinteiden hiukkasten tehokkaan talteenoton. Virtauksen säännöstelyn ja matalan laskeuma-altaan vaikutusta vesistöihin kohdistuvan kuormituksen alenemiseen tutkittiin myös. Salaojavesille on tyypillistä korkea rautapitoisuus. Lisäksi tutkittiin salaojien vaikutusta pohjaveden tasoon ja turvetuotantoalueen kuivumiseen.

Vedenkäsittelytutkimuksissa seurattiin kuutta erikokoista kemikaalien annosteluasemaa vuosina 1995 - 1996. Tavoitteena oli kehittää puhdistusmenetelmän tehokkuutta, taloutta sekä annostelu- ja valvontajärjestelmiä. Laitekehittelytyötä

tehtiin pääasiassa kalkinsyöttölaitteella, jota tarvitaan pH:n säätelyyn ja jälki-neutralointiin. Jatkuvatoimisen pH-mittarin soveltuvuutta annostelun valvontaan tutkittiin myös, ja PC-pohjainen valvontajärjestelmä kehitettiin. Sadantaolosuh-teita tutkittiin laboratorioskoken sekä pienellä laskeutusaltaalla maastossa. Flok-kulointi ei kuitenkaan etene maastossa yhtä häiriintymättömästi kuin laborato-riossa, ja sen vuoksi kemikaalien kulutus oli jonkin verran suurempaa turvetyö-mailla kuin laboratoriossa. Vesien erikoisominaisuuksien takia kemikaalikäsitte-lyn kustannukset vaihtelivat 0,3 mk:sta/MWh jopa 2,7 mk:aan/MWh. Puhdistus-tulokset olivat hyviä kaikilla työmailla, vaikka eroa olikin eri tutkimuskohteiden välillä. Hämmäntäminen näytti myös vaikuttavan puhdistustuloksiin.

Jatkotutkimuksissa on kiinnitetty huomiota kemikaalin tehokkaaseen sekoittumi-seen kehittämällä saostuskemikaalin syöttötekniikkaa sekä lisäämällä selkeytys- altaaseen hämmennyslevyjä. Tämän seurauksena on saatu kemikalointiprosessi toimimaan paremmin ja annostelukemikaalit tehokkaampaan käyttöön. Samalla on alennettu käyttökustannuksia jopa noin 0.25 mk/käsittely vesi-m³. Kemika- loinnin taloudellisuutta on kehitetty myös kalkin annostelutekniikkaa kehittämäl- lä. Kahdelle kemikalointiasemalle rakennettiin kalkkisiilot sekä niihin liittyvä annostelulaitteisto. Lisäksi on selvitetty jätelipeän käyttömahdollisuutta kemika- lointimenetelmän pH:n säätöön niillä asemilla, jotka edelleen käyttävät lipeää kuivatusveden happamuuden käsittelyyn kemikaloinnille optimaaliseksi.

Vedenkäsittelymenetelmänä suodatuskenttä osoittautui sopivaksi alentamaan kuormitusta erikoistilanteissa muutaman vuoden ajan. Haihdutusaltaan teho al- koi pienetä 4 - 5 vuoden kuluttua. Menetelmää voidaan käyttää esimerkiksi leik- kaamaan huippukuormitusta ojitus- ja kunnossapitotoimien aikana.

Pumppukuivaus on yleistynyt turvetuotantoalueiden kuivatusmenetelmänä. Tällä hetkellä noin 25 % Vapo Oy:n turvetuotantoalueista on pumppukuivatuksen va- rassa. Pumppaamalla turvekerros voidaan hyödyntää tehokkaammin. Samalla vältytään laskuojien perkauksilta sekä niihin liittyviltä ympäristöhaitoilta. Pump- pujen ja pumppaamorakenteiden ikääntyessä huolto- ja kunnossapitotyö sekä valvontarve kasvaa. Pumppujen toimintavarmuus on ehdoton edellytys onnistu- neelle turvetuotannolle.

Tutkimus, joka koski turvetuotannon vaikutuksia rapukantaan, osoitti, että turve- tuotanto vaikutti sen lisääntymiseen. Valumavesien rautapitoisuudella oli erityi- sesti vaikutusta. Rautapitoisuus ei yksin selittänyt jyrkkiä kannan vaihteluita,

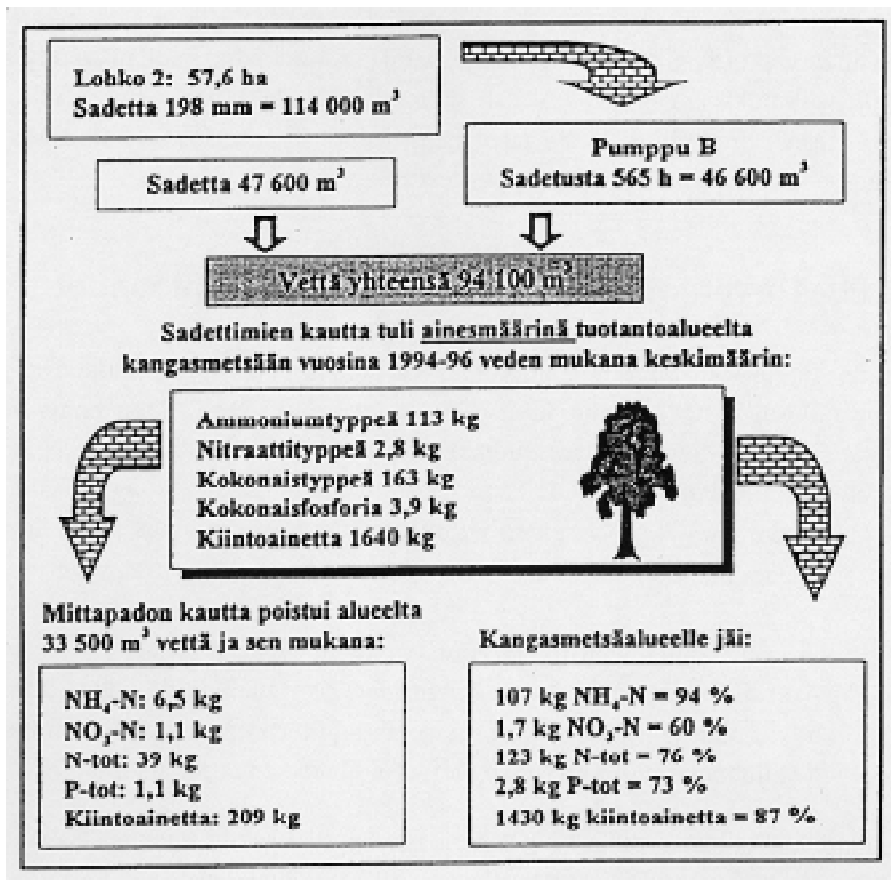
vaan siihen vaikuttivat myös muut tekijät kuin turvetuotanto. Raudan esiintymisen ja vaikutukset riippuvat veden kemiallisista tekijöistä, kuten redox-potentiaalista, happipitoisuudesta ja pH:sta. Kompleksimuodostus humusaineiden kanssa vaikuttaa myös reaktiokapasiteettiin.

11. Turvetuotantoalueiden jälkikäyttövaihtoehdot

Loppuun käytettyjen turvetuotantotyömaiden pohjan sopivuutta muuhun käyttöön on tutkittu kestävän kehityksen periaatteiden mukaisesti. Suon pohja voidaan metsittää tai alue voidaan muuttaa lintujärveksi tai maatalouden erikoiskäyttöön turvetuotannon loputtua. Lupaavia tuloksia on saatu esimerkiksi mansikan, nurmimattojen ja ruokohelven viljelystä. Suopohjan puhtaus ja vähäinen rikkaruohomäärä mahdollistavat myös herkkien mausteiden ja yrttien viljelyn.

Metsityksen onnistuminen on hyvin riippuvainen maaperätyypistä. Jos se onnistuu, kasvu on samaa luokkaa kuin kangasmetsässä. Jos jäljelle jäänyt turvekerros on hyvin ohut ja pohja on karkeaa soraa tai moreenia, suopohjaa ei kannata metsittää huonon ravinnetalouden ja hydrologisten ongelmien takia.

Jos suonpohja voidaan vesittää, sitä voidaan käyttää kalankasvatusaltaana tai lintujen pesimäjärvenä. Samalla alkaa luonnollinen soistumiskehitys. Lintujärvien lintulajit ovat osoittautuneet kiinnostaviksi ja monimuotoisiksi. Näistä alueista on viime aikoina tullut suosittuja turistikohteita.



Kuva 4. Utajärven Erkansuon koalueella keskimäärin vuosina 1994 - 1996 käsitelty vesimäärä sekä veden mukana tulleet, mittapadon kautta poistuneet ja kangasmetsäalueella jääneet ainemäärät (METLA 1998).

Päästöjen ympäristövaikutukset ja niiden rajoittaminen

136T Suomen kasvihuonepäästöjen taloudellinen rajoittaminen

Mukana olevat organisaatiot

Valtion teknillinen tutkimuskeskus

Yhteystiedot

VTT Energia, Energiajärjestelmät
PL 1606 (Tekniikantie 4 C), 02044 VTT, Espoo
puh. (09) 4561, faksi (09) 456 6538

Vastuunalainen johtaja/tutkijat

Vastuunalainen johtaja: TkT Ilkka Savolainen, VTT Energia
Muut tutkijat: Antti Lehtilä, VTT Energia; Sami Tuhkanen, VTT Energia

Projektin kesto

1.5.1997 - 31.12.1998

Kustannukset ja rahoitus

Kokonaiskustannukset: 960 000 mk
Rahoitus: Tekes 500 000 mk, kauppa- ja teollisuusministeriö 132 000 mk, ympäristöministeriö 132 000 mk, teollisuus 96 000 mk

1. Projektin kuvaus

Työn tavoitteena oli selvittää taloudellisimmat keinot rajoittaa kasvihuonekaasupäästöjä Suomessa. Alan tutkimus on ennen painottunut lähinnä hiilidioksidipäästöjen vähentämiseen, joten on ollut tarpeellista selvittää myös muiden kasvihuonekaasujen merkitys päästöjen vähentämisessä. Metaani- ja dityppioksidipäästöjen rajoittaminen hiilidioksidipäästöjen ohella voi lisätä taloudellisesti edullisen rajoituspotentiaalin määrää, mikä voisi jossakin määrin helpottaa hiilidioksidipäästöjen vähentämistarvetta. Tällaiseen monen kasvihuonekaasun yhtäaikaiseen rajoittamiseen tähdätään myös joulukuussa 1997 solmitussa YK:n ilmastopimuksen Kioton pöytäkirjassa, joka antaa sopijaosapuolivaltioille mahdollisuuden valita, mille kaasuille rajoitustoimenpiteet kannattaa kohdistaa.

Tarkastelut tehtiin VTT Energiassa kehitetyllä Suomen energijärjestelmän EFOM-ENV-mallilla, johon työn alkuvaiheessa lisättiin kuvaukset kaikista merkityksellisistä ja kohtalaisen hyvin tunnetuista hiilidioksi-, metaani- ja dityppioksidilähteistä. Projektin loppuvaiheessa energijärjestelmän päästönvähennysmahdollisuuksia tarkasteltiin hieman syvällisemmin, ja näiden tarkastelujen tulokset julkaistaan VTT Publications -sarjassa loppuvuoden 1998 aikana.

2. Johdanto

YK:n ilmastopimuksen Kioton pöytäkirjan tavoite on ihmisen aiheuttaminen hiilidioksi- (CO_2), metaani- (CH_4) ja dityppioksidipäästöjen (N_2O), sekä eräiden halogenoitujen yhdisteiden (HFC- ja PFC-yhdisteet ja SF_6) päästöjen vähentäminen teollisuusmaissa. Näistä kaasuista hiilidioksidi on sekä Suomessa että globaalilla tasolla ylivoimaisesti merkittävin. Suomessa hiilidioksidin osuus kaikista mainituista kasvihuonekaasupäästöistä oli 100 vuoden integrointiajalla laskettujen GWP¹-kertoimien (IPCC 1996) mukaan noin 82 % vuonna 1990. Muista kaasuista merkittävimmät ovat metaani ja dityppioksidi, joiden yhteenlaskettu osuus Suomessa on noin 17 %. Kolmen muun kaasun osuus jää yhteensä alle yhteen prosenttiin. Niiden päästöarviot ovat myös hyvin epävarmoja. Näistä syistä niitä ei oteta huomioon tässä tutkimuksessa.

¹ GWP = Globaali lämmityspotentiaali (Global Warming Potential)

Kioton pöytäkirjassa vähennystavoite on asetettu kaikkien mainittujen kaasujen GWP-painotetulle summalle. Tämä antaa sopimuksessa mukana oleville valtioille esimerkiksi mahdollisuuden valita, mille kaasuille vähennystoimenpiteet kannattaa kohdistaa. Lisäksi päästöt lasketaan vuosien 2008 - 2012 keskiarvona, jotta voidaan eliminoida esimerkiksi huonoista vesivoimavuosista aiheutuvat vaihtelut. EU:n tavoite sopimuksessa on vähentää päästöjä 8 % vuoden 1990 tasosta. EU:n jäsenvaltioille asetettiin maakohtaiset tavoitteet vuoden 1998 kesäkuussa, ja Suomen tavoitteeksi tuli 0 %, joka käytännössä kuitenkin tarkoittaa päästöjen vähentämistä, koska esimerkiksi hiilidioksidipäästöt ovat kasvaneet aikavälillä 1990 - 1996 noin 10 % lähinnä energiankulutuksen kasvun ja fossiilisten polttoaineiden käytön lisääntymisen seurauksena (Tilastokeskus 1997).

Tämän tutkimuksen päätavoite on arvioida taloudellisimmat kasvihuonekaasupäästöjen rajoituskeinot Suomessa olettaen, että talous kehittyy samalla tavoin kuin KTM:n energiamarkkinaskenaariossa (KTM 1997). Työssä on selvitetty myös Kioton sopimuksen vaatimien päästönvähennysten aiheuttamat vuosittaiset kokonaiskustannukset Suomessa. Tässä raportissa esitellään lähinnä projektin alkupuolella saatuja tuloksia, jotka ulottuvat vuoteen 2025 asti. Energiasektorin tarkastelua on monipuolistettu projektin loppupuolella siten, että maakaasun tuonnin, biomassan ja uusien energiatekniikoiden hinnan sekä säästötoimenpiteiden potentiaalin kehityksien vaikutuksia on tutkittu jakamalla ne sekä pessimistiseen että optimistiseen tapaukseen. Lisäksi skenaariotarkasteluja on pidennetty vuoteen 2040 asti (Lehtilä & Tuhkanen 1998).

3. Suomen kasvihuonekaasupäästöt

Vuonna 1990 Suomen hiilidioksidipäästöt olivat noin 55 Mt (CO₂). Merkittävin hiilidioksidipäästöjen aiheuttaja Suomessa on fossiilisten polttoaineiden käyttö. Noin 98 % CO₂-päästöistä on peräisin energiasektorilta ja loput 2 % sementin ja kalkin valmistusprosesseista, joissa raaka-aineena käytettävään kalkkikiveen sitoutunut hiili vapautuu ilmakehään hiilidioksidina. Myös metsäekosysteemin sisältämien hiilivarastojen nettomuutokset vaikuttavat päästötasapainoon, mutta tässä tutkimuksessa niitä ei oteta huomioon, koska metsitetyn alueen määrän on oletettu pysyvän käytännössä vakiona tarkasteltavalla ajanjaksolla. Lisäksi hiilinieluihin liittyvistä laskentamenetelmistä sovitaan kansainvälisesti aikaisin-

taan vuoden 1998 lopulla Buenos Airesissa pidettävässä ilmastopimuksen osapuolien kokouksessa (COP-4).

Lähes kaikki ihmisen toiminnan aiheuttamat metaanipäästöt ovat Suomessa peräisin kaatopaikoilta (n. 60 %), maataloudesta (n. 30 %) ja polttoprosesseista (n. 10 %). Vuonna 1990 metaanipäästöt olivat noin 310 kt (CH_4) ja niiden kehitys on 90-luvulla ollut hieman laskeva johtuen kaatopaikkasijoitettavan jätteen ja karjaeläinten määrän vähentymisistä. Ihmisen toiminnan aiheuttamat dityppioksidipäästöt ovat Suomessa peräisin polttoprosesseista (erityisesti leijukerrospolto), maataloudesta, typpihapon valmistuksesta ja NO_x - ja NH_3 -päästöjen aiheuttamasta typpilaskeumasta. Päästöt ovat 1990-luvulla lisääntyneet lähinnä leijukerrospolton ja katalyysaattoriautojen yleistymisen takia.

4. Laskentamenetelmä

Tämän tutkimuksen tarkastelut on tehty EFOM-ENV-mallilla, joka on ns. kvasi-dynaaminen lineaarinen optimointimalli. Mallia on käytetty laajasti kansallisten energiajärjestelmien ja niistä aiheutuvien CO_2 -, SO_2 - ja NO_x -päästöjen analysointiin (esim. Lueth ym. 1997, Lehtilä & Pirilä 1996, Russ ym. 1991). Tutkimuksen aikana mallia laajennettiin siten, että sillä voidaan tarkastella hiilidioksidipäästöjen lisäksi myös metaani- ja dityppioksidipäästöjä. Malliin tehtiin kuvaukset kaikista merkittävistä ja hyvin tunnetuista CO_2 -, CH_4 - ja N_2O -päästölähteistä ja niiden potentiaalisista rajoituskeinoista. Päästöjen laskentamenetelmät perustuvat pääasiassa IPCC:n (1997) ohjeisiin. Päästökerrotoimien laskennassa on käytetty kansallisia tietoja aina, kun se on ollut mahdollista. Lisäksi polttoprosessien CH_4 - ja N_2O -päästökertoimet ovat peräisin Tilastokeskuksen ILMARI-mallista (Grönfors 1997).

EFOM-ENV-mallissa koko kuvattu systeemi koostuu energia- ja materiaali-virtojen ketjuista. Kuvatun energiajärjestelmän ketju alkaa primaarienergian hankinnasta ja päättyy loppukulutussektoreille. EFOM-ENV on ns. hankintamalli, jolla voidaan selvittää, millaiseksi energiajärjestelmää tulisi kehittää, kun kysynnän oletetaan muuttuvan tietyllä tavalla (Lehtilä & Pirilä 1993). Mallissa optimoinnin kohdefunktiona on kuvatusta järjestelmästä koko tarkasteltavalta ajanjaksolta aiheutuvat diskonttatut kokonaiskustannukset (diskonttaus korko 5 %), joita pyritään minimoimaan asetettujen reunaehtojen puitteissa.

5. Skenaarit

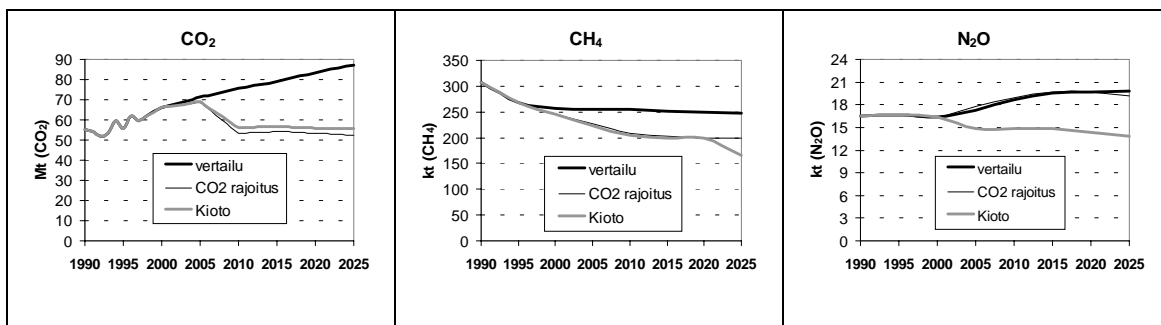
Tässä yhteenvedossa keskitytään vain työssä tehtyihin perustarkasteluihin. Laajemmat tarkastelut julkaistaan vuoden 1998 lopulla VTT Publications -sarjan raportissa (Lehtilä & Tuhkanen 1998). Perustarkasteluissa on analysoitu kasvihuonekaasupäästöjen vähentämistä kolmen eri skenaarion avulla. Ne eroavat toisistaan ainoastaan asetettujen päästörajoitusten suhteen. Perusskenaariossa (vertailu), ei kasvihuonekaasupäästöille aseteta mitään rajoituksia ("business as usual"). Ensimmäisessä rajoitusskenaariossa (CO₂-rajoitus) tavoite kohdistetaan vain hiilidioksidipäästöille siten, että ne rajoitetaan keskimäärin vuoden 1990 tasolle aikavälillä 2008 - 2012. Toisessa rajoitusskenaariossa (Kioto) GWP-painotettujen CO₂-, CH₄- ja N₂O-päästöjen summa rajoitetaan 1990 tasolle, kuten edellä. Näiden kahden eri rajoitusskenaarion avulla voidaan tutkia, kuinka metaani- ja dityppioksidipäästöjen lisääminen "kaasupakettiin" vaikuttaa hiilidioksidipäästöjen rajoittamiseen. Edellämainittujen rajoitusten lisäksi molemmissa rajoitusskenaariossa rajoitus tiukkenee lineaarisesti vuoteen 2025, jolloin päästöjen täytyy olla 5 % vuoden 1990 tason alapuolella.

Energiankulutuksen kasvu eri loppukulutussektoreilla on pääasiassa KTM:n energiamarkkinaskenaarion (EMS) mukaista. Ilman päästörajoitustoimenpiteitä kysynnän kasvu vastaa noin 2 - 3 % talouskasvua. EMS:n oletusten mukaisesti energiaintensiivisen prosessiteollisuuden kasvu jää keskimääräistä kasvua alemmaksi. Tästä syystä skenaariorissa erityisesti primaarienergian, mutta myös sähkön kulutus bruttokansantuotetta kohden laskee tasaisesti (KTM 1997).

Merkittävimmät oletukset skenaarioissa energian hankinnan ja tuotannon suhteen ovat: ydinvoimakapasiteetti on rajoitettu nykyiseen määräänsä tehonkorotukset huomioonottaen, vesivoiman tuotannossa hidastunut kasvu modernisointien ja pienvesivoiman lisäyksen avulla on sallittu, sähkön nettotuonti on rajoitettu 5 TWh:iin vuodessa, maakaasun tuonti saa olla enintään 6,2 mrd. m³ vuonna 2010 ja enintään 10 mrd. m³ vuonna 2025 ja puupolttoaineiden käyttö on verrannollista teollisuuden puunkäyttöön. Näissä tarkasteluissa on käytetty melko varovaisia oletuksia teknisen kehityksen, biomassan hintakehityksen ja säästötoimenpiteiden suhteen. Kuten aiemmin jo mainittiin, näiden suhteen on kuitenkin tehty monipuolisempia tarkasteluja, joissa kehityskulut on jaettu pessimistisiin ja optimistisiin tapauksiin (Lehtilä & Tuhkanen 1998).

6. Tuloksia

Mallitarkasteluista tuloksena saadut Suomen kasvihuonekaasupäästöt esitellään kuvassa 1. Vertailuskenaariossa päästöjen CO₂-ekvivalenttisaroma kasvaa noin 30 % aikavälillä 1990 - 2010. Tämä johtuu lähinnä energian ja fossiilisten polttoaineiden käytön lisääntymisestä, joka vaikuttaa pääasiassa CO₂- ja N₂O-päästöihin. Hiilen käyttö lähes kaksinkertaistuu vertailuskenaariossa aikavälillä 1990 - 2010. Metaanipäästöt muuttuvat varsin vähän vuoden 2000 jälkeen. 1990-luvulla tapahtuneen CH₄-päästöjen alenemisen syyt mainittiin aikaisemmin tekstissä.



Kuva 1. Suomen kasvihuonekaasupäästöt eri skenaarioissa.

Rajoitusskenaariossa hiilidioksidipäästöt vähentyvät nopeasti vuoden 2005 jälkeen. Tämä on tarkastelujen mukaan halvin tapa saavuttaa asetetut päästörajoitusehdot. Yhtenä syynä on se, että vuoden 2005 tienoilla käytöstä poistuu melko paljon fossiilisia polttoaineita käyttäviä voimalaitoksia, joten se on taloudellisesti järkevin hetki uuden “puhtaamman” kapasiteetin rakentamiseen. Laitosinvestointeja koskeva päätöksenteko tulisi kuitenkin aloittaa välittömästi, jotta niillä olisi merkitystä Kioton pöytäkirjan tavoitteita ajatellen.

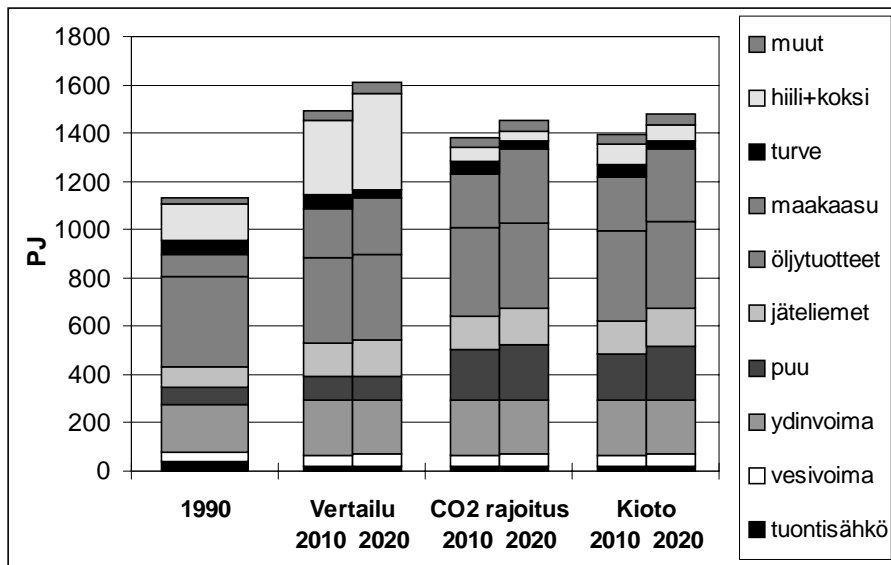
Kioto-skenaariossa CO₂-päästöt ovat noin 2 Mt korkeammalla tasolla kuin CO₂-rajoitusskenaariossa. Tämä johtuu siitä, että Kioto-skenaariossa myös muiden kaasujen halpa rajoituspotentiaali voidaan ottaa huomioon, jolloin CO₂-päästöjä ei tarvitse vähentää niin paljoa. Toisaalta metaanipäästöjä vähennetään molemissa skenaariossa lähes saman verran. Tämä puolestaan johtuu kaatopaikka-

kaasun ja palavan jätejakeen hyödyntämisestä energiana, jotka molemmat vähentävät sekä CO₂- että CH₄-päästöjä. Kuvasta 1 nähdään myös N₂O-päästöjen kasvu vertailu- ja CO₂-rajoitusskenaariossa. Syyt kasvuun ovat kuitenkin erilaiset: vertailuskenaariossa hiilen lisääntynyt käyttö ja CO₂-rajoitusskenaariossa lisääntynyt biomassan leijukerrospoltto, jota otetaan käyttöön CO₂-rajoituksen takia. Kioto-skenaariossa typpihapon tuotannon päästöjen rajoittaminen katalyyttisin menetelmin ja leijukerrospolton maltillisempi kasvu kääntävät N₂O-päästöt laskuun vuoden 2000 jälkeen.

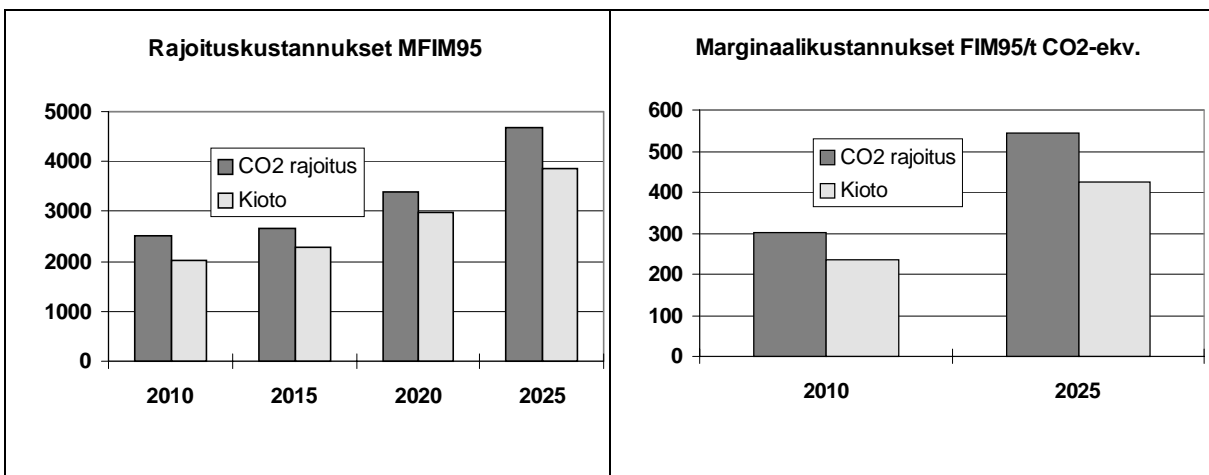
Päästörajoitukset aiheuttavat suuria muutoksia primaarienergian hankinnan rakenteessa, kuten kuvasta 2 nähdään. Molemmissa rajoitusskenaariossa hiilen käyttö vähenee 70 - 80 % ja puupolttoaineiden käyttö kasvaa jopa 170 - 180 % verrattuna vertailuskenaarioon. Maakaasun käyttö yli kaksinkertaistuu aikavälillä 1990 - 2010 kaikissa skenaariossa, ja rajoitusskenaariossa se lisääntyy noin 8 % enemmän kuin vertailutapauksessa. Kuvasta 2 voidaan havaita, että rajoitusskenaariossa primaarienergian kokonaiskulutus on noin 7 % pienempi kuin vertailutapauksessa. Tämä aiheutuu teollisuudessa ja rakennusten lämmityksessä käyttöön otetuista energian säästötoimenpiteistä.

Päästörajoituksesta aiheutuneet suorat vuosikustannukset ja marginaalikustannukset esitellään kuvassa 3. Rajoituskustannukset on laskettu vähentämällä rajoitusskenaarioiden vuosikustannuksista vertailuskenaariion vastaavat kustannukset. Kustannukset nousevat ajan kuluessa, koska kasvava energian kulutus ja tiukkenevat rajoitustavoitteet vaikeuttavat päästöjen rajoittamista.

Kuten kuvasta 3 nähdään, sekä rajoitus- että marginaalikustannukset ovat selvästi alemmat Kioto-skenaariossa, koska metaanin ja dityppioksidin mukaanottaminen lisää kustannustehokkaiden rajoitusmahdollisuuksien määrää, jolloin kalleimpia CO₂-rajoituskeinoja ei tarvitse ottaa käyttöön. Tästä syystä on järkevää asettaa rajoitustoimia kaikille tarkastelluille kasvihuonekaasuille. Marginaalikustannukset ovat molemmissa rajoitusskenaariossa yli kaksi kertaa korkeampia kuin keskimääräiset rajoituskustannukset. Tästä nähdään hyvin, että päästörajoitusten tiukentaminen voi nopeasti nostaa rajoituskustannuksia. Yleisesti marginaalikustannukset ovat vuonna 2010 kansainvälisesti kohtuullisella tasolla, koska taloudellisesti järkevien päästörajoitustoimenpiteiden kustannusten ylärajana on pidetty noin 50 ECU/t CO₂-ekv. (de Jager ym. 1998).



Kuva 2. Primaarienergian kulutus vuonna 1990 sekä vuosina 2010 ja 2020 eri skenaarioissa.



Kuva 3. Suorat päästörajoituskustannukset ja marginaalikustannukset.

7. Johtopäätökset

Työn tulokset osoittavat selvästi, että tarkastellun kolmen kasvihuonekaasun yhtäaikainen vähentäminen on taloudellisesti järkevää, koska tällöin voidaan

hyödyntää myös metaanin ja dityppioksidin edullista rajoituspotentiaalia. Tällöin rajoituskustannukset jäävät noin 20 % alemmiksi kuin pelkkiä CO₂-päästöjä rajoitettaessa. Suorat rajoituskustannukset ovat vuoden 2010 tienoilla noin 2 mrd. mk vuodessa, kuten kuvasta 3 nähdään. Jos tämä kustannus jaettaisiin esimerkiksi tasaisesti kaikelle tuotetulle sähkölle (v. 2010 n. 88 TWh), nousisi sähkön hinta keskimäärin lähes 2,5 p/kWh. Tämä merkitsisi yli 10 %:n nousua energiantensiivisen teollisuuden sähkön hintaan. Näiden teollisuudenalojen kilpailukyky on pitkälti riippuvainen halvasta energiasta, joten päästöjen vähentämisestä aiheutuvien kustannusten jakaminen on Suomessa hankalaa ilman, että energiantensiivisen teollisuuden kilpailukyky huononee. Tällöin päästöjen rajoittamisesta seuraisi myös suuria kansantaloudellisia kustannuksia suorien kustannusten lisäksi. Tämä voitaisiin mahdollisesti estää kohdistamalla rajoituskustannukset tärkeimmissä teollisuusmaissa samalla tavoin. Suorien rajoituskustannusten lisäksi päästöjen rajoittamisesta aiheutuu luonnollisesti myös välillisiä kustannuksia, jotka voivat olla varsin merkittäviä.

Tehtyjen laskelmien perusteella kustannustehokkaimmat kasvihuonekaasupäästöjen rajoitusmenetelmät energiasektorilla ovat hakkuutähteiden ja maakaasun energiakäytön lisääminen sekä säästötoimenpiteet teollisuudessa ja rakennusten lämmityksessä. Tarkasteluissa ydinvoimakapasiteetti rajattiin nykyiseen määränsä tehonkorotukset huomioiden. Muutokset energiasektorilla ovat luonnollisesti suuria, koska energian kulutus kasvaa skenaariossa koko ajan. Tässä mielessä energian säästötoimenpiteiden vaikutus päästöjä rajoitettaessa on merkittävä. Mallissa kuvattujen säästötoimenpiteiden kustannukset on arvioitu kohtuullisen korkean taloudellisen tuottovaatimuksen mukaan, joten niiden käyttöönotolla voidaan päästä edullisiin päästövähennyksiin. Todellisuudessa säästöohjelmat eivät ole kovinkaan helposti ja nopeasti toteutettavissa. Niiden kohdistaminen useille eri loppukulutussektoreille yhtäaikaisesti vaatii jonkin yleisen pakottavan tekijän, esimerkiksi energiaveron. Myös päätöksenteon ja asennemuutoksen hitauden takia säästötoimenpiteiden laajamittainen käyttöönotto voi olla hankalaa, vaikka ne olisivatkin taloudellisia keinoja.

Maakaasun käytön lisääntyminen aiheuttaa luonnollisesti muutoksia energian tuotantorakenteeseen. Erillisen sähköntuotannon ja kaukolämpövoiman tuotannon alueilla merkittävin muutos on maakaasukombivoimaloiden nopea yleistyminen. Rajoitusskenaariossa maakaasukombeilla katettaisiin yli 20 % koko sähkön hankinnasta vuonna 2010. Päästöjä vähennettäessä myös kiinteiden poltto-

aineiden (hiili, turve, puu) kaasutus (IGCC) yleistyy vuoden 2010 jälkeen teollisuuden vastapainevoiman ja kaukolämpövoiman tuotannossa.

Jätehuollon piirissä taloudellisimmiksi rajoituskeinoiksi osoittautuivat ns. palavan jätejakeen poltto muun polttoaineen seassa sekä kaatopaikkakaasun talteenotto ja hyödyntäminen energiana. Teollisuudessa typpihapon tuotannosta aiheutuvien N₂O-päästöjen katalyyttinen konvertointi osoittautui erittäin edulliseksi vähennyskeinoksi, vaikka kirjallisuudessa (de Jager ym. 1996) olleesta kustannusten vaihteluvälistä valittiin yläraja. Tätä tekniikkaa ei kuitenkaan ole vielä kaupallisessa käytössä, mutta lähitulevaisuudessa se lienee yksi mahdollisuus päästöjen vähentämiseen.

Julkaisuluettelo

Seuraavassa luetellaan vuonna 1998 valmistuneet/valmistuvat, projektiin liittyvät julkaisut.

Lehtilä, A. & Tuhkanen, S. 1998. Cost-effective measures for the greenhouse gas abatement: The case of Finland. Espoo: Technical Research Centre of Finland. (VTT Publications.) Julkaistaan vuoden 1998 lopussa.

Tuhkanen, S., Lehtilä, A. & Savolainen, I. 1998. The role of CH₄ and N₂O emission reductions in the cost-effective control of the greenhouse gas emissions from Finland. Toimitettu julkaistavaksi kesäkuussa 1998: Mitigation and adaptation strategies of global change.

Lehtilä, A., Tuhkanen, S. & Savolainen, I. 1998. Cost-effective reduction of CO₂, CH₄ and N₂O emissions in Finland. In: Proceedings of the 4th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Interlaken, 30 August - 2 September 1998. Julkaistaan vuoden 1998 lopussa.

Opinnäytteet

Tuhkanen, S. 1998. Suomen kasvihuonekaasupäästöjen taloudellinen rajoittaminen - CO₂:n, CH₄:n ja N₂O:n mallipohjainen tarkastelu. Diplomityö. Espoo: Teknillinen korkeakoulu. Teknillisen fysiikan ja matematiikan osasto.

Lähteet

Grönfors, K. 1997. Greenhouse gas inventory: Finland 1995. Helsinki: Tilastokeskus.

IPCC. 1996. Climate Change 1995: The science of climate change – Contribution of Working Group I to the Second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press. 584 s. ISBN 0-521-56346-0

IPCC. 1997. Greenhouse gas inventory: Reference manual - Revised 1996 IPCC guidelines for national greenhouse gas inventories. Vol. 3. Bracknell. The Intergovernmental Panel on Climate Change.

Jager, D. de, Blok, K. & Brummelen, M. van. 1996. Cost-effectiveness of emission-reducing measures in the Netherlands. Utrecht: Ecofys. 77 s. + liitt. (Report M704.)

Jager, D. de, Hendriks, C.A., Heijnes, H.A.M. & Blok, K. 1998. Emission reduction potential and costs for non-CO₂ greenhouse gases in the EU-15. Julkaisussa: Proc. the 4th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Interlaken, 30 August - 2 September 1998. Julkaistaan vuoden 1998 lopussa.

Kauppa- ja teollisuusministeriö. 1997. Energiatalous 2025 – Skenaariotarkaste-
luja. Helsinki: Kauppa- ja teollisuusministeriö. 95 s.

Lehtilä, A. & Pirilä, P. 1993. Suomen energiaperäisten hiilidioksidipäästöjen vähentäminen ja verot sen ohjauksena. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 102 s. (VTT Julkaisuja 785.) ISBN 951-38-4133-2

Lehtilä, A. & Pirilä, P. 1996. Reducing energy related emissions – Using an energy systems optimization model to support policy planning in Finland. Energy Policy. Vol. 24, no. 9, s. 805 - 819.

Lueth, O., Jattke, A., Schoettle, H., Wietschel, M. and Rentz, O.: 1997, Emission reduction strategies for Central and Eastern Europe. *Energy Policy*, vol. 25, no. 3, s. 305 - 312.

Russ, P., Haasis, H.-D. & Rentz, O. 1991. Elaboration of strategies to reduce CO₂ emissions in the European Community by using a linear optimization approach. Karlsruhe: Institute for Industrial Production, University of Karlsruhe. 129 s. (Research Report IIP 1991/004-1.)

Tilastokeskus. 1997. *Energiatilastot 1996*. Helsinki: Tilastokeskus. 130 s. (Energia 1997:1.) ISBN 951-727-398-3.

130T Halukkuus maksaa puhtaammasta ilmanlaadusta

Mukana olevat yritykset ja organisaatiot

Energia-Ekono Oy, Helsingin Energia, Ilmatieteen Laitos, Maa ja Vesi Oy, Ti-elaitos, Ympäristöministeriö

Yhteystiedot

Energia-Ekono Oy
PL 93 (Tekniikantie 4 D), 02151 Espoo
Puh. (09) 46911, faksi (09) 469 1275

Vastuunalainen johtaja/tutkijat

Vastuunalainen johtaja: Tomas Otterström, Energia-Ekono
Muut tutkijat: Lea Gynther & Petri Vesa, Energia-Ekono

Projektin kesto

1.6.1996 – 31.3.1998

Projektin kustannukset ja rahoitus

Kokonaiskustannukset: 683 000 mk
Rahoitus: Tekes 410 000 mk, ympäristöministeriö 70 000 mk, yritykset 203 000 mk.

Tiivistelmä

Helsingissä tehtiin vuonna 1997 tutkimus halukkuudesta maksaa puhtaammasta ilmanlaadusta. Tutkimus toteutettiin contingent valuation -menetelmään (CV) perustuvana kyselytutkimuksena kahden tuhannen helsinkiläisen keskuudessa. CV-menetelmää käytetään yhä yleisemmin erilaisten ympäristövaikutusten taloudellisen arvon selvittämiseen. Tällä menetelmällä on tehty jo pitkälti yli kaksi tuhatta tutkimusta ja mm. kehityspankit (Aasian kehityspankki ja Maailmanpankki) ovat omaksumassa sen käyttöönsä hankearvioinnissa.

Tavoitteena oli selvittää, kuinka paljon asukkaat olisivat valmiita maksamaan pystyäkseen välttämään eräitä ilmansaasteiden aiheuttamia terveysvaikutuksia. Lisäksi pyrittiin selvittämään, mistä taustatekijöistä maksuhalukkuus riippuu ja kuinka saadut arvot suhtautuvat vastaaviin ulkomaisiin tutkimustuloksiin. Tutkimus on ensimmäinen ilmansaasteiden terveysvaikutusten arvoa mittaava perusteellinen CV-tutkimus Suomessa.

Kyselyn vastausprosentti oli noin 37 %, joka on pieni, mutta tyypillinen vastausprosentti kirjekyselynä toteutetuille contingent valuation -tutkimuksissa. Tutkimuksessa kuvailtiin kahdeksan erilaista oiretta tai sairautta, joita mm. ilmansaasteet lisäävät. Vastaajilta kysyttiin maksuhalukkuutta välttää erityisesti näiden vaivojen aiheuttamaa kipua ja särkyä sekä menetetyn vapaa-ajan arvoa eli sairauksien yksikköarvon subjektiivista komponenttia. Lisäksi yksikköarvoon laskettiin mukaan sairaanhoitokustannukset sekä menetetyn työajan arvo. Tulokset on koottu taulukkoon 1, jossa on myös vertailutietona EU:n JOULE-ohjelman ExternE-projektissa suositellut, maksuhalukkuuksiin perustuvat yksikköarvot. Osa tuloksista on hyvin lähellä ExternE-projektissa suositeltuja yksikköarvoja kahden viimeisen poiketessa niistä merkittävästi. Erot johtuvat todennäköisesti erilaisista sosiaaliturvajärjestelmistä ja kulttuurisista tekijöistä.

Näitä yksikköarvoja ja muiden vaikutusten kohdalla markkinahintoja sovellettiin kahteen tapaustarkasteluun. Toinen tarkastelukohde oli Helsingin Energian Hanasaari B-voimalaitoksen rikinpoistolaitoksen käyttöönotto. Toinen kohde oli teoreettinen tarkastelu, jossa Helsingin kaupungin liikennelaitoksen koko nykyinen citydieselä polttoaineenaan käyttävä linja-autokalusto vaihdettaisiin maa-kaasubusseihin. Tapaustarkasteluissa sovellettiin ExternE:ssä kehitettyä vaikutus-

Taulukko 1. CV-tutkimuksen tuloksena saadut yksikköarvot (1996 hintatasolla), hoitokustannusten ja tuottavuuden menetyksen osuus yksikköarvoista (%), virherajat sekä ExternE-projektissa sovelletut arvot (muunnettu vuoden 1995 hintatasolta vuoteen 1996 kuluttajahintaindeksillä).

Terveysvaikutus	Yksikkö- arvo mk	Hoitokustannukset ja tuottavuuden menetys % yksikköarvosta	Virherajat $\sigma_g \gg 1,4 - 1,6$ mk	ExternE- arvot mk
Oireilupäivä	96	35	43 - 216	43
Astmaoirepäivä	136	17	53 - 348	210
Rajoittuneen toimintakyvyn päivä	561	63	212 - 1 071	426
Päivystysvastaanottoikänti	1 253	80	596 - 2 289	1 265
Sairaalassaolo	10 494	85	5 137 - 19 735	45 656
Lapsen yskäpäivä	210	19	82 - 538	40
¹ Sisältää hoidon ja tuottavuuden menetyksen kustannukset sekä vapaa-ajan menetyksen ja kivun ja säryn arvon.				

polkumenetelmää (impact pathway method). Menetelmä koostuu neljästä vaiheesta: päästömuutosten selvittäminen, pitoisuusmuutosten arviointi, ympäristövaikutusten arviointi altistus-vaikutusfunktioin (terveys-, materiaali- ja luontovaikutukset sekä ilmastonmuutos) ja taloudellinen arvottaminen CV-menetelmällä muodostetuina yksikköarvoina ja markkinahinnoin.

Hanasaari-B-voimalaitoksen rikinpoistolaitoksen käyttöönotto pienensi rikki- ja hiukkaspäästöjä 20 - 30-osaan savukaasujen ohivirtaustilanteeseen verrattuna. Vaikutus Helsingin ilmanlaatuun kokonaisuudessa jäi melko vähäiseksi pitoisuuksien melko matalan lähtötason takia. Typpipäästöihin ja siten myös otsoninmuodostukseen sekä hiilidioksidipäästöihin rikinpoistolaitoksen käyttöönotolla ei ole vaikutusta.

HKL:n linja-autoliikenteen osuus Helsingin typen oksidien pitoisuuksien alueellisista vuosikeskiarvoista on 10 - 30 % ja hiukkasten 20 - 40 %. Jos tämä linja-autoliikenne käyttäisi citydieselien sijasta maakaasua ei rikkidioksidipitoisuuksissa tapahtuisi muutosta, sillä jo citydieselien rikkipäästöt ovat merkityksettömät. Sen sijaan leviämismallien antamien tulosten mukaan typen oksidien alueellisten

pitoisuuksien vuosikeskiarvot laskisivat alueesta riippuen 5 - 12 %. Myös hengittävien hiukkasten (PM₁₀) ja pienhiukkasten (PM_{2,5}) pitoisuuksien alueellisten vuosikeskiarvojen odotettavissa oleva laskun pääteltiin olevan samaa suuruusluokkaa.

Hanasaari B -voimalaitoksen rikinpoistolaitoksen käyttöönotto vähensi merkittävästi voimalaitoksen aiheuttamia terveysvaikutuksia Helsingin, Espoon, Vantaan ja Kauniaisten väestössä. CV-tutkimuksen yksikköarvoja soveltaen sairastuvuuden vähenemäksi saatiin noin 1,5 milj. mk vuodessa pääasiassa alentuneiden hiukkaspitoisuuksien vuoksi. Kuolleisuusriskin laskun hyödyksi arvioitiin ExternE-projektissa esitetyin yksikköarvoin noin 9,8 milj. mk vuodessa. Lisäksi arvioitiin muutos muiden ympäristövaikutusten kustannusten määrissä. Materiaalien korroosion, ympäristön likaantumisen ja metsien happamoitumisen vähenemisen taloudelliseksi hyödyksi saatiin noin 1,7 milj. mk vuodessa. Päästöjen vähenemästä johtuvat hyödyt arvioitiin siis yhteensä noin 13 milj. markaksi vuodessa. Rikinpoistolaitoksen tarvitseman omakäyttösähkön tuottamisessa syntyy päästöjä, joiden yhteenlasketuksi haitaksi arvioitiin noin 1 milj. mk. Täten rikinpoistolaitoksen ympäristöhyötyjen nettoarvo arvioitiin noin 12 milj. markaksi vuosittain. Samaan aikaan rikinpoistolaitoksen käyttö- ja kunnossapitokustannukset olivat 11 milj. mk ja investoinnin poistot 16,5 milj. mk vuodessa.

HKL:n bussiliikenteen polttoainemuutoksen vaikutus olisi vielä rikinpoistolaitoksen vaikutustakin merkittävämpi; lähinnä hiukkasten aiheuttaman sairastuvuusriskin vähenemän taloudelliseksi arvoksi Helsingissä saatiin noin 5 milj. mk vuodessa. Kuolleisuusriskin laskun hyödyksi arvioitiin ExternE-projektissa esitetyin yksikköarvoin noin 28 milj. mk vuodessa. Lisäksi arvioitiin muutos muiden ympäristövaikutusten kustannusten määrissä. Ympäristön likaantumisen, metsävaurioiden, satovaurioiden ja ilmaston lämpenemisen vähenemisen taloudelliseksi hyödyksi saatiin noin 0,6 milj. mk vuodessa. Täten polttoainemuutoksen ympäristöhyödyt arvioitiin yhteensä noin 33 miljoonaksi markaksi vuosittain. Polttoainemuutoksen aiheuttamien typen oksidien päästöjen terveysvaikutukset eivät sisälly edellä oleviin arvioihin, koska niiden arvioimiseksi ei ole luotettavia altistus-vaikutusfunktioita. Nitraatti- ja otsonipitoisuuksien muutosten terveysvaikutuksia ei pystytty arvioimaan riittävän luotettavien pitoisuusarvioiden puuttuessa. Polttoainemuutoksen vaatimien investointien pääomakustannukset olisivat 5 - 15 %:n laskentakorolla laskettuna 13 - 22 milj. mk vuodessa polttoainekustannusten noustessa noin 2 milj. mk vuodessa.

Tapaustarkasteluihin sisältyy erilaisista syistä johtuvaa epävarmuutta. Epävarmuutta sisältyy sekä niihin haittoihin, joita on arvioitu, että niihin, joista haitta-arviota ei ole voitu esittää. Terveysvaikutukset dominoivat tuloksia ja näissä haitta-arvioissa merkittävimmät epävarmuudet syntyvät altistus-vaikutus-funktioista ja käytetyistä maksuhalukkuuteen perustuvista yksikköarvoista. Näistä kahdesta epävarmuustekijästä suurempi epävarmuus sisältyy altistus-vaikutusfunktioihin. Myös pitoisuusarvioihin sisältyy epävarmuutta, sillä vain typen oksidien ja rikkidioksidin pitoisuudet on voitu mallintaa ja hiukkas-pitoisuudet on päätelty typen oksidien leviämiseen perustuen.

Molemmissa tapaustarkasteluissa huomioon on otettu vain paikallisten terveysvaikutusten ympäristöhyödyt ja luontovaikutusten vähenemisestä Suomessa aiheutuvat ympäristöhyödyt. Osa päästöistä - varsinkin energiantuotannosta - kulkeutuu maan rajojen ulkopuolelle ja näiden haittojen väheneminen pitäisi lisätä hyötyjä. Näitä hyötyjä ei kuitenkaan ole arvioitu merkittävistä epävarmuustekijöistä johtuen. Samoin terveysvaikutukset on arvioitu vain pääkaupunkiseudun alueella, sillä pitoisuuslaskelmat oli projektin puitteissa mahdollista tehdä vain tälle alueelle.

Arvottamismenetelmien metodologiseen arviointiin ei ole luotu yksikäsitteistä kriteeristöä. Yleisten kriteerien puuttuessa contingent valuation -menetelmän arvioinnissa on käytetty tässä työssä neljää teknisen ja käytännön soveltuvuuden kriteeriä. Menetelmien teknistä soveltuvuutta voidaan mitata niiden 1) teoreettisten perusteiden pätevyydellä ja luotettavuudella sekä 2) kattavuudella. Käytännön soveltuvuuden mittareita ovat 3) soveltuvuus erilaisiin kohteisiin ja 4) menetelmän toteuttamisen helppous. Pätevyydellä eli validiteetilla tarkoitetaan, mittaako menetelmä sitä mitä sen on tarkoituskin mitata. Luotettavuudella eli reliabiliteetilla mitataan, kuinka luotettavasti menetelmä antaa oikean tuloksen toistetuissa mittauksissa. Kattavuus viittaa niihin kustannustekijöihin, jotka menetelmä ottaa huomioon. Se paranee, jos muut kuin käyttöarvot (non-use values, esim. olemassaoloarvot) ja kuluttajien ylijäämä voidaan lisätä muihin arvioihin käyttäjien hyödyistä. Menetelmän soveltuvuutta mitataan niiden erilaisten ympäristöhyödykkeiden määrällä, joiden arvoa menetelmällä voidaan arvioida. Toteuttamisen helppouden mittarina on menetelmän vaatimat resurssit.

CV-menetelmän tavoitteena on kohteen (esim. ilmanlaadun) kokonaisarvon määrittäminen. Menetelmän teoreettinen perusta - asian kysyminen suoraan - on

hyvä. Keskeinen ongelma on kuitenkin keinotekoisien valintatilanteen ja todellisen käyttäytymisen välinen ero. Menetelmän luotettavuus on käytännössä todettu hyväksi. CV-tutkimus soveltuu lukuisten erilaisten hyödykkeiden arvon määrittämiseen. CV-menetelmä on myös ainoa menetelmä, joka soveltuu eräiden vaikutusten arvon määrittämiseen. Tällaisia ovat mm. vauriot kulttuurihistoriallisesti arvokkaissa kohteissa ja luonnon virkistysarvo. CV-tutkimuksen etuna useimpiin muihin menetelmiin on se, että sen toteuttamiseksi tarvitaan vähän lähtötietoja ja menetelmä tuottaa itse oman tutkimusaineistonsa. Toisaalta kyselyn laatiminen vaatii erityistä asiantuntemusta ja esitestausta, joten toteuttaminen on usein kallista. Edellä mainituista syistä contingent valuation -menetelmä soveltuu hyvin useimpien ilmansaasteiden vaikutusten taloudelliseen arvottamiseen. Koska ilmansaasteilla on vaikutuksia, joille on olemassa markkinahinnat (esimerkiksi puiden kantohinnat) sekä niitä, joille ei ole (esimerkiksi metsien virkistysarvo), mahdollistaa menetelmä näiden yhteismitallistamisen. Ilman laadun ympäristövaikutukset ovat riittävän konkreettisia ja ymmärrettäviä ympäristöhyödykkeitä, jotta niiden arvoa on mahdollista tiedustella kyselytekniikalla. Lisäksi menetelmä mahdollistaa testauksen virheiden varalta. CV-menetelmän soveltamisesta löytyy yli kaksi tuhatta kansainvälistä esimerkkiä ja myös Suomessa menetelmää on käytetty muiden kuin ilmansaasteiden vaikutusten arvottamisessa (esimerkiksi vesistövaikutukset). Tämä tutkimus vahvisti menetelmän käyttökelpoisuutta Suomessa ja ilmansaasteiden vaikutusten arvottamisessa.

Soveltuvuus on parhaimmillaan, kun kysymyksenasettelulla pyritään erilaisten vaikutusten yksikköarvojen muodostamiseen ja tuloksia sovelletaan yhdessä muiden menetelmien, esimerkiksi altistus-vaikutus -funktioiden kanssa (ns. vaikutuspolku- eli impact pathway -menetelmä). CV-tutkimuksen tulosten luotettavuus riippuu erityisesti toteutustavasta, kysymysten ymmärrettävyydestä, virhelähteiden huomioimisesta ja testauksesta. CV-tutkimusten laadun varmistamiseksi on kehitetty kansainvälisiä ohjeita (mm. Arrow-Solow-paneeli). Käytännössä toiminnassaan CV-tutkimusta ja jo tehtyjen tutkimusten tuloksia ovat käyttäneet hankearvioinnissa mm. kehityspankit (Aasian kehityspankki), energiantuottajat (Ontario Hydro) ja liikenneviranomaiset (Ruotsin tielaitos). CV-menetelmän laajan sovellusalueen, myönteisten käyttökokemusten ja ohjeistuksen tuoman tulosten luotettavuuden paranemisen ansiosta menetelmän käyttö yleistyy jatkossa.

Julkaisut

Gynther, L., Otterström, T. & Vesa, P. 1998. Halukkuus maksaa puhtaammasta ilmanlaadusta. Projektin loppuraportti. Espoo: Energia-Ekono Oy.

Gynther, L., Hämekoski, K. & Otterström T. 1998. Willingness to pay for cleaner air. Ilmansuojelulehti (julkaistaan 1998).

137T Tulevaisuuden kaupunkivoimala - esiselvitys

Mukana olevat yritykset ja organisaatiot

Espoon Sähkö Oy, Foster Wheeler Energia Oy, Helsingin Energia, Vantaan Energia Oy ja VTT

Yhteystiedot

VTT Kemiantekniikka, Ympäristötekniikka
PL 1403 (Betonimiehenkuja 5), 02044 VTT, Espoo
Puh. (09) 4561, faksi (09) 456 7022

Vastuunalainen johtaja/tutkijat

Vastuunalainen johtaja: Esa Mäkelä, VTT Kemiantekniikka,
Ympäristötekniikka
Tutkijat: Ulla-Maija Mroueh, Torsti Loikkanen ja Helena Mälkki, VTT
Kemiantekniikka, Ympäristötekniikka

Projektin kesto

1.3.1997 – 31.5.1998

Kustannukset ja rahoitus

Kokonaiskustannukset: 267 000 mk
Rahoitus: Tekes 120 000 mk, yritykset 147 000 mk

Projektin kuvaus

Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää jatkotutkimuksia varten, miten lähitulevaisuuden kaupunkivoimalan ympäristövaikutuksia voidaan tarkastella systemaattisesti osana laitoksen suunnittelua ja toiminnan ohjausta. Tätä varten selvitettiin kaupunkivoimaloille asetettavia ympäristö- ja toimintaympäristövaatimuksia ja niiden kehitystä lähitulevaisuudessa sekä mahdollisia kiinteiden polttoaineiden ja maakaasun käyttöön perustuvia teknisiä ratkaisuja ja niiden ympäristöhaittojen vähentämismahdollisuuksia. Lisäksi arvioitiin ympäristövaikutusten hallintaan liittyviä kehitystarpeita.

Sähkön ja lämmön yhteistuotantoon soveltuvia, kaupunkialueelle sijoitettavissa olevia laitostyyppäjä vertailtiin alustavasti tutkimuksessa tärkeimmiksi arvioitujen ympäristökriteerien ja niihin vaikuttavien teknisten ominaisuuksien perusteella. Tärkeitä kriteereitä ovat teknisen ja taloudellisen toimivuuden lisäksi soveltuvuus sähkön ja lämmön yhteistuotantojärjestelmän osaksi, korkea hyötysuhde, kasviuonekaasupäästöt, ympäristöhaittojen minimointi, sivutuotteiden hyötykäyttömahdollisuudet, riskittömyys ja tilantarve. Laitosratkaisun valinta on kuitenkin aina optimointikysymys, johon vaikuttavat voimakkaasti paikalliset tekijät. Ympäristöhaittojen teknisen hallinnan menetelmien lisäksi olisi tärkeää kehittää arviointimenetelmiä, joissa pystytään yhdistämään ympäristötavoitteet laitokselle asetettaviin teknisiin taloudellisiin ja toiminnallisiin tavoitteisiin.

1. Johdanto

Väestön ja taloudellisten toimintojen keskittyessä suurkaupunkialueille energiantarve näillä alueilla kasvaa edelleen. Koska lisäksi yhdistetty sähkön- ja lämmöntuotanto kuuluu Suomessa energian tuotannon ympäristöhyväksyttävyyden ja kilpailukyvyn perusedellytyksiin, kaupunkialueelle sijoitetut voimalat ovat olennainen osa voimalarakentamista myös tulevaisuudessa.

Sijointus kaupunkialueelle edellyttää, että laitokset ovat mahdollisimman pitkälle ympäröivän yhteisön hyväksyttävissä. Suunnittelussa ei kuitenkaan voida unohtaa taloudellisia ja teknisiä näkökohtia, vaan ympäristönäkökohdat on entistä enemmän pyrittävä liittämään osaksi muuta suunnittelua. Ympäristövaatimusten, teknologian, taloudellisen optimoinnin ja yhteiskunnallisen hyväksyttävyyden

vyiden vuorovaikutusten ymmärtäminen asettaa energiantuotannon ympäristötutkimukselle uusia vaatimuksia.

2. Tavoite

Tutkimus on esiselvitys, jonka ensisijaisena tavoitteena on ollut arvioida, mitä lähitulevaisuuden kaupunkivoimalaratkaisujen kehittäminen, niiden ympäristötavoitteiden arviointi ja ympäristötavoitteiden saumaton liittäminen muuhun suunnitteluun ja laitosten toiminnan ohjaukseen vaatii ympäristötutkimukselta. Tätä varten selvitettiin ympäristön ja toimintaympäristön kaupunkivoimaloille asettamia vaatimuksia ja niiden kehitystä lähitulevaisuudessa. Lisäksi arvioitiin käytettävissä olevia teknisiä ratkaisuja ja kehitystarpeita ympäristöhaittojen vähentämiseksi.

Tutkimuksessa keskityttiin suurten kaupunkien alueelle sijoitettavissa oleviin, sähkön ja lämmön yhteistuotantoon soveltuviin, alueen energiantuotantjärjestelmää täydentäviin laitostyyppeihin. Lisäksi edellytettiin, että vaihtoehdot ovat realistisesti käyttöön otettavissa jo lähitulevaisuudessa. Polttoainevaihtoehtoina tarkasteltiin hiilen ja maakaasun käyttöä sekä jätteiden tai puupohjaisen polttoaineen polttoa yhdessä hiilen tai maakaasun kanssa. Hajautetut pienvoimalaratkaisut ja vielä kehitteillä olevat vaihtoehtoiset energiamuodot ja -järjestelmät jäivät selvityksen ulkopuolelle.

3. Kestävälle kaupunkivoimalaratkaisulle asetettavat vaatimukset

Tekninen toimivuus ja taloudellinen kannattavuus ovat aina voimalavalinnan olennaisia kriteereitä. Jo nykyisin ja tulevaisuudessa todennäköisesti yhä enenevässä määrin teknis-taloudelliseen toimivuuteen on pystyttävä yhdistämään ympäristöhaittojen minimointi ja laitoksen yhteiskunnallinen hyväksyttävyys. Kiristyvä kilpailu ja nopeasti muuttuva toimintaympäristö edellyttävät tuotantolaitoksilta myös entistä suurempaa joustavuutta, kuten mahdollisuutta polttoaineiden vaihtoihin ja laitoksen muuntamiseen teknisen kehityksen ja kiristyvien tai muuttuvien ympäristövaatimusten mukaisesti.

Yhteiskunnan ohjauksen tärkeimmät energiantuotantoon liittyvät lähitulevaisuuden tavoitteet ovat

- kasvihuonekaasupäästöjen (energiantuotannossa hiilidioksidi, typpioksiduuli ja metaani) vähentäminen
- siirtyminen yhdenmukaiseen ympäristölupamenettelyyn, jonka seurauksena kokonaisvaikutusten arvioinnin ja vähentämisen merkitys kasvaa
- typen ja rikin oksidien päästöjen vähentäminen jatkuu edelleen, mutta vähennystoimet toteutetaan jatkossa todennäköisimmin yhdenmukaisena muiden happamoitumiseen, rehevöitymiseen ja alailmakehän otsonia muodostumiseen vaikuttavien päästöjen (SO₂, VOC, NH₃) vähentämiseen
- jätteiden hyödynnettävyyden parantaminen ja läjitysalueille sijoitettavien jätemäärien vähentäminen
- ympäristökustannusten siirtäminen hintoihin, minkä toteutuminen pyritään varmistamaan taloudellisia ohjauskeinoja, kuten verotusta, käyttäen
- ympäristökuormitusten markkinointijärjestelmän soveltuvuuden selvittäminen.

Kaupunkiympäristö asettaa rajoituksia laitoksen sijoituspaikan valinnalle, polttoaineiden kuljetukselle ja varastonnille sekä usein myös laituskoolle. Mahdolliset sijoituskohteet on määritelty jo kaavoitusvaiheessa. Laitos olisi sijoitettava lämpökuorman nähden järkevästi ja ensi sijassa olisi pystyttävä käyttämään olemassa olevaa sähkö- ja kaukolämpöverkkoa sekä rakennettuja kuljetusyhteyksiä ja varastoalueita.

Asukkaiden hyväksyntä edellyttää lähiympäristölle haitalliseksi koettujen ympäristökuormitusten, kuten pöly-, haju- ja meluhaittojen, minimoimista, mahdollisimman riskitöntä laitosta, kuljetusten aiheuttamien haittojen ja onnettomuusrisikien minimoimista sekä laitoksen sopeutumista maisemakuvaan. Ympäristötietoisuuden kasvaessa kiinnitetään huomiota myös asioihin, jotka eivät välittömästi näy lähiympäristön laadussa, kuten uusiutuvien energiamuotojen käyttöön, lisäenergian tuotannon tarpeellisuuteen ja energiantuotannon kokonaisvaikutuksiin.

Koska laitossuunnittelu ja laitoksen tuleva käyttö on useiden kymmenien vuosien prosessi, olisi pystyttävä arvioimaan myös tulevaa kehitystä sekä ympäris-

tövaatimusten ja arvojen muutoksia lähivuosikymmeninä. Tulevan kehityksen arviointi on hankalaa, koska kansainvälinen ja kansallinen energiapolitiikka, toimintaympäristö ja arvot ja asenteet ovat nykyisin jatkuvassa muutostilassa. Siksi mahdollisimman suuren joustavuuden säilyttäminen on tärkeää.

Raportissa käsiteltyjä tuotantovaihtoehtoja vertaillaan joidenkin ominaisuuksien osalta alustavasti taulukossa 1. Taulukon vaihtoehtojen lisäksi raportissa on mukana myös kaasutustekniikka. Tarkempi arviointi vaatii kustannustekijät, valintojen syy- ja seurausvaikutukset sekä kohdekohtaiset tavoitteet huomioon ottavaa selvitystä.

4. Kehitystarpeet

Koska kaupunkivoimaloiden tekniset ratkaisut ovat samantyyppisiä kuin voimaloissa yleensäkin, ovat tuotanto- ja ympäristönsuojelutekniikkaan ja ympäristön hallintaan liittyvät tutkimustarpeet monilta osin samoja kuin yleensä voimaloissa. Sijainti lähellä tiheää asutusta edellyttää kuitenkin ympäristötekniisesti edistyneitä, mutta mahdollisimman riskittömiä vaihtoehtoja. Myös laitosten ympäristön hallinnan tason on oltava korkea.

Päästöjen käsittelyssä painopiste on siirtymässä ilmaan joutuvien päästöjen rajoittamisesta syntyvien jätteiden hyödyntämismahdollisuuksien parantamiseen ja epäpuhtauksien poistojärjestelmän optimointiin siten, että lopputuloksena on hyödyntämiskelpoinen tuote tai tuotteita sekä mahdollisimman vähän loppusijoitettavia jätteitä. Tähän liittyy yhdistettyjen päästöjen käsittelytekniikoiden kehittäminen ja tekniikoiden toiminnan optimointi ottaen huomioon vaikutukset muihin päästöihin ja lopputuotteeseen.

Päätöksenteon tukena käytettävät ympäristönhallinnan menetelmät ovat vielä monilta osin kehitysvaiheessa ja niiden hallittu liittäminen osaksi yrityksen päätöksentekojärjestelmää on siksi hankalaa. Systemaattisten tekniset vaikutukset, kustannukset, tulevan kehityksen, alueelliset ja paikalliset vaikutukset huomioon ottavan arviointimethodiikan kehittäminen on kuitenkin tarpeen suunnittelun helpottamiseksi ja kehitystyön suuntaamiseksi oikeisiin kohteisiin. Myös tuleva lainsäädäntö edellyttää laitosten ja niiden ympäristövaikutusten tarkastelua kokonaisuutena.

Taulukko 1. Tuotantovaihtoehtojen teknisiä ominaisuuksia ja kehitysarvioita.

Ominaisuus	Pölypoltto, perinteinen	Pölypoltto, ylikriittinen höyryprosessi	Ilmanpaineinen kiertoleijupoltto	Paineistettu leijupoltto (Topping)	Maakaasukombi
Sähkön tuot. hyötysuhde, % (LHV)	38 - 42	43 - 47	38 - 42	40 - 43 (45 - 50 - 58 50)	
Hyötysuhde yhdistetyssä sähkö- ja lämmöntuotannossa, %	88 - 89 %	89 - 90 %	88 - 89 %	88 - 90 %	90 - 91 %
Rakennusaste (sähkön ja lämmön tuotantosuhde)	0,6	0,6 - 0,65	0,6	0,6 - 0,8	1,1 - 1,2
Minimi/maksimikoko	> 100 MW _{el}	> 100 MW _{el}	> 50 MW _{el}	> 100 MW _{el}	
Arvioitu kehitysvaihe 2010	Kaupallinen – poistuva	Kaupallinen	Kaupallinen	Kaupallinen	Kaupallinen
Vaatimukset polttoaineelle	Hiili Turve Biopolttoaine < 10 % Ei suuria laatuvariaatioita	Hiili Turve Biopolttoaine < 10 % Ei suuria laatuvariaatioita	Hiili, jäte, turve, biomassat, seospolttoaineet, myös heikkolaatuiset ja hankalat. Polttoainevaihdot mahdollisia, mikäli suunniteltuja	Hiili, jäte, turve, biomassat, seospolttoaineet, myös heikkolaatuiset ja hankalat. Polttoainevaihdot mahdollisia, mikäli suunniteltuja	Maakaasu (öljy varapolttoaine)
Tilantarve - laitos	1	1 - 1,1	0,8 - 0,9	0,5 - 0,7	< 1
Soveltuvuus vanhojen laitosten uusimiseen			Soveltuu, jos kattila uusittava	Hyvä, jos vain kattila uusittava	Kaasuturbiinin lisäys höyryvoimalaan
Päästöjen käsittely – kehitysnäkymät	Kangassuotimet Yhdistetyt poistotekniikat, rikinpoisto alkuainerikkinä tai rikkihappona, elohopean poisto, jätteistä tuotteita (tuhkat)		Sorbenttien käytön tehostaminen Jätteistä tuotteita	Keraamiset suotimet, sorbenttien käytön tehostaminen, jätteistä tuotteita	Polttoteknisen NO _x -poiston kehittyminen edelleen

Taulukko 1 jatkuu

<u>Päästöt ilmaan</u>					
<u>polttoainetehoa</u>					
<u>kohti</u>					
NO _x , ei katalyyttia	< 70 mg/MJ	< 70 mg/MJ	< 70 mg/MJ	< 70 mg/MJ	< 35 mg/MJ
katalyytti	< 60 mg/MJ	< 60 mg/MJ	20 - 40 mg/MJ	20 - 50 mg/MJ	< 20 mg/MJ
SO ₂	< 70 mg/MJ		50 mg/MJ (Ca:S 2 - 3) <50 mg/MJ (Ca:S>3, tuh- kan määrä suuri)	50mg/MJ(Ca:S 1,5 - 2) <30 mg/MJ (Ca:S >2 - 3, tuhkan määrä suuri)	
N ₂ O	<10 mg/MJ	<10 mg/MJ	20 – 70 mg/MJ	?	?
Hiukkaset	< 25 mg/MJ	< 25 mg/MJ	< 25 mg/MJ	<5mg/MJ	<1 mg/MJ
CO ₂ /sähkötehoa kohti (hiili/maakaasu)	220 - 245 g/MJ	200 - 216 g/MJ	220 - 245 g/MJ	215 - 235 g/MJ (185 - 210 MG/mj)	90 - 105 g/MJ
Jätteet: RP-jäte + tuhka – suhteellinen määrä	1	1	2 - 2,5	1,5 - 2 (PFBC)*** 1 - 1,5 (PCFB)	
Kemikaalien käyttö: Ca:S (90 % rikin- poisto) Katalyytti- tekniikat	1 - 1,5 NH ₃	1 - 1,5 NH ₃	2 - 3	1,5 - 2 (PFBC) 1 - 1,5 (PCFB)	
Riskit	Ammoniakin käyttö typen- poistossa			Paineistus	Kaasu- vuodot

138T Evaluation of a Delphi technique based expert judgement method for LCA valuation - DELPHI II

Mukana olevat organisaatiot ja yritykset

VTT Kemiantekniikka, Neste Oy, Landbank Environmental Research and Consulting

Yhteystiedot

VTT Kemiantekniikka, Teollisuuden ympäristötalouden tutkimusryhmä
PL 14031 (Tekniikantie 4B), 02044 VTT, Espoo
Puh. (09) 4561, faksi (09) 456 7043

Vastuunalainen johtaja/tutkijat

Vastuunalainen johtaja: Yrjö Virtanen, VTT Kemiantekniikka, Teollisuuden ympäristötalous
Tutkijat: Sirpa Hakala, VTT Kemiantekniikka, Bob Wilson, Landbank

Projektin kesto

1.1.1997 – 31.12.1998

Projektin kustannukset ja rahoitus

Kokonaiskustannukset: 375 000 mk

Rahoitus: Tekes 225 000 mk, teollisuus 30 000 mk, VTT 120 000 mk

1. Introduction

Because of the complexity and trade-offs between different points of the life cycles of the analysed systems it is practically impossible that a product could have consistently lower levels for all interventions than alternative products. When compared to another product a product always has higher levels for some interventions and lower levels for others. Therefore, a method measuring the environmental damage caused by each intervention is needed in order to make a choice between the products. However, there is no commonly agreed methodology for this particular purpose. A reason to the prevailing situation is that the proposed assessment methods include value judgements. There is no scientifically based method for reducing LCA results to a single overall score representing the environmental harm caused by a product. Another issue is that most of the methods presently proposed produce relative results which are very loosely if at all connected to the real ecology. Therefore they are less feasible for purposes, like assessing the sustainability of products, which require actual ecological arguments.

Values and subjectivity are typical of any ranking, weighting and aggregation across categories of the life cycle impacts because no natural scientific methods are available. In many cases it is also obvious that relevant natural scientific methods simply cannot be constructed because of the complexity of the interactions and internal structure of the technical and ecological systems. In most of the methods the valuation is implicitly or explicitly based on economic criteria. For various reasons, however, economically obtained criteria cannot correctly reflect ecological arguments. The very high number of interventions that product systems cause, alone makes it impossible to obtain relevant economic prices for them all. But, eventually, the fact that ecological services are considered free in today's economic thinking, denies the grounds for a meaningful price setting for any damages which reduce the capability of the nature to provide those services.

Because of the increasing concern to sustain the level of ecosystem services and the disability of economic methods to provide reliable information for decisions, there is a need for new, ecologically based valuation methods. One such approach is the expert judgement method, based on Delphi technique, which rejects the economic basis in favour of the judgements of a group of environmental experts. It is built on four main assumptions:

1. A group of experienced scientists with a good understanding of environmental problems are the most knowledgeable and capable members of society for judging the relative significance of a number of interventions.
2. The judgements of the experts involved in the process are based on purely environmental rather than economic grounds.
3. The expertise of the experts enables them to judge which interventions are more damaging to the environment and to human health, and which are less damaging.
4. On the basis of this expert knowledge, the experts can rate each intervention in a way which reflects its true environmental significance by comparison with other interventions.

These are considerable assumptions, which, in case they fail, substantially reduce the relevance of the obtained ratings. Another important factor, which obviously will affect the results, is the method for consulting a panel of scientific experts. In order to produce valid results, it is necessary that the consulting method enables the experts to understand the task correctly and to express their opinions honestly and free from all external pressures. Impacts of environmental interventions are so complex that judgements about their relative significance, in terms of the damage they do to the ecosystems, including human species, may be controversial. It is necessary, therefore, that the method of consulting the scientific experts does not expose them to public controversy or censure when making the judgements in valuation. It is also quite important that the experts understand what is the method and the procedure to assess the relative importance of the interventions and how they should record their judgements. And, finally, adequate background information on the scene of the interventions must be available for the experts.

Thus it is not self-evident that the expert judgement based environmental indexes for different interventions were essentially more correct and certain than any other indexes produced with other kinds of methods. To get a picture of the quality of these indexes it is necessary, therefore, to evaluate the method and its results at different points of the procedure. That was done in this study. The evaluation was based on an actual Delphi study made in 1995 - 1996 in Finland, Sweden and Norway. This study will be referred to as Delphi I study, or as case study.

The main questions addressed were the significance of the results and the operational quality of the Delphi-procedure. The results obtained by applying the expert method indexes were also compared with the results obtained with other valuation methods for the background life cycle inventory of the case study. Additional material includes feedback data from panellists of the case study, collected with a questionnaire, in which eight of the sixteen panellists answered, and interviews of the experts, who answered the questionnaire. Questionnaire data was analysed to identify major dimensions in the criteria for evaluating interventions and correlation of the final indexes of the Delphi I study with these dimensions. The method used to detect the dimensions was reciprocal averaging. The rest of the questionnaire material was used to document panellists' opinions and experiences of the Delphi process, familiarity with the environmental impacts of various interventions, and classification in typologies of cultural theory.

Quality of results and methodological aspects, such as effects of task instructions, selection of the index basis, as well as effects of the final standardisation were analysed statistically. Accordingly, effects of various postulates made on the conformity of the environmental harm conceptions of the experts, and influence of the moderators' decisions were assessed based on standard statistical indicators. The status of consensus and its development in the Delphi process were studied with help of *K*-entropy analysis.

Application of the Delphi method to LCA valuation is a new idea, and, consequently, the method is still very much under development, far from maturity. This should be taken into account when considering the results out of the evaluation of the case study, which was the third of the kind in Europe.

The study was carried out in the SIHTI-research programme. The research parties were VTT Chemical Technology, Neste Corporation and Landbank Environmental Research and Consulting. The Group of Industrial Environmental Economics of VTT Chemical Technology was responsible for the project with Landbank and Neste as sub-contractors.

2. Delphi technique

The Delphi technique was initially developed in America in the 1950s for the military defence administration to assess and develop cold war strategies. Typical of such problems is the subjectivity and scarcity of the available information and the high complexity. The technique inquires the views of experts, and seeks a consensus between them. This is done in an iterative manner. To minimise the potential bias of views and hang-ups of the process due to various peer pressures and in situ conflicts, the inquiries are normally carried out separately between each expert and the administrators of the project. Thus it is ensured that participants remain anonymous, and possible distortions caused by rank, dominant personalities or by experts simply expressing the views of the organisations they represent are minimised.

A Delphi study proceeds stepwise, as the flow diagram of the Delphi I study shown in Figure 1 indicates. First one or two expert panels are recruited. It has turned out that it is not necessary to have large numbers of experts in panels. Eight members is often sufficient to develop a consensus view. Next, each member is sent an initial questionnaire inquiring his or her opinions. Then, the completed questionnaires are returned to the monitoring team, who summarise the responses and circulate them back to the panel members, accompanied with a new reply form. In this first iteration, the panel members can compare their responses with those of their peer colleagues.

There are three basic situations a member can stand with his or her opinion about a problem. First, there may be a complete consensus on that problem, which this member naturally also shares. In that case it is not necessary for any member to treat the problem more, since new opinions cannot add the consensus. The second possibility is that there is general consensus, which the member does not share. In this case the member may choose either to move part or all of the way towards the majority opinion or to stick to the dissenting opinion. In the latter case the member is invited to state his/her case, and this statement is then circulated to the other panellists in the next round of the procedure.

The third option is that there is no general agreement on a problem. In the actual fact, this was perhaps the most frequent situation in the Delphi I study. It was not recognised as a separate case, however, because the goal was to achieve the

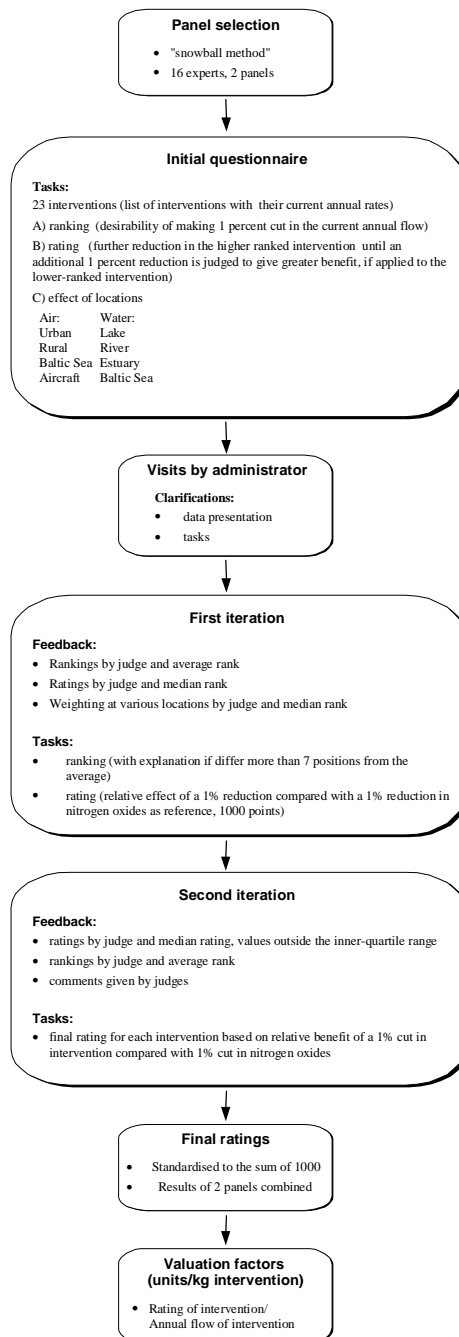


Figure 1. The main flow of the Delphi process in the Delphi I study.

consensus. Instead, this case was treated as the second case, considering the mean opinion as a (pseudo-) consensus. The iteration is repeated as long as the replied views converge. When there is no further progress towards the consensus the procedure is stopped. An interesting question is, how much this process of "opinion work-out" may affect the ratings of the interventions.

The basic equation, which determines the eventual harmfulness indexes of all interventions of the expert judgement method based on the Delphi technique, defines the relationship between the specific harmfulness of two subsequently ranked interventions as

$$\mathcal{H}_{i+1}^m = \frac{V_i}{r_{i,i+1}V_{i+1}} \mathcal{H}_i^m. \quad (1)$$

Here the rating factor ($r_{i,i+1}$) is the ratio between the environmental benefits for a 1% cut, which the judges are asked to estimate in the Delphi process. From this equation one can obtain a recursion for a series of specific harmfulness indices $\{\mathcal{H}_1^m, \mathcal{H}_2^m, \mathcal{H}_3^m, \dots\}$, so that

$$\mathcal{H}_{i+1}^m = \frac{V_i}{r_{i,i+1}V_{i+1}} \mathcal{H}_i^m, i=1,2,3,\dots \Leftrightarrow \mathcal{H}_i^m = \frac{V_1}{V_i} d_i \mathcal{H}_1^m, i=2,3,\dots \quad (2)$$

where

$$d_i = \frac{1}{\prod_{j=1}^{i-1} r_{j,j+1}}. \quad (3)$$

One might call d_i a 'size factor' on an implicit environmental harm scale, because from the latter part of (2) we get for the relative (to the first ranked) total harm of an intervention

$$\frac{\mathcal{H}_i^m V_i}{\mathcal{H}_1^m V_1} = \frac{\mathcal{H}_i^m}{\mathcal{H}_1^m} = d_i, i=2,3,\dots \quad (4)$$

3. Results of the evaluation

To use the recursion for building up an index statistics it is necessary to fix the series (2) at some point, common for all judges. Fixing can be done in a number of ways. There is no scientifically proved way though. Therefore, one must rely on some postulate, based on which the index system will be fixed assuming that the postulate is true. A fundamental assumption, underlying any such postulate, is, however, that environmental harm can be expressed as a single quantity. This is a rather strong assumption considering all the different angles from which the importance of the environment may be assessed, even if the overall aspect were limited to ecology as it was in the Delphi I study. Questions about the importance of the future and the present, dead and living nature, and humans and other species are just a few examples of the complexity of the problem.

In the Delphi I study, total nitrogen oxide was first selected as a basis, because it was found some consensus in its ranking. Eventually, however, the basis was changed from 'total of NO_x' to 'total of all interventions'. To find out effects of the base selection and functioning of the base postulates, indexes based on four postulates shown in Table 1 were computed and compared. The kind of conformity assumed between the judges' thinking is the separating factor between them. A comparison of the dispersion coefficients between the first three postulates on the first round is presented in Table 2.

Table 1. The key postulates for the four studied bases of the harmfulness indexes.

Base	Assignment	Key postulate
'first ranked'	Index of 1 st ranked = 1 000	Specific harmfulness (per unit of intervention) of the 1 st ranked intervention is the same at each judge.
'total of first ranked'	Total of 1 st ranked = 1 000	Total harm of the 1 st ranked intervention is the same at each judge.
'total of NO _x '	Total NO _x = 1 000	Total harm of NO _x is the same at each judge.
'total of all'	Total all interventions = 1 000	Aggregate total harm of all interventions is the same at each judge.

Dispersion reduces when shifting from the 'first rank' -base to the 'total of NO_x' base, except for a few interventions, such as carbon dioxide emission. An interesting finding in Table 2 is that the basis of the 'total of the first ranked' gives the smallest average dispersion on the first round, about 29% smaller than the 'total of NO_x' base. Thus, the first ranked intervention might have been an alternative to NO_x emissions as a reference for the iteration rounds. However, the final problem would still have been, how to bring obviously different conceptions of the judges about the environmental harm in a common scale. This problem would occur in all cases, and would require a transformation of harms of the different base interventions into a common scale, for instance, into a monetary one. Such an assessment would rather inevitably bring in other than ecological values, which were tried to be avoided in the Delphi I study.

Figure 2 gives an overview of the development of the dispersion coefficients in the 'total of NO_x' base. On the second round, the first iteration round, the average dispersion of the index values is reduced by about 40%. The converging tendency does not continue on the third round though. The average dispersion coefficient is practically the same on the third round as it is on the second round. For some interventions the consensus seems to be slightly increasing and for some others decreasing. The eventual uncertainty of the indexes is high, the 95% confidence interval ranging from zero (for NO_x emissions, because they are the base) to ± 8.5 times the average of the distribution. The conclusion is that the indexes based on the 'total of NO_x' postulate are less dispersed than those calculated, for instance, on the 'first ranked' postulate, but, nevertheless, they are very uncertain.

The final indices of the Delphi I study were computed on the 'total of all interventions' basis. Compared to the 'total of NO_x' base, the dispersion of many indexes was substantially reduced. For instance, over 40% reduction occurred at green house gas emissions, carbon monoxide, VOCs, sulphur dioxide emissions, water releases of oils and greases, and oil resource. It is impossible to estimate exactly, how much the convergence depended on the possibly more correct index basis and how much just on the mechanical effects of standardisation procedure. However, if we reduce the standardised final indexes so that the specific index of the nitrogen oxide emissions is the same in both bases we get a comparison shown in Figure 3. As can be observed the mutual weights of the inter-

Table 2. Comparison of the coefficients of dispersion (ratio of the standard deviation to the average) of the harmfulness indexes on the first round.

Intervention	1 st Rank specific	NO _x	D from 1 st Rank %	1 st Rank Total %	D from NO _x %
Ammonia (air)	3.91	3.40	-13.0	1.87	-45.0
Benzene (air)	3.74	2.03	-45.7	2.33	14.8
Carbon dioxide (air)	1.53	3.72	143.1	1.10	-70.4
Carbon monoxide (air)	2.62	3.57	36.3	2.06	-42.3
Heavy metals (air)	3.84	3.73	-2.9	1.94	-48.0
Methane (air)	2.37	3.97	67.5	1.81	-54.4
Nitrogen oxides (air)	2.13	0	-100.0	1.17	
Nitrous oxide (air)	3.39	2.11	-37.8	2.01	-4.7
Particulates (air)	3.88	1.77	-54.4	1.89	6.8
Pesticides (air)	3.95	2.54	-35.7	1.91	-24.8
PM 10 (air)	2.97	2.52	-15.2	1.56	-38.1
Sulphur dioxide (air)	2.48	1.73	-30.2	1.55	-10.4
VOCs (air)	3.60	3.45	-4.2	1.94	-43.8
BOD+COD (water)	3.93	2.62	-33.3	2.12	-19.1
Heavy metals (water)	3.93	1.82	-53.7	2.38	30.8
Nitrogen as N (water)	3.04	3.86	27.0	1.52	-60.6
Oils and greases (water)	3.96	1.72	-56.6	2.46	43.0
Phenols (water)	3.99	2.87	-28.1	2.51	-12.5
Phosphorus as P (water)	3.92	3.55	-9.4	2.41	-32.1
Suspended solids	3.99	3.33	-16.5	2.79	-16.2
Oil in ground (Resource)	2.43	4.00	64.6	1.58	-60.5
P in ground (Resource)	3.99	2.80	-29.8	2.81	0.4
Soil erosion (Resource)	3.87	3.95	2.1	2.40	-39.2
Average	3.37	2.83	-16.0	2.01	-29.1

ventions have changed dramatically. For example, indexes of oil in ground (resource), methane (air), carbon monoxide (air), carbon dioxide (air) and nitrous oxide (air) have been reduced by over 75%. Thus it can be concluded that the influence of the moderators' decision to change the index basis for the final results has been very significant. The index profile differs essentially from the one produced by the experts with nitrogen oxide emissions as reference. Had the judges really made the rating in the 'total of all' -base, and had they been sticking to their opinions, the resulting indexes should have had similar proportions as in the NO_x base.

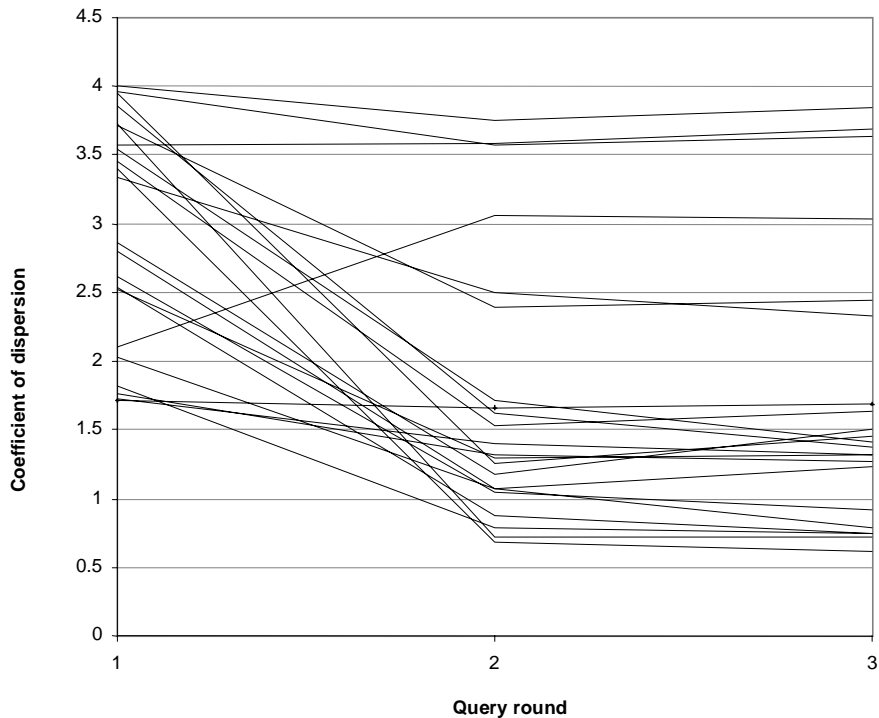


Figure 2. Development of the index dispersions in the Delphi process.

The development of the consensus of the judges was analysed by means of a K entropy analysis of the rankings in order to see, to which extent the Delphi method affects the consensus, or in other words, changes the opinions of the individual judges. Maximum K entropy corresponds to a complete disagreement among the judges about the rank of an intervention. Then, all rank groups are predicted equally probable for an intervention and the distribution of the judges' votes becomes maximally even. Minimum entropy follows from a complete agreement. In that case, all judges consider an intervention to belong to the same rank group, and K entropy becomes zero. K entropy does not necessarily reveal anything about the level of knowledge of the judges. It only measures the degree of agreement among them. For the analysis, five rank groups were used corresponding to ranks 1 to 5, 6 to 10, 11 to 15, 16 to 20 and 21 to 23.

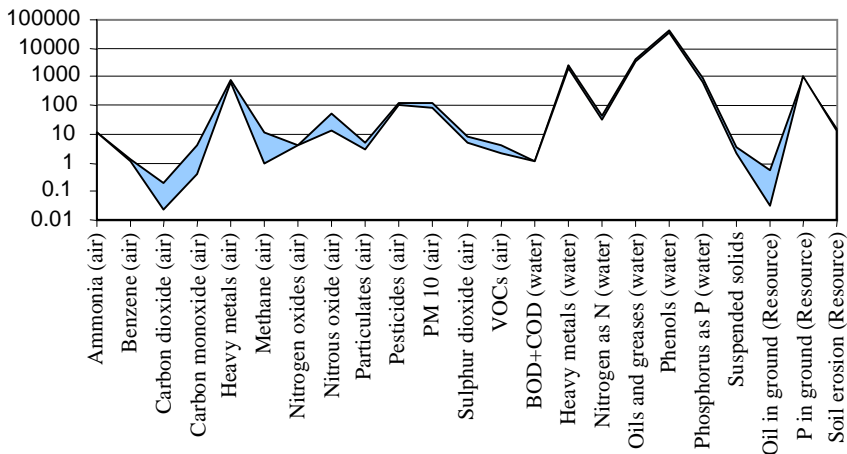


Figure 3. Differences (dark shade) between the indexes of the 'total of NO_x ' base (after third round) and the final indexes of the 'total of all interventions' base (final indexes in the Delphi I study, light shade). The latter have been reduced so that the index of the nitrogen oxide emissions is the same in both bases. Note the logarithmic scale.

Figure 4 shows a summary of the analysis in relative (to maximum) K entropies. It appears that the entropies have generally reduced between the first and the second round. From the second to third round the trend in K entropy is also reducing, but not so clearly as from the first to the second round. This suggests that the tolerance of opinion changes was already used up on the first iteration round and, thus, the second iteration could not essentially increase consensus, because the judges stuck to their previous opinions.

Figure 5 shows the relative entropy changes between the rounds in the order of the change between the first and the second round. The largest change in the first iteration (the second round) has occurred in nitrogen oxide emissions, over 50%. This finding is not surprising, if we consider that on the iteration rounds NO_x emissions were used as a reference, where all other interventions were to be compared. Moreover, they were listed at the top of the recording grid according to the order of the average rankings from the initial round. They were

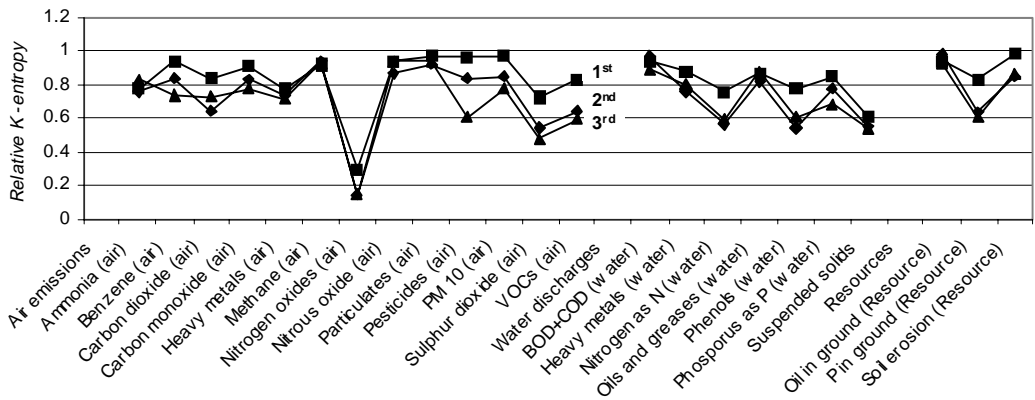


Figure 4. Relative K entropies for ranking of interventions on the three rounds of the Delphi I study, five rank groups.

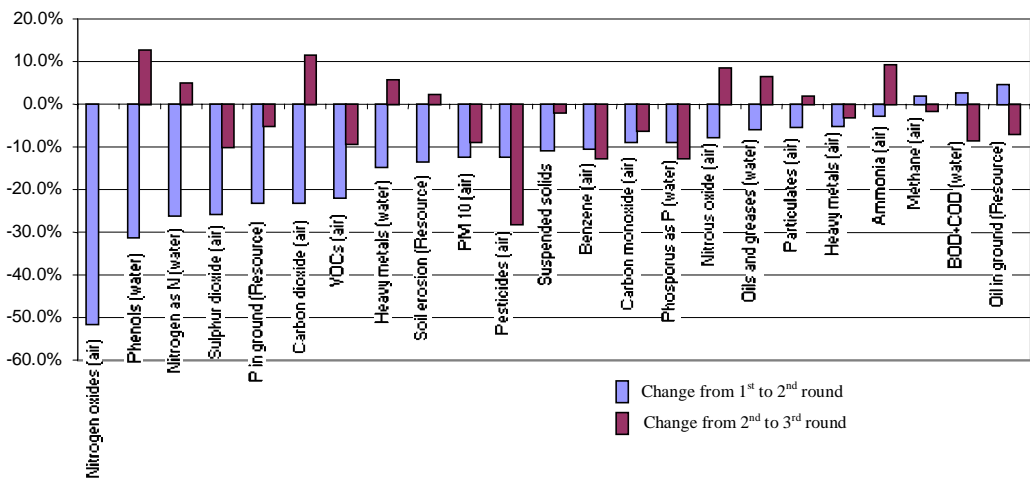


Figure 5. Relative changes of K –entropies for ranking of interventions from the first to the second round and from the second to the third round of the Delphi I study, five rank groups.

thus pushed in a way to the top of the ranking in the first iteration. A more surprising finding might be that out of the top ten interventions in the entropy decline order, six interventions appeared in the top ten of the intervention list provided in the recording grid for the first iteration round. This list was in the order of the rankings from the first round, and these ranks were also accompanying the interventions on the list. These six interventions were Nitrogen oxides (air) (1. in entropy decline, 1. in the recording grid), Nitrogen as N (water) (3. in entropy decline, 3. in the recording grid), Sulphur dioxide (air) (4. in entropy decline, 2. in the recording grid), Carbon dioxide (air) (6. in entropy decline, 5. in the recording grid), VOCs (air) (7. in entropy decline, 6. in the recording grid), and PM 10 (air) (10. in entropy decline, 8. in the recording grid). This indicates that the Delphi technique has worked quite efficiently for consensus search on the first iteration round. The fact that the convergence of the top interventions was about 40% stronger than that of the rest of the interventions, suggests that both the feedback from the initial round and way (rank order) it was communicated to the judges have affected judges decisions in the first iteration.

In the second iteration of the Delphi I study, consensus developed quite differently from the first iteration. The overall K-entropy reduced by 3.0%, the first ten interventions in the recording grid of the second iteration by 1.5%, whereas the interventions further in the grid were reduced by over 4%. These figures indicate that the third round was not very effective in increasing consensus and that the feedback from the first iteration did not have a similar effect to the first iteration. One explanation to this finding may be that the ranking of interventions fed back to judges was rather similar to the feedback of the first iteration, during which many judges who saw it necessary to change their rankings already changed them. Among the top ten there were eight same interventions as in the first iteration. Thus there was less reason to change the rankings anymore in the second iteration. On the other hand, judges who felt that there is no reason to change the rankings kept that view also in the second iteration.

The valuation factors produced in the Delphi I study were compared to two Finnish methods developed by the Finnish Environment Institute (SYKE) and by the Statistics Finland (TILASTOK), a German Delphi-study, Euro-Barometer and the Swedish EPS-valuation method. Comparisons were made in three different ways: (i) for relative contributions of different impact categories to the total penalty point score including all methods, and using the total intervention

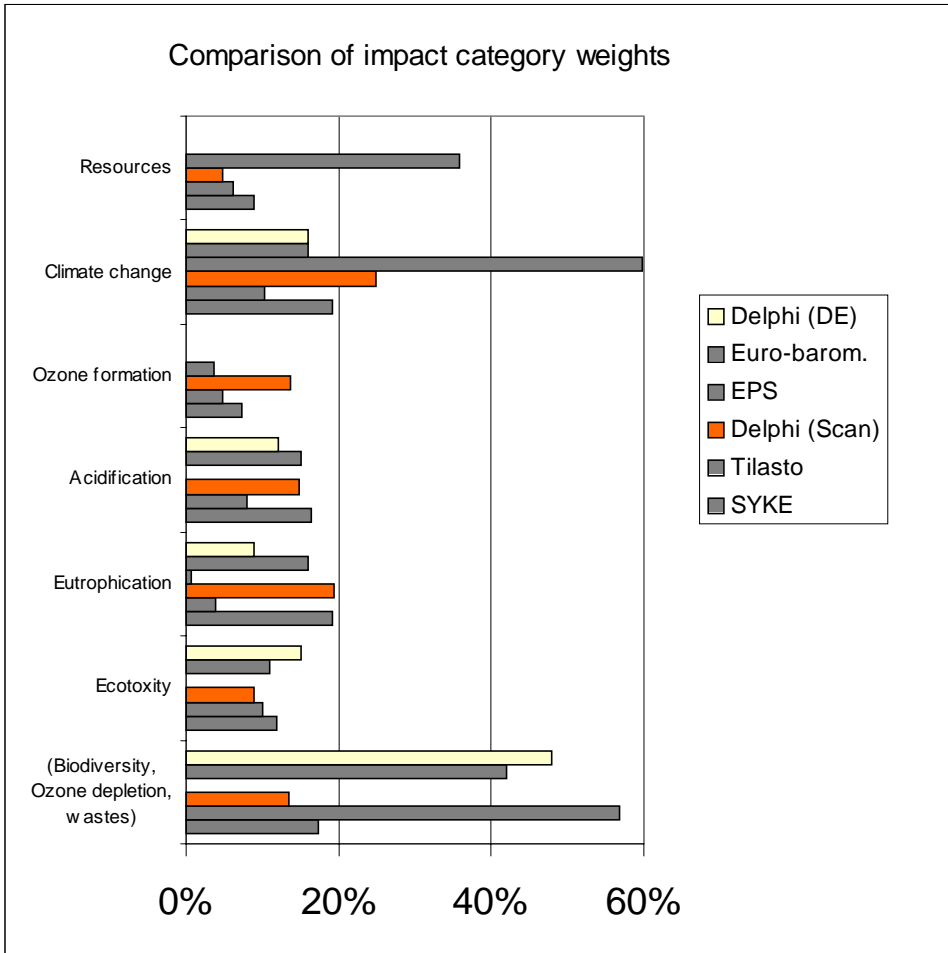


Figure 6. Comparison of the relative contributions of different impact categories to the total scores of different valuation methods. The results are based on the total intervention quantities of the target areas of each method.

quantities of the target area of each method as the basis of the total score calculations, Figure 6(ii) for relative contributions of different emissions to the total penalty points given including the Finnish valuation methods only, Figure 7, and (iii) for rape seed oil and light fuel oil, which were the LCA cases in the Delphi I study, Figure 8.

It should be noted that the results of the different valuation methods are not fully comparable. Assumptions had to be made to get the following figures. All methods do not comprise the same intervention list, for instance. Therefore, all some interventions have not been taken into account, because of missing valuation coefficients.

The Swedish EPS method stress strongly the use of resources, such as fossil fuels, etc., and further the emissions causing climate change. In the SYKE method, the eutrophication, climate change, acidification, and biodiversity receive biggest scores and resources consumption and ecotoxicity some less. Formation of tropospheric ozone has the smallest weight. The method of Statistics Finland weights most highly resources depletion, ecotoxicity comes next, and then photo-oxidation and eutrophication. The results based on Delphi I indexes stress climate change and eutrophication most, then comes acidification and ozone formation. The Delphi study performed in Germany weights consumption of resources, ozone depletion, greenhouse effect, ecotoxicity and wastes quite evenly. Eutrophication is stressed relatively less.

In Figure 7 the total scores of SYKE and Statistics Finland methods are calculated using the total annual emissions in Finland, and those of Delphi I using the sum of the total annual emissions in Finland, Sweden and Norway. For the comparison each total score is normalised to value of 100, i.e. the sum of the normalised contributions of the interventions included in Figure 7 is 100 for each valuation method.

The results of Statistics Finland cover more impact categories than those of Delphi I and SYKE, for instance, emissions causing ozone depletion and radiation, and thus the results in this comparison are generally relatively lower in the case of the interventions compared. Biodiversity and ozone depletion, for instance, are relatively high scored in the method of Statistics Finland. CO₂ is predominantly stressed in the results of Delphi I, followed by nitrogen oxide emissions and toxic substances. CO₂, SO₂, and toxic emissions have the largest contribution in the SYKE method.

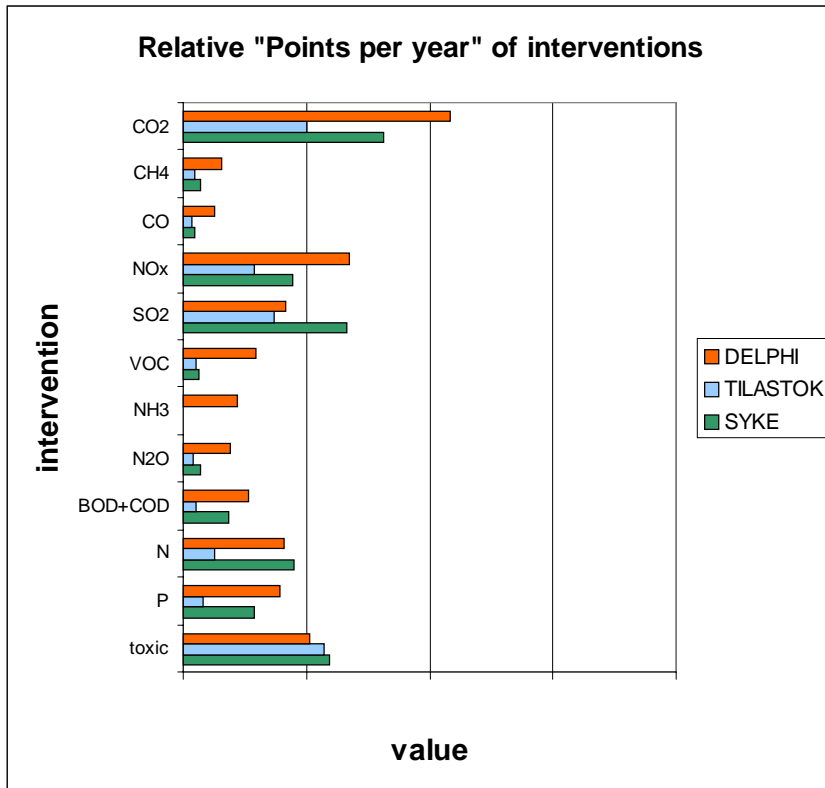


Figure 7. Comparison of the relative contributions of different emissions to the total penalty points given by the Finnish valuation methods (SYKE and Statistics Finland) and Delphi I indexes for the total annual emissions in Finland. Total score basis for Delphi I is the sum of Finland, Sweden and Norway for each emission.

In Figure 8 which compares the total penalty points for rape seed oil and light fuel oil life cycle inventories, which were the LCA cases of the Delphi I study, valuation factors of each method are harmonised using CO₂ emissions as the basis, meaning that the factor CO₂ has been given a value of 100 in each method and the other factors are reduced to this basis by multiplying them with the ratio of 100 to the original value of the factor of CO₂.

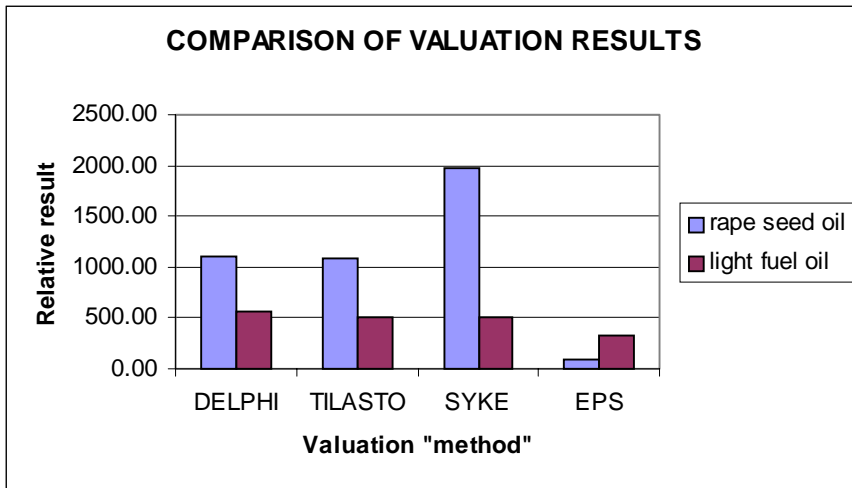


Figure 8. Comparison of valuation results for rape seed oil and light fuel oil on the base of various valuation methods.

The results of Statistics Finland and Delphi I seem very similar. The ratio between the total scores of the compared systems is about two. SYKE method gives a value of four to the same ratio, and EPS about 0.25. The similarity between Statistics Finland and Delphi I may depend on a number of reasons. Partly this might be due to the similarity in the origin of the coefficients, because both methods employed Finnish experts in the development of the valuation factors. But, since SYKE method, which shows very different scores, was, to large extent, also based on the same sources, this explanation must be questioned.

4. Conclusions

Transparency and certainty are essential qualities for an acceptable and trusted valuation method. Based on the evaluation of the expert judgement method developed in the Delphi I study both of these criteria may be only partially accomplished by such a method. As for the technical procedure the method is well documented and transparency is good. Argumentation of the judgements, however, should be increased.

The quality of the valuation indexes is explicitly available, but their certainty is very low for most interventions. The opinions of the experts differ much from each other. How much this depends on different values and how much on differences in knowledge etc. is impossible to assess. Also, how much the technique used and the statistical handling of the expert answers may have impacted the eventual scores of different interventions is difficult to assess. However, application of the expert judgement by means of the Delphi -technique to LCA valuation is a new idea, and, consequently, the method is still very much under development, far from maturity. This should be taken into account when considering the results out of the evaluation of the case study, which was the third of the kind in Europe.

Pienhiukkaspäästöt - lähteet ja koostumus

142T Orgaanisten yhdisteiden hiukkaspäästöt Suomessa - esiselvitys

Mukana olevat organisaatiot

Kuopion yliopisto

Yhteystiedot

Kuopion yliopisto, Ympäristötieteiden laitos
PL 1627, 70211 Kuopio
puh. (017) 162 211, faksi (017) 163 229

Vastuunalainen johtaja/tutkijat

Vastuunalainen johtaja: Prof. Taisto Raunemaa, Kuopion yliopisto, Ympäristötieteiden laitos
Tutkijat: Tarja Yli-Tuomi, Satu Seppälä

1. Johdanto

1.1 Orgaaniset yhdisteet

Orgaaniset yhdisteet (OC - organic carbon, OM - organic matter) ovat hiiliyhdisteitä. Kaikki hiiliyhdisteet eivät kuitenkaan ole orgaanisia, esimerkiksi hiilidioksidi (CO_2), natriumkarbonaatti (Na_2CO_3) ja kaliumsyyanidi (KCN) ovat epäorgaanisia yhdisteitä (Fessenden & Fessenden 1990). Alkuaine- eli elementaalihiili (EC) muodostuu vain hiilestä.

Orgaaniset yhdisteet luokitellaan funktionaalisten ryhmien mukaan. Luokkia ovat muun muassa alkaanit, alkeenit, alkyynit, aromaattiset hiilivedyt, alkoholit, aldehydit, halogenoidut yhdisteet, amidit, amiinit, areenit, karboksyylihapot, esterit, eetterit, ketonit, ntriilit, sulfidit ja thiolit. Samaan luokkaan kuuluvien yhdisteiden rakenne ja kemialliset ominaisuudet ovat yleensä samankaltaiset.

Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC - Volatile Organic Compound) ovat yhdisteitä, joiden höyrynpaine on korkea. Ulkoilmassa nämä yhdisteet ovat kaasufaasissa. Puolihaihtuvien orgaanisten yhdisteiden (SVOC - Semi-Volatile Organic Compound) kaasuhiukkasjakauma riippuu olosuhteista (lämpötila, paine, pitoisuus kummassakin faasissa). Vaikeasti hajoavat orgaaniset yhdisteet (POP - Persistent Organic Pollutants) ovat biologisesti huonosti hajoavia ja usein haitallisia aineita.

1.2 Miksi orgaaniset yhdisteet ovat tärkeitä ilmakehässä?

Orgaanisten yhdisteiden määrät ovat suuria ja niiden teollinen käyttö on lisääntynyt. Pitoisuuksille ulkoilmassa ei ole asetettu raja-arvoja. Orgaaniset yhdisteet (erityisesti VOC) ovat kuitenkin tärkeitä fotokemiallisissa reaktioissa, jotka johtavat otsonin muodostumiseen ala-ilmakehässä. Yhdysvalloissa otsonipitoisuuden 8 tunnin keskiarvopitoisuudelle on annettu raja-arvo 0,08 ppm ($157 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ja 1 tunnin keskiarvopitoisuudelle 0,12 ppm ($235 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (US EPA 1997).

Orgaaniset hiukkaset ovat optisesti aktiivisia, alentavat näkyvyyttä ja vaikuttavat maapallon säteilytasapainoon (direct climate forcing). Orgaaniset yhdisteet muodostavat myös huomattavalla potentiaalilla kaasutilasta hiukkasia (kaasu-hiukkasmuuntuma). Alle yhden mikrometrin kokoiset orgaaniset aerosolit ovat tiivistymisytimiä, jolloin ne vaikuttavat pilvien muodostumiseen ja siten epäsuorasti säteilytasapainoon (indirect climate forcing). Orgaanisten yhdisteiden jakaumaa hiukkasiin ei tunneta, mutta palamisaerosoleissa rakenteen on oletettu olevan kerrostunut. Orgaaniset yhdisteet voivat vaikuttaa myös epäorgaanisten aerosolien kemiallisiin, optisiin ja hygroskooppisiin ominaisuuksiin (Barthelmie & Pryor 1997).

Orgaaniset yhdisteet muodostavat suuren osan ulkoilman pienhiukkasmassasta (PM_{2.5} - hiukkasten halkaisija alle $2,5 \mu\text{m}$). Pienhiukkasiin sitoutuneet yhdisteet kulkeutuvat hengitysilman mukana keuhkoihin. Monet orgaaniset yhdisteet ovat toksisia ja karsinogeenisia ja ovat siksi tärkeitä terveysvaikutusten kannalta.

1.3 Ulkoilman orgaanisten yhdisteiden tutkimus Suomessa

Suomessa orgaanisten yhdisteiden hiukkasfaasipäästöjä ei juuri ole selvitetty, vaikka tiedossa on, että mm. organokloridit muodostavat helposti hiukkasia. Suomen ympäristökeskuksen Suomen ilmapäästöt ja skenaariot -projektissa (SIPS) tarkastellaan orgaanisista yhdisteistä VOC- ja POP-yhdisteitä. Muita tutkittavia yhdisteitä ovat kasvihuonekaasut, happamoittavat yhdisteet, raskasmetallit ja hiukkaset. Hiukkasiin sitoutunutta orgaanista massaa ei tutkita. Projektissa selvitetään maamme ilmapäästöt kaikista päästölähteistä. Tulokset raportoidaan vuosittain Euroopan Ympäristökeskukselle CORINAIR tietokantaan. (Melanen & Ekqvist 1997). Projektin tuloksia VOC- ja POP yhdisteiden osalta esitellään kohdassa 12.

2. Päästölähteet

Hiukkasiin sitoutuneita orgaanisia yhdisteitä pääsee ilmaan useista lähteistä. Ihmisen aiheuttamina päästöjä tulee liikenteestä (auto-, juna-, laiva- ja lentoliikenne), energiantuotannosta ja teollisuudesta sekä hajapäästöinä maataloudesta, tiepölynä, puun poltosta, tupakoinnista ja ruuanlaitosta. Luonnosta orgaanisia yhdisteitä vapautuu kasvillisuudesta sekä metsäpalojen yhteydessä. Los Angelesissa tehdyissä tutkimuksissa kaupungista löytyi yli 70 eri päästölähdeyyppiä (Shauer ym. 1996).

Päästöselvitystä varten tarvitaan tietoa, mistä lähdeyypeistä pääsee ilmaan merkittäviä määriä orgaanisia yhdisteitä. Yhdisteet joko muodostavat uusia hiukkasia, ovat hiukkasiin jo sitoutuneita tai kondensoituvat ilmakehässä olevien hiukkasten pinnalle. Tämän jälkeen arvioidaan hiukkas-päästöt halutussa kokoluokassa sekä orgaanisten yhdisteiden osuus kyseisen kokoluokan hiukkasmassasta.

Lähteiden kartoitus voidaan osittain perustaa ulkomailla tehtyihin orgaanisten yhdisteiden selvityksiin. Suomen teollisen rakenteen erilaisuus ja poikkeavat ympäristöolot on kuitenkin otettava huomioon. Erityisesti turvevoimaloiden ja selluteollisuuden päästöt sekä tieliikenteen erityispiirteet (talvella lumi, keväällä ja loppusyksystä hiekoitushiekka) on selvitettävä omina kohteinaan. Myös erot liikennekulttuurissa (ruuhkia vähemmän kuin suurkaupungeissa, esimerkiksi Los Angelesissa) sekä lämmitystarpeessa ja polttoaineiden käytössä (puunpolto) on otettava huomioon.

Orgaanisten yhdisteiden hiukkaspäästöjä ei Suomessa ole tähän asti lainkaan tarkasteltu. Myös ulkomailta tietoa on varsin rajoitetusti. Yhdysvalloissa on EPA:n toimesta päätetty laajasta ulkoilman mittausverkostosta. Näissä yhtenä hiukkasmittauskohteena on sekä orgaanisen että elementaalihiilen monitorointi.

3. Orgaanisten hiukkaspäästöjen mittaaminen

Orgaanisten hiukkaspäästöjen arviot on varmennettava mahdollisimman laajasti kokeellisin määrityksin. Orgaanisten hiukkaspäästöjen mittaaminen ja mittaus tuloksen oikea tulkinta on vaikeaa. Mikäli päästö aiheutuu yhdisteen lämpötilan nousemisesta, orgaanisten yhdisteiden kondensoituminen ja sekundaaristen hiukkasten muodostuminen muuttavat kaasun jäähtyessä päästön todellista hiukkaspitoisuutta ja hiukkaskokojakaumaa. Mikäli näytekaasu imetään suodattimen läpi kuumana, kondensoituvat kaasut läpäisevät suodattimen, mutta kondensoituvat myöhemmin. Impaktio nesteeseen taas kerää muitakin kuin kondensoituvia kaasuja ja hiukkasmääritys vääristyy. Parhaana näytteenottomenetelmänä pidetään laimennustunnelia, missä savukaasu laimennetaan ja jäähdytetään ulkoilman lämpötilaan ennen hiukkaskeräystä (Hildemann ym. 1991). Jäähdytys ja ikäännyminen voidaan tehdä myös suuressa, usean sadan kuutiometrin kammiossa.

Osa kerätystä hiukkasmassasta voi myös haihtua näytteen keräyksen ja varastoinnin aikana. Hiukkasten ja kaasujen välillä voi tapahtua kemiallisia reaktioita. Orgaanisia kaasuja adsorboituu suodatinmateriaaliin ja kerättyjen hiukkasten pinnalle. Kvartsisuodattimeen adsorboituvan orgaanisen kaasun määrä riippuu virtauksen etupintanopeudesta (McDow & Huntzicker 1990). Miguel ja Andrade (1986) ovat havainneet, että nopeus vaikuttaa myös hiukkasfaasissa olevien orgaanisten PAH-yhdisteiden pitoisuuteen suodattimella.

Hiukkasten kemiallisen koostumuksen tiedetään myös olevan erilainen eri kokoluokissa. Orgaaniset yhdisteet ovat usein konsentroituneet pienhiukkasiin. Yksin puutteellisen keräysmenetelmän vuoksi voidaan siten saada väärä käsitys pienhiukkasten orgaanisen massan osuudesta. Keräimissä on myös usein muovisia ja kumisia osia ja rasvaa, joista vapautuu orgaanisia yhdisteitä näytteeseen.

Tulokset laitospäästöistä edustavat harvoin kyseisen lähdeyyppin keskimääräisiä päästöjä. Useimmiten ne kertovat vain päästöistä kyseisissä käyttöolosuhteissa.

4. Sekundaaristen orgaanisten aerosolien muodostuminen

Sekundaarisia orgaanisia aerosoleja muodostuu sekä luonnosta peräisin olevista että ihmisten aiheuttamista kaasumaisista päästöistä. Hiukkasia muodostuu pääasiassa yhdisteistä, joissa on 5 - 10 hiilimolekyyliä. Orgaaniset yhdisteet kondensoituvat muodostaen uusia hiukkasia, reagoivat heterogeenisesti jo olemassa olevien hiukkasten kanssa tai kondensoituvat olemassa olevien hiukkasten pinnalle. Muodostuminen on monimutkaista, eikä kemiallisia reaktioreittejä ja -tuotteita useinkaan tunneta. Muodostumisessa on havaittu vuodenaikavaihtelua johtuen sekä luonnon että ihmisten aiheuttamien emissioiden ja säätilan sykleistä. Kemialliset reaktiot ovat erilaisia eri vuodenaikoina (hapettimien pitoisuus, lämpötila ja suhteellinen kosteus) ja ilmakehän sekoittumiskerros vaihtelee (Barthelmie & Pryor 1997).

Luonnon päästöjen on havaittu dominoivan orgaanisten aerosolien muodostumista ehkä yllättäen myös joillakin kaupunkialueilla (Atlanta), mutta muissa (kuten Los Angeles) ne muodostavat vain osan, arviolta 15 %. Tärkein biogeeninen ryhmä ovat monoterpeenit, jotka muodostavat jopa 80 % havupuiden VOC-päästöistä. Terpeenien sekundaarireaktioissa tiedetään syntyvän myös uusia hiukkasia.

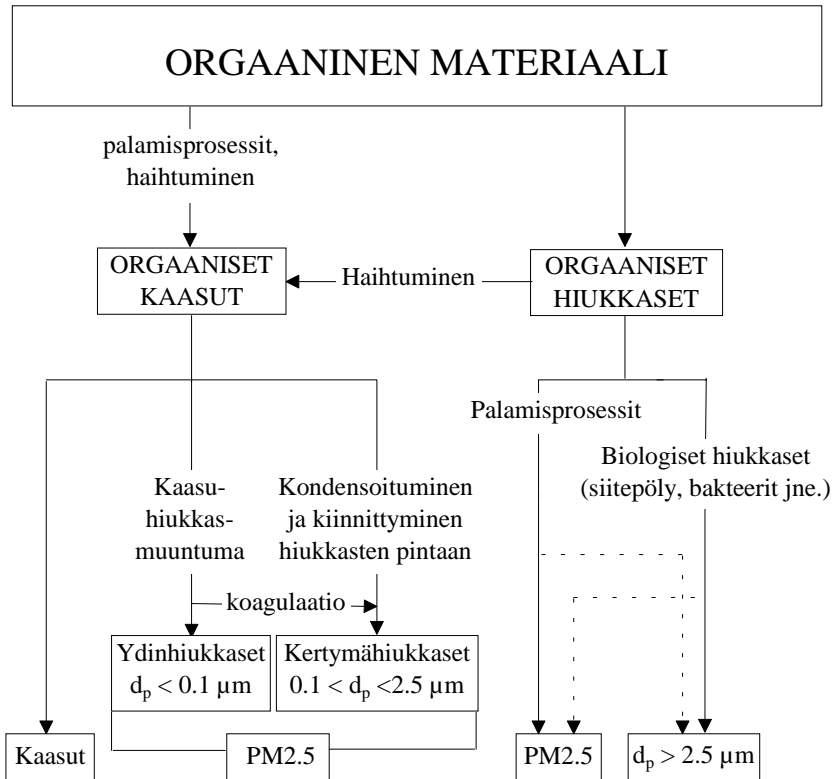
Kaupunkialueilla ajoneuvojen päästöt muodostavat noin puolet antropogeenisistä VOC-päästöistä, teollisuuspäästöt ovat seuraavaksi tärkein ryhmä (Barthelmie & Pryor 1997).

Los Angelesissa VOC-yhdisteistä peräisin olevista aerosoleista 62 % syntyy aromaattisista hiilivedyistä, 13 % biogeenisistä monoterpeeneistä, 18 % alkaaneista ja 7 % olefiineista (Barthelmie & Pryor 1997).

5. Faasijakautuminen

Orgaanisia yhdisteitä esiintyy kaasussa, nesteessä ja hiukkasissa. Jakautuminen on tärkeä, sillä se vaikuttaa kemiallisiin reaktioihin, kaukokulkeumaan, depositioon sekä vaikutuksiin ihmisissä ja luonnossa. Yhdisteiden jakautuminen kaasua ja hiukkasmuodon kesken (gas-particle partitioning) on keskeistä ilmoitettaessa tai mitattaessa orgaanisten hiukkasten määriä. Hiukkasmuodossa orgaaniset

yhdisteet voivat esiintyä huomattavastikin poikkeavissa kokoluokissa, mikä lähes täysin määrää niiden kulkeutuvuutta ja pitkälti myös vaikutusta. Hiukkasissa jakoperusteena on käytössä leikkauskoko 2,5 mikrometriä. Yhdisteet jakautuvat kuitenkin eri tavalla. Kaavio jakautumisesta on kuvassa 1.



Kuva 1. Orgaanisten yhdisteiden jakautuminen. Hiukkaset voivat olla joko nestemäisiä tai kiinteitä.

5.1 Kaasu-neste jakautuminen

Kaasu-neste jakautumista kuvaa Henryn laki.

$$C_w = H p_g = \frac{H C_a}{RT} \quad (1)$$

missä C_w on	konsentraatio vedessä [mol/m ³]
C_a	konsentraatio ilmassa [mol/m ³]
p_g	kaasun osapaine tasapainotilanteessa [atm]
H	Henryn lain vakio [mol/m ³ atm]
R	moolinen kaasuvakio [J/mol K]
T	lämpötila [K]

Henryn lain vakio riippuu voimakkaasti lämpötilasta sekä yhdisteen polaarisuudesta. Sander (1996) on kerännyt ja muuttanut yhtenäiseen muotoon laajan tiedoston ympäristökemian kannalta tärkeiden orgaanisten (ja epäorgaanisten) yhdisteiden Henryn lain vakioista. Yhdisteluokat on ryhmitelty kolmeen ryhmään ilma-vesi-jakautumisen suhteen (Taulukko 1).

Henryn lakia voidaan käyttää laskettaessa yhdisteiden jakautumista ilman ja vesistöjen välillä, mutta myös ilmakehässä laskettaessa pitoisuuksia vesipisarassa tai sumussa.

Taulukko 1. Orgaanisten yhdisteiden ilma-vesi jakautuminen yhdisteryhmittäin.

$H = 10^{-1}$: suurin osa ilmassa	$1 < H < 100$: ilmassa ja vedessä	$H = 10^3$: suurin osa vedessä
alkaanit ja sykloalkaanit	PAH-yhdisteet	polyolit (moniarvoiset alkoholit)
alkeenit ja sykloalkeenit alkyynit	ketonit esterit	aminohapot suurin osa karboksyylihapoista
yksirenkaiset aromaattiset suurin osa halogenoiduista suurin osa rikkiä sisältävistä osa nitraateista osa eettereistä	heterosykliset (sis tyyppiä) ntriilit nitrot suurin osa alkoholeista suurin osa aldehydeistä suurin osa amineista suurin osa pestisideistä osa nitraateista osa eettereistä	osa pestisideistä osa nitraateista osa alkoholeista osa aldehydeistä

5.2 Kaasu-hiukkasjakautuminen

Adsorptiomallit

Perinteisesti kaasu-hiukkas-jakautumisen on ajateltu tapahtuvan kaasumaisten yhdisteiden adsorptiona kiinteiden hiukkasten pinnalle. Jungen (1977) ja Yamasakin (1982) kehittämät yhtälöt perustuvat Langmuirin isotermiin, jossa oletetaan, että hiukkasten pinnalla on tietty määrä paikkoja, joihin yhdisteet voivat adsorboitua (Pankow 1987).

$$\text{Junge (1977):} \quad \phi = \frac{c_j \theta_j}{p_0 + c_j \theta_j} \quad (2)$$

missä ϕ on adsorboitunut fraktio

q_j aerosolin pinta-ala [cm^2/cm^3]

p_0 kaasun kyllästyshöyrynpaine

c_j parametri, joka riippuu desorptiolämmöstä, nesteestä haihtumislämmöstä, lämpötilasta ja adsorboitumispaikkojen määrästä pinta-alaa kohden (Jungen arvio: $c = 0,13 \text{ torr cm}$)

Yhdiste on pääasiassa kaasussa, jos sen $p_0 > 10^{-4} \text{ atm}$. Jos p_0 on 10^{-4} - 10^{-11} atm yhdiste on jakautunut kaasu- ja hiukkasfaaseihin ja jos $p_0 < 10^{-11} \text{ atm}$ yhdiste on sitoutunut hiukkasiin.

Yamasaki (1982):

$$\log \frac{[C_g]}{[C_p]/TSP} = -\frac{A}{T} + B \quad (3)$$

missä $[C_g]$ on yhdisteen konsentraatio kaasussa [ng/m^3]

$[C_p]$ yhdisteen konsentraatio hiukkasissa [ng/m^3]

TSP kokonaishiukkaskonsentraatio [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

A ja B ovat yhdisteelle ominaisia vakioita.

Tasapainotilassa adsorboituneiden molekyylien (Yamasaki käsittelee erityisesti PAH-molekyylejä) odotetaan olevan hiukkaskokofraktiossa, jossa on eniten

adsorptiopaikkoja (pinta-alaa) eli adsorptioon perustuvat mallit ennustavat näin yhdisteiden olevan pienhiukkasiin sitoutuneina.

Absorptiomallit

Etenkin kaupunki-ilmassa osa hiukkasista on nestemäisiä tai amorfisia. Tällöin jakautuminen perustuu ainakin osittain yhdisteiden adsorptioon orgaaniseen liuottimeen. Adsorptioon perustuva malli ennustaa, että tasapainotilassa yhdisteet ovat sitoutuneet hiukkasiin niiden orgaanisen materiaalin määrän mukaan. Karkea tiepöly ja kasveista peräisin olevat suuret hiukkaset sisältävät paljon orgaanista ainetta, joten absorboitumalla jakautuneita yhdisteitä löytyisi myös suurhiukkasista. Erityisesti PAH-yhdisteiden, joiden molekyyli­massa on pieni (fenantreeni ja pyreeni) on havaittu sitoutuvan suurhiukkasiin (Allen ym. 1997).

Useissa tutkimuksissa kaasu-hiukkasjakautumista kuvaamaan on käytetty yhtälöä:

$$K_p = \frac{[C_p] / TSP}{[C_g]} \quad (4)$$

missä K_p on lämpötilasta riippuva jakautumisvakio [$m^3/\mu g$].

Yhtälö ei kerro, millä mekanismilla jakautuminen tapahtuu. Pankow on (1994) esittänyt yhtälöt adsorptioon perustuvalla ja absorptioon perustuvalla jakautumiselle sekä näiden yhdistelmälle.

Jos jakautuminen tapahtuu pääasiassa adsorptiona (Pankow 1994):

$$K_p = \frac{N_s a_{TSP} T e^{(Q_1 - Q_v) / RT}}{1600 p_L^0} \quad (5)$$

missä N_s on sorptiopaikkojen pinta-alakonsentraatio [$\# / cm^2$]

a_{TSP} hiukkasten pinta-ala [cm^2/g]

Q_1 desorption entalpia [kJ/mol]

Q_v haihtumisentalpia [kJ/mol]

R	moolinen kaasuvakio
T	lämpötila [K]
p_L^0	yhdisteen höyrynpaine nestemäisenä [torr]

Jos jakautuminen tapahtuu pääasiassa absorboitumalla (Pankow 1994):

$$K_p = \frac{f_{om} 760RT}{MW_{om} \xi_i p_{L,i}^0 10^6} \quad (6)$$

missä f_{om} on absorboivan orgaanisen aineen massaosuus

MW_{om} absorboivan orgaanisen aineen keskimääräinen molekyylipaino [g/mol]

ξ_i yhdisteen i aktiivisuuserroin orgaanisessa faasissa [moolifraktio]

$p_{L,i}^0$ puhtaan yhdisteen kaasun paine halutussa lämpötilassa [torr]

Yhdistettynä tasapainovakio voidaan kirjoittaa muotoon (Pankow 1994):

$$K_p = \frac{1}{p_L^0} \left[\frac{N_s a_{TSP} T e^{(Q_1 - Q_v)/RT}}{1600} + \frac{f_{om} 760RT}{MW_{om} \xi 10^6} \right] \quad (7)$$

Adsorption osuus kasvaa, jos a_{TSP} tai $e^{(Q_1 - Q_v)/RT}$ suurenee eli hiukkaskoko on pieni ja haihtuminen on vähäistä. Absorption osuus kasvaa, jos f_{om} kasvaa tai MW_{om} tai ξ pienenevät eli orgaanista yhdistettä on hiukkasessa paljon ja yhdisteen molekyylipaino on pieni.

Liang ym. (1997) sekä Allen ym. (1997) ovat tutkimuksissaan saaneet tuloksia, jotka tukevat absorptiota puolihaihtuvien orgaanisten yhdisteiden kaasuhiukkasjakautumismekanismissa.

6. Orgaanisen massan määrittäminen

Näytteen kokonaishiilipitoisuus voidaan määrittää helposti polttamalla kaikki hiili hiilidioksidiksi, jonka määrä mitataan. Kokonaishiilimäärittäyksissä tulokset ovat vertailukelpoisia, vaikka hiilidioksidimäärittäykseen käytetään erilaisia CO₂-

detektoreja. Orgaanisen (OC) ja elementaalihiilen (EC) määrittämiseen ei ole standardimenetelmää ja eri menetelmien antamat tulokset voivat poiketa paljon. Ongelmana on sopivan vertailumateriaalin puute. OC:n ja EC:n määritelmät eivät myöskään ole tarkat. Analyyseissä käytetään lähinnä operatiivisia määritelmiä ja fraktiot määritellään analyyttisten ominaisuuksien perusteella, kuten “haihtuva ja haihtumaton hiili”. Orgaanisen ja epäorgaanisen hiilen erottaminen on vaikeaa, sillä osa OC:stä voi muuttua EC:ksi analyysin aikana (Appel 1993).

OC/EC-analyyseissä on käytetty useita eri menetelmiä. Optiset menetelmät perustuvat oletukseen, että elementaalihiili on hiukkasmassan ainoa valoa absorboiva komponentti. Tällöin EC-pitoisuus voidaan määrittää näytteen reflektanssin tai transmittanssin avulla. Kun EC-pitoisuus tiedetään, OC voidaan määrittää kokonaishiilen ja elementaalihiilen erotuksena. Menetelmien ongelmana on kalibraatio: elementaalihiilen absorptiivisuudelle on kirjallisuudessa raportoitu arvoja välillä 2 - 17 m²/g, tosin arvon 8 - 10 m²/g on katsottu olevan lähinnä oikeaa. Lisäksi hiukkasten penetroituminen suodatintimen pintaa syvemmälle vaikeuttaa analyysiä (Cadle & Croblicki 1982). Malm ym. (1994) ovat raportoineet myös korkeassa lämpötilassa palavan orgaanisen hiilen pitoisuuden korreloivan absorptanssin kanssa.

Menetelmän, jossa määritetään kokonaishiili sen jälkeen, kun orgaaniset yhdisteet on poistettu liuotinuuton avulla, ongelmana on, etteivät kaikki orgaaniset yhdisteet uutu. Tällöin EC:n osuus yliarvioidaan. Orgaanisten yhdisteiden typpihappohajotus taas hajottaa osan elementaalihiilestäkin, jolloin kokonaishiilianalyysi aliarvioi EC:n osuuden (Cadle & Croblicki 1982).

Termiset menetelmät perustuvat siihen, että OC palaa alemmassa lämpötilassa kuin EC. Orgaaninen fraktio hajoitetaan kuumentamalla suodatinta heliumkaasussa noin 650 °C:n lämpötilassa ja elementaalihiili poltetaan suodatimelta noin 700 °C:n lämpötilassa helium-happiatmosfäärissä. Hiili muutetaan katalyyttisesti hiilidioksiiksi ja usein edelleen metaaniksi. Ongelmana on, että osa orgaanisista yhdisteistä muuttuu palaessaan elementaalihiileksi (Cadle & Croblicki 1982). Ongelma on poistettu termis-optisissa menetelmissä, joissa seurataan näytteen transmittanssia tai reflektanssia. Joissain menetelmissä lämpötilaa nostetaan asteittain, jolloin sekä orgaaninen (120, 250, 450 ja 550 °C), että elementaalihiili (550, 700 ja 800 °C) saadaan jaettua matalan ja korkean

lämpötilan fraktioihin (Malm ym. 1994). Tällainen menetelmä on käytössä myös Kuopion yliopistossa (mm. Ålander & Raunemaa 1997).

Hiili muodostaa noin 71 % orgaanisesta massasta. Kun orgaanisen hiilen määrä on saatu määritettyä, hiukkasten orgaaninen massa (OM) voidaan arvioida kertomalla OC luvulla 1,4 (Malm ym. 1994).

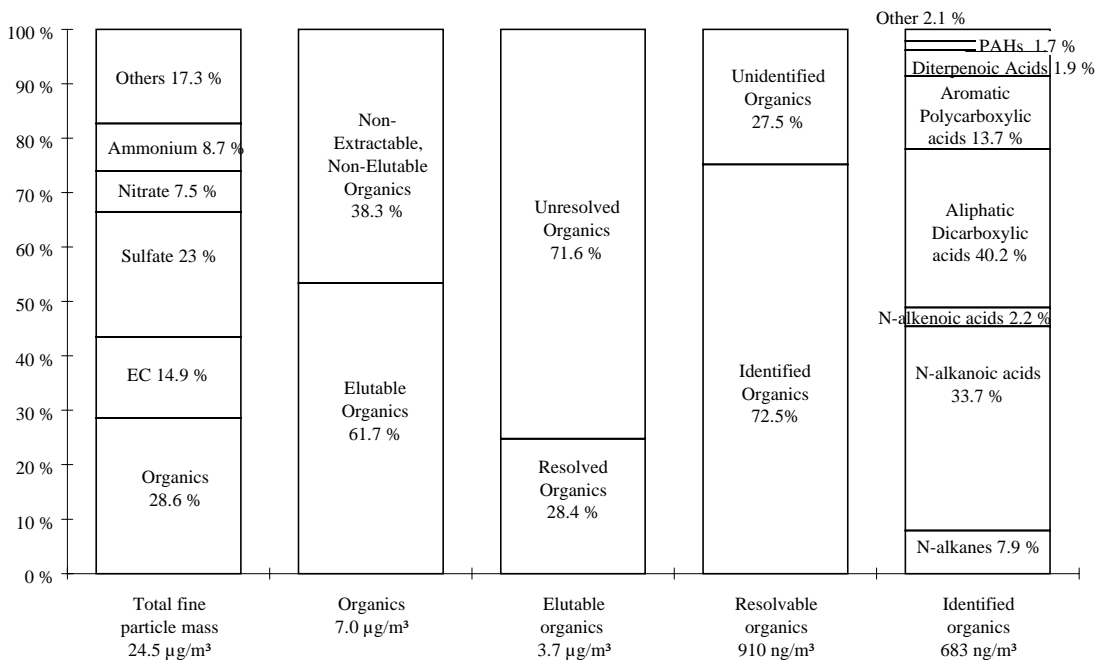
7. Orgaanisen massan koostumuksen määrittäminen

Yhdistetasolla orgaanisesta massasta on määritetty lähinnä polyaromaattisia hiilivetyjä (PAH).

Kaksi yleisintä PAH-analyysimenetelmää ovat kaasukromatografia-massaspektrometria (GC/MS) ja korkeapaine nestekromatografia (HPLC) yhdistettynä fluoresenssi- tai UV-detektoriin. Näillä menetelmillä voidaan tutkia myös muita orgaanisia yhdisteitä. GC/MS- ja HPLC-menetelmien resoluutiot ovat samat. HPLC-analyysillä voidaan havaita pienempiä pitoisuuksia kun taas GC/MS-analyysillä yhdisteet tunnistetaan paremmin (Zelensi ym. 1979).

Analyysejä edeltää orgaanisten yhdisteiden erottaminen hiukkasmassasta Soxhlet-uutolla tai sonikaatiolla. Uutoissa on käytetty hyvin erilaisia liuottimia ja liuotinseoksia. Liuottimen tai liuotinseoksen valinnassa on otettava huomioon näytteen ominaisuudet sekä se, mitä yhdisteitä näytteestä halutaan irrottaa.

Kuvassa 2 on esimerkki ulkoilman pienhiukkasista tehdyn GC/MS-määrittelyn tuloksista. Yhdistetasolla voidaan tunnistaa vain 10 % kerätystä orgaanisesta massasta. Näistä polyaromaattisia hiilivetyjä on noin 2 % (Rogge ym. 1993e).



Kuva 2. Ulkoilman pienhiukkasista (PM₂) tehdyn GC/MS-määrityksen tulos West Los Angelesista vuodelta 1981. Eluoituvilla (elutable) yhdisteillä tarkoitetaan yhdisteitä, jotka liukenevat uutossa ja kulkeutuvat analyysilaitteen kolonnin läpi. Analyysissä selvinä piikkeinä erottuvista (resolved) yhdisteistä vain osa voidaan tunnistaa (identified) (Rogge ym. 1993e).

8. Orgaanisen hiilen päästöselvityksiä

Orgaanisten hiukkasten ainoa laajempi kokeellinen määrittäminen perustuu Los Angelesissa vuosien 1980 ja 1982 PM₁₀- ja PM₂-päästöihin sekä niistä tehtyihin orgaanisen hiukkasmassan ja orgaanisten yhdisteiden analyysihin 1991 - 1997. Näiden tulosten esittely on seuraavassa.

Los Angelesin tärkeimmistä päästölähteistä arvioitiin orgaanisten hiukkasten osuus vuoden 1980 tammi-helmikuun PM₁₀-päästöissä (Cass ym. 1982) sekä vuoden 1982 PM₂-päästöissä (Hildemann ym. 1991). Cass ym. arvioivat yli 50

lähteen päästömäärät yhdistelemällä useiden eri tutkimusryhmien tekemien päästötutkimusten tuloksia. Esimerkiksi PM10-massapäästö otettiin tutkimuksesta, jossa ei oltu tutkittu massan kemiallista koostumusta. Kemiallinen koostumus saatiin tutkimuksesta, jossa ei käsitelty päästöjen massaa. Nämä kaksi tutkimusta yhdistämällä saatiin arvio PM10-massasta ja sen koostumuksesta. Tutkimusten keräys- ja analyysimenetelmät olivat kuitenkin erilaisia.

Yhteenvedo Cassin ym. tuloksista on taulukossa 2. Los Angelesissa jopa puolet energiasta saadaan maakaasusta, joten stationaaristen lähteiden polttoaineiden polton hiukkaspäästöt ovat pienet. Päästöselvityksestä puuttuvat mm. myöhemmin tärkeäksi havaitut resuspensio ja lihan kypsentämisestä aiheutuvat päästöt.

Taulukko 2. PM10 hiukkasiin sitoutuneiden orgaanisten yhdisteiden päästöt Los Angelesissa tammi-helmikuussa 1980 (Cass ym. 1982).

Lähde	OC päästö [kg/vrk]	Lähteen osuus
bensiinikäyttöiset ajoneuvot	10198	32 %
teollisuusprosessit	6386	20 %
renkaiden ja jarrujen kuluminen	2104	17 %
stationaaristen lähteiden polttoaineen poltto	3202	10 %
pienpoltto (hajapäästö)	2530	8 %
laivat, junat, sotilasajoneuvot ja muut dieselkoneet	217	7 %
dieselautot	1598	5 %
lentokoneet	5282	1 %

Hildemann ym. (1991) tekivät päästömääritykset vuoden 1982 PM2-hiukkasiin sitoutuneesta orgaanisesta massasta. Tutkimuksessa mitattiin lihan paistamisen, katalysaattoriautojen, ei-katalysaattoriautojen, dieselautojen, tiepölyn, renkaiden kulumisen, jarrujen kulumisen, kasvien lehdistä kulumalla tai hankautumalla irtaavien hiukkasten, kaasulaitteiden, tupakoinnin, kattojen tervaamisen, polttoöljyn polton sekä puunpolton (mänty, tammi ja synteettinen puu) orgaaniset päästöt, hiukkasten massa, metallien pitoisuudet sekä ionit. Samanaikaisesti kerätyistä näytteistä määritettiin myöhemmin noin sadan orgaanisen yhdisteen pitoisuudet (Rogge ym. 1991, 1993a, 1993b, 1993c, 1993d, 1994, 1997a, 1997b). Muiden lähteiden orgaaniset PM2-päästöt arvioitiin aiemmin tehtyjen selvitysten perusteella. Päästöt on määritetty kaikkiaan yli 70 lähdeyypille.

Kooste Hildemann ym. (1991) tuloksista on taulukossa 3. Liikennepäästöjen osuus on 40 %, lihan paistamisen 27 % ja puun polton (takoissa) 18 %. Suurimmat yksittäiset päästölähteet ovat lihan paistaminen ja tiepöly päällystetyiltä teiltä. Osa pakokaasujen hiukkasista sekä jarrujen ja renkaiden kulumisesta aiheutuvista hiukkaspäästöistä laskeutuu tien pinnalle. Pölyä kulkeutuu myös päällystämättömiltä teiltä autojen renkaissa sekä tuulen mukana tien ulkopuolelta ja kasvillisuudesta. Tien pinnalle laskeutunut pöly resuspendoituu liikenteen vaikutuksesta.

Taulukko 3. PM2-hiukkasiin sitoutuneiden orgaanisten yhdisteiden päästöt kaupunkialueella Los Angelesissa 1982 (Hildemann ym. 1991).

Lähde	OC päästö [kg/vrk]	Lähteen osuus
lihan paistaminen	6331	27 %
tiepöly päällystetyiltä teiltä	4728	20 %
takat	4173	18 %
ei-kat bensiinikäyttöiset autot	3460	15 %
dieselajoneuvot	1859	8 %
pintojen päällystys	1433	6 %
metsäpalot	877	4 %
katalysaattoriautot	859	4 %
tupakointi	802	3 %
orgaanisen kemian prosessit	692	3 %
jarrujen kuluminen	690	3 %
kattotervapadat	556	2 %
renkaiden kuluminen	414	2 %
muut lähteet	2948	10 %

9. Päästökattoreita hiukkasten orgaanisille yhdisteille

Edustavien tiettyä lähdetyyppiä kuvaavien päästökattoreiden muodostamiseen tarvittaisiin tietoa hiukkasten pienhiukkasmääristä, kokojakaumasta ja kemiallisesta koostumuksesta useista eri laitoksista. Tällä hetkellä tietoa on vähän edes yksittäisistä teollisuuslaitoksista. Päästötutkimukset ovat keskittyneet kokonaismassan ja raskasmetallipäästöjen selvittämiseen, joistain lähteistä on tutkittu myös PAH-yhdisteiden pitoisuuksia. Seuraavassa listataan laajimmat ulkomaiset

orgaanisia hiukkaspäästöjä koskevat tutkimukset. Kotimaisia selvityksiä ei ole tiedossa.

Aikaisemmin esitellyssä Los Angelesin orgaanisten hiukkasten tutkimuksessa Rogge ym. (1991, 1993a, 1993b, 1993c, 1993d, 1994, 1997a, 1997b) ovat määrittivät noin sadan orgaanisen yhdisteen pitoisuudet lihan paistamisen, katalysaattoriautojen, ei-katalysaattoriautojen, dieselautojen, tiepölyn, renkaiden kulumisen, jarrujen kulumisen, kasvien lehdistä kulumalla tai hankautumalla irtoavien hiukkasten, kaasulaitteiden, tupakoinnin, kattojen tervaamisen, polttoöljyn polton sekä puunpolton (mänty, tammi ja synteettinen puu) päästöissä.

Jenkins ym. (1996) simuloivat biomassan avopolttoa polttotuulitunnelissa. He määrittivät kokonaishiukkaspäästöistä 19 PAH-yhdisteen pitoisuudet poltettaessa ohran, maissin, riisin ja vehnän korsia, manteli- ja pähkinäpuiden oksia sekä douglaskuusen ja ponderosamännyn haketta. Freeman ja Cattell (1990) tutkivat yhdentoista PAH-yhdisteen pitoisuuksia kokonaishiukkasmassassa poltettaessa puita, kasvillisuutta sekä paperituotteita eri tavoilla.

Khalili ym. (1995) ovat raportoineet 20 PAH-yhdisteen pitoisuudet TSP-päästöissä sekä haihtuvien orgaanisten yhdisteiden päästöt koksiiuuneista, diesel ja bensiinikäyttöisistä ajoneuvoista, maantietunneleissa ja puun poltossa.

10. Orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksia ulkoilman hiukkasissa

Orgaanisten yhdisteiden hiukkaspitoisuuksia voidaan määrittää paitsi päästössä myös jo ilmaan levinneissä hiukkasissa. Orgaanisen aineen (OM) pitoisuuksia on Suomessakin määritetty sekä tausta-alueilla (taulukko 4) että taajamissa (taulukko 5). Keskimäärin OM muodostaisi PM2.5-massasta näiden tulosten perusteella noin 37 %, PM10-massasta 32% ja TSP-massasta 12 %.

Taulukko 4. Orgaanisen aineen pitoisuuksia tausta-alueilla. Suluissa orgaanisen aineen massaosuus.

Hiukkasten OM-pitoisuus [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		PM2.5	PM10	TSP	Lähde
IMPROVE - Suomi					
Rautavaara	kesät 1991 ja 92	1.2 - 1.8 (50 - 65 %)			Raunemaa ja Yl 1997
Rautavaara	talvi 1991-92	0.1 - 0.5 (12 - 40 %)			Raunemaa ja Yl 1997
IMPROVE - USA					
itäosa	1993-94	2.5 (23 %)			Eldred ym., 199
länsiosa	1993-94	1.2 (32 %)			Eldred ym., 199
Bliss State Park	1993-94	1.3 (39 %)	1.7 (27 %)		Eldred ym., 199
South Lake Tahoe	1993-94	4.9 (52 %)	7.9 (38 %)		Eldred ym., 199
USA tausta-alueet	1975			3.4 (12 %)	Shah ym., 1986
Fraser Valley, Kanada	heinä-elokuu 1993	3.5 (37 %)			Pryor ym., 1997

Taulukko 5. Orgaanisen aineen pitoisuuksia taajamissa.

Hiukkasten OM-pitoisuus [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		PM2.5	PM10	TSP	Lähde
USA kaupungit	1975			9.2 (12 %)	Shah ym., 1986
Los Angeles	1982	6.2-8.7 (15-29 %)			Shauer ym., 19
Los Angeles	1986		9.8-18.6 (18-32 %)		Solomon ym.,
Mexico City	syyskuu 1990		9 (22 %)		Miranda ym., 1
Mexico City	helmikuu 1991		18 (47 %)		Miranda ym., 1

PAH-pitoisuuksia on eri ympäristöissä määritetty paljonkin ja hyvin erilaisista kokofraktioista. Yhdisteiden lukumäärä on yleensä 10 - 25. Mittaukset ovat lyhytaikaisia. Suomessa ulkoilman hiukkasten PAH-pitoisuuksia on tutkittu Kuopiossa PM2.5- ja PM10-hiukkasista (Seppälä ym. 1998), Kokkolasta PM15-fraktiosta (Pyysalo ym., 1987) ja Helsingistä kokonaishiukkasmassasta (Pönkä ym. 1990). Kuopiossa suurimmat pitoisuudet sekä PM10- että PM2.5-kokofraktioissa olivat bentso(g,h,i)peryleenillä, pyreenillä ja kryseenillä. Useissa tutkimuksissa (Sheu ym. 1997, Rogge ym. 1993b, Miguel & Pereira 1989) näiden yhdisteiden on osoitettu olevan liikenneperäisiä, joten niiden esiintymistä voidaan pitää vahvana perusteena taajamanäytteiden liikenneperäisyydelle.

Rogge ym. (1993e) ovat määrittäneet Los Angelesin ilmasta yli 80 orgaanisen yhdisteen pitoisuudet PM₂-näytteistä. Näytteitä oli kerätty 24 tuntia joka kuudes vuorokausi vuoden ajan. Orgaanisen massan koostumus analysoitiin HRGC ja GC/MS analyyseillä. Polyaromaattisten hiilivetyjen lisäksi tietoa on alkaaneista, alkaani- ja alkeenihapoista, aldehydeistä, aromaattisista karboksyylihapoista, puun savun merkkiaineista, polyaromaattisista ketoneista ja kononeista, steroideista, tyypeä sisältävistä orgaanisista yhdisteistä sekä alifaattisista dikarboksyylihapoista. West Los Angelesin tulos on esitetty koosteena kuvassa 2 (s.14).

11. Reseptorimallit päästöjen arviointivälineenä

Ilmaan päässeiden epäpuhtauksien kulkeutumista ja muuntumista voidaan kuvata erilaisilla leviämismalleilla. Leviämismallit seuraavat päästöjen muuntumista ja kulkeutumista lähteestä reseptoripaikkaan. Lähtötietoina käytetään päästömääriä ja meteorologisia tietoja. Leviämismalleihin joudutaan aina tekemään voimakkaita yksinkertaistuksia. Leviämismalleilla voidaan arvioida tarkasteltavan alueen epäpuhtauspitoisuuksien keskimääräisiä arvoja halutulla aikavälillä, mutta ilmasta mitattujen epäpuhtauksien alkuperän selvittämiseen tarvitaan myös muita menetelmiä (Junto 1994).

Reseptorimalleilla pyritään päättelemään tietyllä paikalla mitatuista epäpuhtauspitoisuuksista saasteiden päästölähteet ja kunkin lähteen vaikutusvoimakkuus mittaustaikalla. Mittauspaikan pitoisuuteen vaikuttaa päästömäärän ja päästön koostumuksen lisäksi kulkeutumistodennäköisyys päästölähteestä mittaustaikalle ja yhdisteiden kemiallinen muutunta ilmakehässä (Junto 1994). Päästöt leviävät korkeista piipuista laajalle alueelle eivätkä vaikuta paikalliseen ilmanlaatuun hengityskorkeudella yhtä voimakkaasti kuin matalalla olevat hajapäästöt.

Reseptorimallit perustuvat mitattujen aineiden välisten korrelaatioiden sisältämään informaatioon. Luotettavan tuloksen saamiseen tarvitaan useamman kymmenen mittauksen tulokset. Niitä reseptoripaikalla mitattuja aineita, jotka eivät sisälly päästöprofiileihin ei voida käyttää hyväksi reseptorimalleissa. Tietoa päästölähteistä tarvitaan siten päästöfaktoreiden tunnistamisessa. Malliin valittujen yhdisteiden suurimmat päästölähteet pitää tietää ja sisällyttää malliin. Orgaanisten hiukkaspäästöjen tuntemus on siten edellytys reseptorimallien käytölle myös orgaanisilla yhdisteillä.

Orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksia voidaan periaatteessa käyttää reseptorimalleissa, sillä eri päästölähteistä vapautuvan orgaanisen massan koostumus on erilainen ja lähteen osuus on siten arvioitavissa. Tueksi tarvitaan tietoa raskasmetalleista ja epäorgaanisesta hiilestä, sillä samoja yhdisteitä tulee kuitenkin useista eri lähdetyypeistä. Malleissa ei voida ottaa huomioon yhdisteiden kemiallisia reaktioita ilmakehässä, joten malliin voidaan sisällyttää vain stabiileja yhdisteitä (Schauer ym. 1996).

Pitkiä näytesarjoja ulkoilmanäytteiden orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksista ei ole olemassa.

Reseptorimallien käyttöä orgaanisten yhdisteiden lähdeanalyysissä rajoittaa ennen kaikkea laadukkaiden päästöfaktoreiden puute. Tietoa on lähinnä vain PAH-pitoisuuksista, mutta niistäkin varsin vähän. Lisäksi päästötutkimuksissa käytetyt menetelmät, ulkoilmamittausmenetelmät ja tutkimusryhmien käyttämät analyysimenetelmät ja laaduntarkkailu vaihtelevat suuresti. Selvitystä tehtäessä näihin on kiinnitettävä arvioitua enemmän huomiota.

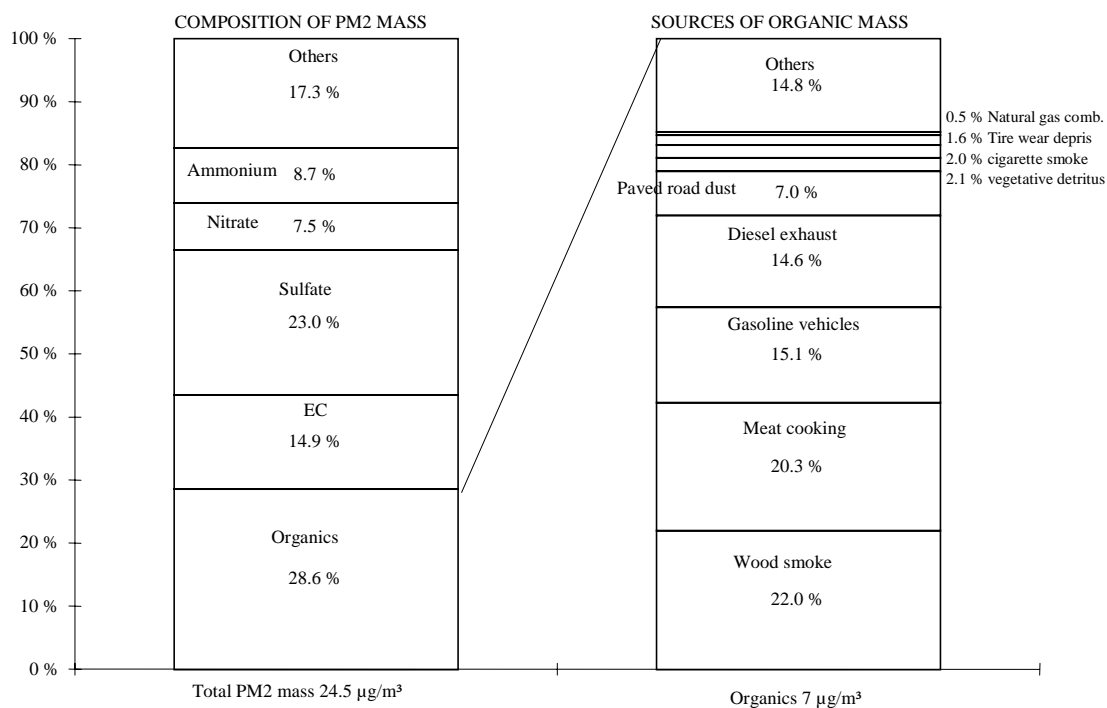
Schauer ym. (1996) käyttivät kemialliseen massatasapainoon perustuvaa reseptorimallia Los Angelesin hiukkaslähteiden mallittamiseen. Orgaanisen massan koostumus oli analysoitu HRGC ja GC/MS tekniikoilla. Lisäksi oli määritetty 34 metallin, elementaalihiilen, orgaanisen hiilen ja ioniyhdisteiden pitoisuudet. Pienhiukkasmassan (PM₂) koostumus ja orgaanisten yhdisteiden pitoisuudet näytteissä on raportoitu Roggen ym. (1993e) julkaisussa.

Reseptorimallissa Schauer ym. (1996) käyttivät kaikkiaan 45 orgaanisen yhdisteen, kahden metallin (piin ja alumiinin) sekä elementaalihiilen pitoisuutta. Malliin sisällytetyt päästölähteet kattoivat tutkijoiden arvion mukaan noin 85 % ulkoilman orgaanisen hiukkasmassan primaarilähteistä. Lähdeprofiileita oli käytössä 12. Yhdisteet oli valittu Los Angelesissa tehtyjen päästölähdeselvitysten perusteella. Valintakriteereinä käytettiin myös yhdisteiden stabiilisuutta. Mallissa käytetyillä yhdisteillä ei saanut olla muita merkittäviä päästölähteitä.

West Los Angelesin pienhiukkasmassan kemiallinen koostumus ja arviot orgaanisen massan lähteistä esitetään kuvassa 3 (Schauer ym. 1996). Merkittävimmät orgaanisen massan lähteet West Los Angelesissa ovat analyysin perusteella liikenne (bensiinikäyttöiset ja dieselaoneuvot, tiepöly sekä renkaiden kuluminen

yhteensä 38 %), puun poltto (22 %) ja lihan paistaminen (20 %). Päästölähdeselityksessä Hildemann ym. (1991) saivat liikenteen osuudeksi 40 %, puun polton 18 % ja lihan paistamisen 27 %. Los Angelesin tuloksia tarkasteltaessa on muistettava maakaasun suuri osuus alueen stationaaristen lähteiden polttoaineena (Cass ym. 1982).

Keskimääräinen PM₂-kokonaismassa West Los Angelesissa vuonna 1982 oli 24.5 µg/m³ (Rogge ym. 1993e). Pienhiukkasmassan lähdearvio on taulukossa 6. Suurimman osan PM₂-massasta muodostavat sekundaariset (noin 43 %) ja liikenneperäiset hiukkaset (36 %) (Schauer ym. 1996).



Kuva 3. West Los Angelesin pienhiukkasmassan (PM₂) kemiallinen koostumus (Rogge ym. 1993e) ja orgaanisen komponentin lähdeanalyysi (Shauer ym. 1996).

Taulukko 6. Reseptorimallin antama tulos West Los Angelesin PM2-massan lähteistä vuonna 1982 (Shauer ym, 1996).

PM2 lähde	West Los Angeles
Primaariset	
diesel pakokaasu	17 %
tiepöly päällystetyiltä teiltä	12 %
puun poltto	10 %
lihan paistaminen	8 %
bensiiniautot (katalysaattori + ei kat)	6 %
kasvillisuus	1 %
renkaiden kuluminen	1 %
tupakointi	1 %
Sekundaariset	
orgaaniset (muut lähteet + sekundaariset)	4 %
sulfaatti (sekundaariset + tausta)	23 %
nitraatti	7 %
ammonium	9 %

Harrison ym. (1996) ovat käyttäneet pääkomponenttianalyysin ja multilineaarisen regressioanalyysin (PCA-MLRA) yhdistelmää PAH-yhdisteiden lähdeanalyysissä. Reseptorimallissa käytettiin 18 PAH-yhdisteen sekä 19 metallin, ammoniumin, EC:n ja anionien pitoisuuksia. Tuloksissa on esitetty 11 PAH-yhdisteen jakautuminen kuuteen päästöfaktoriin (taulukko 7).

Tulokset edustavat ikääntyneen ja näin myös osittain valikoidun orgaanisen hiukkasmassan koostumusta.

Harrisonin ym. (1996) julkaisussa ei kerrota, kuinka suuren osan massasta faktorit yhteensä selittävät. Malliin eivät sisälly puun poltosta vapautuvat hiukkaset eikä lihanpaiston päästöt, jotka Los Angelesissa muodostavat merkittävän osan (10 ja 8 %) PM2-massasta.

Taulukko 7. Päästölähteiden massaosuudet (%) PAH-yhdisteiden ja kokonaishiukkasmassan pitoisuuksista (Harrison ym. 1996).

Yhdiste	Tiepöly	Sekund. hiukkaset + öljyn poltto	Kivi- hiili	Liiken- ne	Jätteiden poltto	Tie- suola
Fluoreeni	40 ± 10	14 ± 5	4 ± 1	7 ± 2	20 ± 6	8 ± 1
Fenantreeni	33 ± 2	26 ± 5	-3 ± 1	15 ± 7	16 ± 3	13 ± 2
fluoranteeni	35 ± 4	23 ± 3	0 ± 1	12 ± 5	10 ± 2	20 ± 6
Pyreeni	36 ± 5	33 ± 3	-5 ± 2	8 ± 4	18 ± 3	10 ± 3
Kryseeni	35 ± 3	18 ± 4	22 ± 12	15 ± 8	2 ± 1	-1 ± 1
Bentso[b]- fluoranteeni	69 ± 6	20 ± 7	-1 ± 1	12 ± 5	-2 ± 2	1 ± 2
Bentso[k]- fluoranteeni	61 ± 3	8 ± 3	19 ± 4	10 ± 1	3 ± 1	-1 ± 3
Bentso[a]- pyreeni	65 ± 4	3 ± 1	5 ± 2	23 ± 8	7 ± 5	-3 ± 5
Benzo[ghi]- peryleeni	58 ± 20	-1 ± 3	4 ± 1	28 ± 18	-2 ± 1	6 ± 7
Indeno[1,2,3 -cd]pyreeni	53 ± 12	22 ± 13	1 ± 1	18 ± 5	4 ± 5	0 ± 1
Koroneeni	61 ± 12	8 ± 5	1 ± 2	32 ± 7	-1 ± 1	-1 ± 2
TSP	32 ± 5	23 ± 4	11 ± 7	25 ± 8	7 ± 2	2 ± 2

12. Olomuodon suhteen erittelemätöntä tietoa orgaanisten yhdisteiden päästöistä

12.1 Suomen ilmapäästöt ja skenaariot -projekti

Suomen ympäristökeskuksen Suomen ilmapäästöt ja skenaariot -projektissa (SIPS) (Melanen & Ekqvist 1997) selvitetään maamme ilmapäästöt kaikista päästölähteistä (pistelähteet, pien- ja hajapäästöt, maatalouden päästöt, luontopäästöt, liikennepäästöt). Orgaanisista yhdisteistä tarkastellaan VOC-yhdisteitä (haihtuvat orgaaniset yhdisteet) ja POP-yhdisteitä (vaikeasti hajoavat orgaaniset yhdisteet). Hiukkasiin sitoutunutta orgaanista massaa ei projektissa selvitetä. Tulokset raportoidaan vuosittain Euroopan Ympäristökeskukselle CORINAIR-tietokantaan.

Pistelähteiden päästötiedot perustuvat pääasiassa mittauksiin, joissa on omat virhelähteensä. Pien- ja hajapäästöt on laskettu kulutuslukujen ja päästökertoimien avulla. Päästökertoimet ovat epätarkkoja mikäli ne perustuvat kertaluonteisiin mittauksiin tai muutaman aineen koostumustietoihin, eivätkä aina ole sovellettavissa vallitseviin olosuhteisiin. Maatalouden päästökertoimia ja päästöjen arviointia leimaa suurehko epävarmuus. Luontopäästöjen arviointityö on vielä kesken.

Liikennepäästöjen laskennassa yleisten teiden ajoneuvotyyppikohtaiset liikennesuoritteet pystytään arvioimaan tielaitoksen tietorekisterin perusteella. Katusuoritteiden sijaan on huonosti tunnettu. Polttonesteen kulutus ja päästöt lasketaan myydyin polttonestemäärän perusteella. Päästöjen laskenta perustuu vuosimallin 1993 moottorin päästöihin normaalissa käyttölämpötilassa. Perusvuoden autokanta muodostuu 20 vuosimallista. Perusvuoden päästökertoimia muutetaan lukuisilla korjauskertoimilla. Vaikka suoritteisiin ja päästökertoimiin sisältyy runsaasti epävarmuustekijöitä, voidaan liikennepäästöjen arviota pitää kokonaisuutena melko luotettavana.

NMVOC-yhdisteiden (haihtuvat orgaaniset yhdisteet metaania lukuunottamatta) päästöarviot ovat taulukoissa 8 - 10. Kaikista aineista, joista haihtuu orgaanisia yhdisteitä ei ole saatavissa koostumus- ja käyttötietoja. Näin ollen laskennalliset päästömäärät eivät kerro todellista ilmaan haihtuvien orgaanisten yhdisteiden määrää. Virheet voivat olla huomattavia, kun käytetään harvoin kertaluonteisiin mitaustuloksiin tai muutaman aineen koostumustietoihin perustuvia päästökertoimia. Myös pk-teollisuuden lukumääräisesti runsaat ja erilaiset NMVOC-päästöt joudutaan arvioimaan. Suomen olot saattavat poiketa huomattavastikin päästökertoimien määritysoloista. Päästöt saattavat vaihdella myös laitetekniikasta johtuen. Kulutustuotteiden todellisia käyttömääriä on vaikea selvittää ja niissä sekä tuotteiden sisältämien liuotteiden määrissä tapahtuu muutoksia. Ongelmallisimpia alueita NMVOC-päästöjen arvioinnissa ovat puun pienpoltto (ei riittävästi tietoa), jätevesien käsittely, kaatopaikkakaasut sekä kulutustuotteet.

POP-yhdisteet ovat biologisesti huonosti hajoavia ja yleensä varsin haitallisia aineita. Merkittävä osa haitallisimmista POP-yhdisteistä muodostuu epätäydellisen palamisen seurauksena. SIPS-projektissa POP-päästöistä arvioidaan heksakloorisykloheksaani, pentakloorifenoli, heksaklooribentseeni, tetrakloorimetaani, trikloorieteeni, tetrakloorieteeni, triklooribentseeni, trikloorietaani, poly-

Taulukko 8. Ihmisen toiminnasta aiheutuvat NMVOC-kokonaispäästöt vuonna 1995 (Melanen & Ekqvist 1997).

Päästölähde	Päästö [1 000 t]
Polttoaineperäiset päästöt	
pienet lämpölaitokset	1
asunnot ja kiinteistöt	21
liikenne ja muut liikkuvat lähteet	81
maa- ja metsätalous	13
Polttoaineiden jakelu	8
Liottimien käyttö (sis. taulukossa 7 esitettävät pistelähteiden päästöt, yhteensä 33 000 t/a)	59
Jätevesien ja lietteiden käsittely	2
Yhteensä	190

Taulukko 9. Pistelähteiden (ilmoitusvelvollisten laitosten) NMVOC-päästöt toimialoittain vuonna 1995 (Melanen & Ekqvist 1997).

Toimiala	NMVOC [t]
Energiantuotanto	1
Kemian teollisuus	23
Metalliteollisuus	2
Metsäteollisuus	6
Muu teollisuus	1
Yhteensä	33

aromaattiset hiilivedyt, polyklooratut bifenyylit sekä polyklooratut debentso-dioksiinit ja -furaanit. POP-yhdisteiden päästöarviota heikentää se, että kaikkia toimintoja, joista voi aiheutua päästöjä, ei ole osattu ottaa huomioon tai päästöjen arviointia varten on käytetty kyseisistä toiminnoista kvantitatiivista tietoa vain rajoitetusti. Myös päästökertoimien käyttöön liittyy epävarmuuksia (taulukko 11).

Myös PAH-yhdisteiden määrittely vaihtelee ja päästökertoimet käsittävät laitospäätöksiä useimmiten vaihtelevan määrän yhdisteitä. Päästöarvioihin suurin vaikutus on sillä, lasketaanko naftaleeni PAH-yhdisteisiin vai ei. Naftaleenin osuus PAH-päästöissä on yleensä suurempi kuin muiden yksittäisten aromaattien (taulukko 12).

Taulukko 10. Pistelähteiden (ilmoitusvelvollisten laitosten) NMVOC-päästöt yhdisteittäin vuonna 1995 (Melanen & Ekqvist, 1997).

NMVOC-yhdiste	Päästö [t]
Aldehydit	0.07
Alifaattiset hiilivedyt	3
Alkoholit	6
Aromaattiset hiilivedyt	1
Eetterit	0.7
Esterit	2
Hiilivetyseokset	5
Ketonit	1
Muut NMVOC-päästöt v. 1995 ilmoitusten mukaan:	
Vinyylidikloridi	12
1,1,1-trikloorietaani, asetonitrili, etyleenioksidi, halogenoidut hiilivedyt, liottimet, metyleenikloridi, perkloorietyleeni ja trikloorietyleeni, joiden päästöt yhteensä	2
Yhteensä	33

Taulukko 11. PAH-, PCB- ja PCDD/F-päästöt ilmaan vuonna 1995 ((Melanen ja Ekqvist, 1997).

PAH (sis. naftaleenin) [t]	PCB [kg]	PCDD/F [I-TEG grammaa]
580	15 900	155

Taulukko 12. PAH-hajapäästöt ilmaan sektoreittain vuonna 1995 ((Melanen & Ekqvist 1997).

Lähde	Päästö [kg]	PAH-lukumäärä
Puun poltto kiinteistössä	109 000	15
Öljyn poltto kiinteistössä	2 000	15
Tieliikenne	70 000	10
Kreosottikäsitellyn puun poltto	4 700	10

12.2 CORINAIR (COrE INventories AIR)

CORINAIR on Euroopan Ympäristökeskuksen selvitys ilmansaasteiden päästöistä Euroopassa (CORINAIR: <http://www.eea.dk/frdb.htm>). Tavoitteena on harmonisoida EU-maiden päästötietojen ilmoituskäytäntö siten, että tiedot ovat vertailukelpoisia. Maat raportoivat päästöinventaarionsa vuosittain. Tietoa kerätään yhdisteistä SO₂, NO_x, NMVOC, NH₃, CO, CH₄, N₂O ja CO₂. Raskasmetallien ja POP-yhdisteiden seuranta on tulossa ohjelmaan mukaan.

CORINAIRin kuuluvat päästölähteet luokitellaan ryhmiin 1) energiantuotanto, sähkön ja lämmön yhteistuotanto ja kaukolämpö, 2) kaupalliset, laitosten ja asuntojen pienkattilat, 3) teollisuuslaitosten polttoprosessit, 4) tuotantoprosessit, 5) fossiilisten polttoaineiden kaivanto ja jakelu, 6) liuottimien käyttö, 7) tieliikenne, 8) muut liikkuvat lähteet ja koneet, 9) jätteiden käsittely ja hävittäminen, 10) maatalous ja 11) luonto.

Vuoden 1990 NMVOC-kokonaispäästöt 29 Euroopan maasta on esitetty taulukossa 13. Suomen päästöt vuonna 1990 olivat 457 240 t eli 2 %.

Taulukko 13. 29 Euroopan maan NMVOC-kokonaispäästöt vuonna 1990 (CORINAIR: <http://www.eea.dk/frdb.htm>).

	NMVOC [t]
1 energiantuotanto	55 163
2 pienkattilat	1 002 081
3 teollisuuslaitosten polttoprosessit	157 238
4 tuotantoprosessit	1 231 676
5 fossiilisten polttoaineiden kaivanto	1 383 029
6 liuottimien käyttö	4 945 565
7 tieliikenne	6 802 739
8 muut liikkuvat lähteet ja koneet	676 763
9 jätteiden käsittely ja hävittäminen	506 961
10 maatalous	758 756
11 luonto	4 452 288
Yhteensä	21 972 259

Euroopan Ympäristötoimisto on julkaissut EMEP ja CORINAIR ohjelmien yhteisen ilmapäästöjä koskevan inventaarioppaan. Opas sisältää tietoja päästöjen määrittämisestä sekä emissiofaktoreita (CORINAIR 1996).

12.3 EPA:n AIRS-tietokanta

AIRS-tietokanta (US EPA: <http://www.epa.gov/airsweb/>) sisältää Yhdysvaltojen suurten päästölähteiden päästötiedot yhdisteistä, joille EPA on asettanut terveystieteellisen raja-arvon (criteria pollutants) eli komponenteista CO, NO₂, SO₂, TSP, PM10 ja hiukkasten lyijypitoisuus. Lisäksi tietoa on VOC-päästöistä, jotka eivät kuulu kriteeriyhdisteisiin, mutta ovat kriteeriyhdisteisiin kuuluvan otsonin (smog) esiasteita. Tietokannasta pystyy hakemaan tietoa yksittäisten laitosten tarkkuudella tai SIC koodein luokiteltua tietoa. Taulukossa 14 esitetään suurten laitosten (päästö >100 t/vuosi) VOC-päästöt aloilta, joiden osuus kokonais VOC-päästöstä on >1 %. Viisi suurinta päästölähderyhmää ovat

- kemianteollisuus
- öljynjalostamot
- paperiteollisuus
- primaarinen metalliteollisuus
- kulkuvälineiden valmistus.

Tietokannassa on myös yksittäisten mittauspaikkojen ulkoilmasta määritettyjä tuloksia. Ulkoilmasta ei kuitenkaan toistaiseksi ole mitattu VOC-pitoisuuksia.

12.4 EPA:n Toxic Release Inventory

EPA velvoittaa Yhdysvalloissa toimivat tehtaot (SIC koodit 20 - 39 manufacturing) raportoimaan toksisten kemikaalien (kaikkiaan 643) päästöt ilmaan, veteen ja maaperään sekä jätekemikaalien käsittelyn. Tiedot ovat kaikkien nähtävissä internetissä (US EPA: Toxics Release Inventory: http://www.rtk.net/www/data/tri_gen.html). Raportointivelvollisia teollisuudenaloja ovat elin-tarvike-, tupakka-, tekstiili-, vaatetus-, puutavara-, huonekalu-, paperi-, kemian-, muovi-, öljynjalostus-, nahka-, kivi/savi/lasi- ja elektroniikkateollisuus, primaarinen me-

Taulukko 14. VOC-yhdisteiden päästöt Yhdysvaltojen suurista päästölähteistä (VOC-päästö >100 t/a). Listassa alat, joiden osuus >1 % kokonaispäästöstä (US EPA: <http://www.epa.gov.airswweb/>).

Industry	VOC Emissions [t/year]	Per cent of Total VOC Emissions
Chemicals and Allied Products	432775	21
Petroleum Refining and Related Industries	302096	15
Paper and Allied Products	165666	8
Primary Metal Industries	118203	6
Transportation Equipment	105008	5
Rubber and Miscellaneous Plastics Products	103536	5
Electric, Gas, and Sanitary Services	88085	4
Wholesale Trade-Non-Durable Goods	80424	4
Oil and Gas Extraction	80156	4
Fabricated Metal Products, except Machinery and Transportation Equipment	75395	4
Food and Kindred Products	72652	4
Lumber and Wood Products, except Furniture	67431	3
Printing, Publishing, and Allied Industries	67013	3
Furniture and Fixtures	59491	3
Electronic and other Electrical Equipment and Components, except Computer Equip	30801	2
Industrial and Commercial Machinery and Computer Equipn	24340	1
Wholesale Trade-Durable Goods	21744	1

talliteollisuus, metallin jatkojalostus, koneiden valmistus, kulkuvälineiden valmistus, painotalot, mittaus/valokuvaus ja sekalainen teollisuus. Tarkempaa tietoa aloista saa esimerkiksi luokittelusta Standard Industrial Codes Categories (<http://www.ebgi.com/SIC/index.htm>).

Vuonna 1995 toksisten kemikaalien massapäästöistä noin 71 % tapahtui ilmaan. Suurin osa kemikaaleista on orgaanisia yhdisteitä. Tiedoissa ei ole eritelty yhdisteiden olomuotoa tai tarkasteltu niiden muuntumaa tai reaktioita ilmakehässä.

TRI-tietokanta on kaikkien käytettävissä internetin kautta. Hakuja pystyy tekemään alueittain, yksittäisen tehtaan päästöistä, teollisuusaloittain ja teollisuusyh-

tymittäin. Lisäksi voi valita haluaako tietoa kaikkien toksisten yhdisteiden yhteispäästöistä vai yksittäisten yhdisteiden päästöistä.

Taulukossa 15 esitetään raportointivelvollisten teollisuusalojen kokonaisilmapäästöt Yhdysvalloissa, alan osuus kaikkien alojen yhteenlasketusta ilmapäästöstä sekä 12 päästö määrältään suurimman orgaanisen (päästö yli 10 000 tonnia/vuosi) ja kahden epäorgaanisen yhdisteen osuus kunkin alan päästöstä. 12 orgaanista yhdistettä (metanoli, tolueeni, ksyleeni, hiilidisulfidi, n-heksaani, metyyli etyyli ketoni, dikloorimetaani, styreeni, etyleeni, trikloorietyleeni, n-butyylialkoholi ja 1,1,1-trikloorietaani) muodostavat useimmilla aloilla 49 - 96 % kaikkiaan 643 yhdisteen kokonaispäästöstä. Vain primaarisessa metalliteollisuudessa (14 %), kivi/savi/ lasiteollisuudessa (14 %) ja tupakkateollisuudessa (3 %) näiden yhdisteiden osuus on pieni. Epäorgaanisista yhdisteistä suolahapon ja ammoniakkin päästöt ovat suurimmat. Useimmilla aloilla 12 orgaanisen ja kahden epäorgaanisen yhdisteen yhteisosuus on 67 - 99 %.

Taulukossa 16 on esitetty edellä mainittujen 12 orgaanisen yhdisteen kokonaispäästöt, yhdisteen osuus 643 toksisen yhdisteen ilmapäästöistä sekä yhdisteen päästöjen jakautuminen eri teollisuusalojen kesken. Kemianteollisuudella ja muoviteollisuudella on suuria päästöosuuksia useilla yhdisteillä, samoin kuluvälineteollisuudella ja metallien jatkojalostuksella. Paperiteollisuus on merkittävä päästölähde metanolille ja elintarviketeollisuus n-heksaanille.

Hajapäästöjen osuus toksisten yhdisteiden päästöistä vaihtelee teollisuusaloittain välillä 8 - 57 % (taulukko 15). Vastaavasti yksittäisten yhdisteiden hajapäästöt ovat 19 - 51 % kokonaispäästöistä ilmaan (taulukko 16). Paikallisen ilmanlaadun kannalta hajapäästöt ovat piippupäästöjä olennaisemmat.

Metanoli, metyyli etyyli ketoni, dikloorimetaani ja n-butyylialkoholi jakautuvat ilmaan ja veteen (Henryn lain vakio 1-100). Kaikkien 12 yhdisteen kyllästyshöyrinpaine on kuitenkin niin korkea, ettei niiden tavallisissa oloissa juuri pitäisi absorboitua olemassa olevien hiukkasten pinnalle tai muodostaa uusia hiukkasia.

Taulukko 15. Hajapäästöjen osuus 12 päästömäärältään suurimman orgaanisen yhdisteen kokonaispäästöistä teollisuusaloittain (US EPA: Toxics Release Inventory: http://www.rtk.net/www/data/tri_gen.html).

SIC-koodi	Teollisuusala	Hajapäästöjen osuus ilmapäästöistä
29	Öljynjalostus	57 %
20	Elintarviketeollisuus	53 %
27	Kirjapainot tms	49 %
33	Primaari metalliteollisuus	48 %
34	Metallien jatkojalostus	47 %
21	Tupakka	44 %
28	Kemianteollisuus	38 %
37	Kulkuvälineteollisuus	37 %
31	Nahka	35 %
35	Koneet	34 %
22	Tekstiili (ei vaatetus)	34 %
32	Kivi/savi/lasi	34 %
39	Sekalainen	33 %
38	Mittaus/valokuvaus	29 %
24	Puu	29 %
30	Muoviteollisuus	29 %
26	Paperiteollisuus	28 %
36	Elektroniikka	22 %
25	Huonekalut	20 %
23	Vaatetus	8 %

Taulukko 16. Hajapäästöjen osuus 12 päästömäärältään suurimman orgaanisen yhdisteen kokonaispäästöistä yhdisteittäin (US EPA: Toxics Release Inventory: http://www.rtk.net/www/data/tri_gen.html).

Yhdiste	Hajapäästöjen osuus ilmapäästöistä
n-Heksaani	51 %
Etyleeni	44 %
Trikloorietyleeni	43 %
1,1,1-Trikloorietaani	41 %
Dikloorimetaani	40 %
Metanoli	36 %
Tolueeni	35 %
Metyyli etyyli ketoni	34 %
Styreeni	30 %
Ksyleeni (isomeerien seos)	28 %
Hiilidisulfidi	25 %
n-Butyyli alkoholi	19 %

12.5 EPA:n ilmansaasteiden päästökäsitteet

EPA on tehnyt kokoomateoksen ilmansaasteiden päästökäsitteistä (US EPA: AP-42, osa 1: <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42.html>). Teoksen viidennessä painoksessa on tietoa yli kahdestasadasta stationaarisesta päästölähdeluokasta. Lähteistä esitetään lyhyt kuvaus käytetyistä prosesseista sekä niiden päästölähteistä. Useista aloista on lisäksi kerrottu alalla yleisesti käytetyistä ilmansuojelumenetelmistä. Ilmansaasteiden päästömäärien arviointiin on esitetty alakohtaisia päästökäsitteitä, jos niitä on ollut saatavilla.

AP-42 käsittelee neljätoista tärkeää lähdeyhmää, joita ovat ulkoiset polttoprosessit, kiinteän jätteen hävittäminen, sisäiset polttoprosessit, haihtuminen, öljynjalostus, orgaaninen kemianteollisuus, nesteiden säilytysastiat, epäorgaaninen kemianteollisuus, elintarviketeollisuus ja maatalous, puutuoteteollisuus, mineraalituoteteollisuus, metalliteollisuus, sekalaiset lähteet sekä kasvihuonekaasujen biogeeniset lähteet.

Päästökategoriat luokitellaan viiteen luokkaan (A - E) sen mukaan, miten hyvin ne soveltuvat kuvaamaan useiden samantyyppisten lähteiden päästöjä. Luokituksen tekevät asiantuntijat ja arvostelijat. Luokitus voi vaihdella suuresti, sillä kategoriat voivat perustua mittauksiin, mallitukseen, massatasapainolaskuihin tai muuhun informaatioon. Luokitus on kaksivaiheinen. Ensimmäinen määritetään faktorien muodostamisessa käytettävien päästötietojen luotettavuus. Seuraavaksi arvioidaan faktorin käyttökelpoisuus arvioitaessa kyseisen lähdeyyppin vuotuista kansallista keskiarvopäästöä (AP-42: Emission Ratings: <http://www.epa.gov/oar/oaqps/efactors.html#ratings>).

Päästötiedot luokitellaan neljään laatuluokkaan (A - D), jotka ovat:

- A. Testit perustuvat luotettavaan menetelmään ja ne on raportoitu riittävän tarkasti
- B. Testit perustuvat yleisesti ottaen luotettavaan menetelmään, mutta niitä ei ole raportoitu riittävän tarkasti
- C. Testit perustuvat menetelmään, jonka luotettavuutta ei ole testattu tai uuteen menetelmään tai taustatiedot ovat liian puutteelliset.
- D. Testit perustuvat menetelmään, jota ei pidetä luotettavana, mutta jolla saadaan arvio päästön suuruusluokasta

Päästökategorien luokat ovat:

- A. Erinomainen. Faktori perustuu A- tai B-luokan lähdeaineistoon, joka on peräisin useasta satunnaisesti valitusta laitoksesta. Lähdeyyppi on riittävän suppea, jotta päästöjen vaihtelu on minimoitu.
- B. Keskiarvoa parempi. Faktori perustuu A- tai B-luokan lähdeaineistoon, joka on peräisin riittävän monesta laitoksesta. Vaikka mitään spesifistä virhettä ei näyttäisi olevan, ei ole varmaa, edustavatko testatut laitokset satunnaisotosta kyseisestä teollisuuden alasta. Lähdeyyppi on riittävän suppea, jotta päästöjen vaihtelu on minimoitu.
- C. Keskimääräinen. Faktori perustuu A-, B- tai C-luokan lähdeaineistoon, joka on peräisin riittävän monesta laitoksesta. Vaikka mitään spesifistä virhettä ei näyttäisi olevan, ei ole varmaa, edustavatko testatut laitokset satunnaisotosta

kyseisestä teollisuuden alasta. Lähdeyyppi on riittävän suppea, jotta päästöjen vaihtelu on minimoitu.

D. Keskimääräistä huonompi. Faktori perustuu A-, B- tai C-luokan lähdeaineistoon, joka on peräisin muutamasta laitoksesta. On syytä olettaa, etteivät laitokset edusta satunnaisotosta kyseisestä teollisuuden alasta. Lähdeyyppin sisällä saattaa esiintyä vaihtelua.

E. Heikko. Faktori perustuu C-tai D-luokan lähdeaineistoon. Voi olla syytä olettaa, etteivät laitokset edusta satunnaisotosta kyseisestä teollisuuden alasta. Lähdeyyppin sisällä saattaa esiintyä vaihtelua.

Päästökattoreita on seuraaville orgaanisen aineen komponenteille: kokonais OC (TOC), kokonais OC metaania lukuunottamatta (TNMOC), haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC), polysyklinen orgaaninen aines (POM) sekä aldehydit. Näistä faktoreista on taulukossa ilmoitettu laatuluokka. Yhdistetasolla ilmoitetuista orgaanisista yhdisteistä sekä metallien päästökattoreista on laatuluokan lisäksi ilmoitettu, kuinka monen yhdisteen tai metallin tiedot faktoriin sisältyy. Joillain aloilla polyaromaattisten hiilivetyjen (PAH) faktorit on ilmoitettu erikseen. Lisäksi taulukossa on kooste lähteiden hiukkaspäästökattoreista. Hiukkasmaisen orgaanisen aineen osuutta ei näiden faktoreiden avulla pysty määrittämään.

Useimmilla aloilla päästöt vaihtelevat laitoksittain niin suuresti, ettei yleistä päästökattoria voida määrittää. Esitetyistäkin faktoreista suurin osa kuuluu laatuluokkiin D tai E eli ovat tasoltaan suhteellisen huonoja.

13. Yhteenveto

Orgaaniset yhdisteet jakautuvat ilmassa kaasu- ja hiukkasmaan kesken. Orgaaniset hiukkasyhdisteet muodostavat noin 30 % kaupunki-ilman PM_{2.5}-massasta. Orgaaniset aerosolit ovat tärkeitä terveysvaikutusten, alailmakehän otsonin, näkyvyyden ja maapallon säteilytasapainon kannalta. Orgaanisesta hiukkaskomponentista, sen lähteistä ja koostumuksesta, tiedetään kuitenkin varsin vähän.

Hiukkasiin sitoutuneita orgaanisia yhdisteitä vapautuu ilmakehään sekä luonnosta että ihmistoiminnan seurauksena useista kymmenistä lähdeyypeistä. Suorien hiukkaspäästöjen lisäksi ilmakehässä muodostuu merkittäviä määriä sekundaari-

sia hiukkasia orgaanisista kaasusta ja höyryistä kemiallisten reaktioiden ja kondensaation kautta.

Laajin orgaanisia hiukkaspäästöjä koskeva selvitys on tehty Los Angelesissa. Päästöjen koostumusta on tutkittu sekä PM10- että PM2-hiukkasista. PM2-hiukkasiin sitoutuneiden orgaanisten yhdisteiden päästölähteitä on arvioitu myös reseptorimallin avulla. Suurimmiksi päästölähteiksi havaittiin liikenne, lihan kypsäminen sekä puun poltto takoissa.

Suomessa orgaanisten yhdisteiden hiukkasfaasipäästöjä ei ole selvitetty lainkaan. Suomen ympäristökeskus arvioi tosin vuosittain haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (VOC) ja vaikeasti hajoavien orgaanisten yhdisteiden (POP) päästöt Suomessa kaikista päästölähteistä. Tulokset raportoidaan vuosittain Euroopan Ympäristökeskuksen CORINAIR-tietokantaan.

Yhdysvalloissa suurten päästölähteiden VOC-päästöt raportoidaan AIRS-tietokantaan. EPA velvoittaa teollisuuden raportoimaan myös toksisten orgaanisten (ja epäorgaanisten) yhdisteiden päästöt. Tulokset ovat nähtävillä TRI-tietokannassa. Tietokannassa ei ole mainintaa yhdisteiden olomuodosta.

EPA on myös koonnut tietoa ilmansaasteiden päästökattoreista yli kahdestasadasta stationaarisesta päästölähdeluokasta. Tietoa orgaanisten yhdisteiden päästöistä on kuitenkin vain muutamista lähdetyypeistä. Useimmilta aloilta ei ole tehty tarpeeksi luotettavia mittauksia ja usein päästöt vaihtelevat laitoksittain niin suuresti, ettei yleistä päästökattoria ole voitu määrittää.

Orgaanisten hiukkaspäästöjen karkea arviointi Suomessa voidaan tällä hetkellä perustaa vain Suomen orgaanisten yhdisteiden kokonaispäästöjen ja Euroopan sekä Yhdysvaltojen tietokantojen vertailuun ja arvioon hiukkasosuudesta Yhdysvalloissa tehtyjen mittausten pohjalta. Haihtuvien yhdisteiden päästöjen lisäksi on tällöin luotava arvio puolihaihtuvien ja tiivistyvien yhdisteiden osuuksille, mikä tarkoittaa tutkimuspanostusta selvitystyöhön näillä alueilla. Käyttämällä hyväksi teoreettisia laskelmia orgaanisten kaasujen adsorptiosta ja absorptiosta hiukkasiin voidaan yhdisteiden sitoutumisen astetta ja määrää hiukkasmuotoon sekä orgaanisten hiukkaspäästöjen määrää pyrkiä laskennallisesti estimoimaan Suomen sääoloissa. Tulosten varmentamisessa on kuitenkin käytettävä hyväksi ulkomailla tehtyjä orgaanisten yhdisteiden hiukkaspäästöjen yksityiskohtaisia

mittaustuloksia. Sellaisilla toiminnan alueilla, joissa tiedot kaasumaisistakin päästöistä kokonaan puuttuvat Suomessa, kuten turvevoimaloiden tai selluteollisuuden orgaanisista hiukkaspäästöistä, tarvitaan omia selvityksiä. Suomessa on myös selkeästi panostettava päästöjen kokeellisiin määrittäisiin.

Orgaanisten yhdisteiden hiukkaspäästöjen suora mittaus on vaikea johtuen sekä hankalista havaintomenetelmistä että yhdisteiden kemiallisesta ja fysikaalisesta reaktiivisuudesta päästön aikana ja sen jälkeen. Näitä suoria mittauksia pitää tehostetusti kehittää ja ottaa käyttöön. Orgaanisia hiukkaspäästöjä voidaan tosin tutkia epäsuorasti analysoimalla orgaaninen aines kokonaisuutena tai tutkimalla päästön kemiallinen koostumus kerätystä hiukkasnäytteestä jälkikäteen. Kemiallisten analyysien tekoa hiukkasfaasista haittaa kuitenkin yhdisteiden huono erotuvuus ja usein vain alle kymmenesosa orgaanisista komponenteista voidaan tunnistaa.

Taajamissa ja tausta-alueilla tehdyt kokeelliset havainnot hiukkasmassan koostumuksesta viittaavat vahvasti siihen, että orgaanisten yhdisteiden osuus hiukkasissa voi ylittää aina 40-50 prosenttiin pienhiukkasmassasta. Yhdisteiden keskittyminen erityisesti pienhiukkasiin merkitsee, että nämä biologisesti aktiiviset yhdisteet kulkeutuvat kauas päästölähteistä hengitysilmään, yläilmakehään ja valtamerien ylle.

Lähteet

Appel, B. R. 1993. Atmospheric Sample Analysis and Sampling Artifacts. Kirjassa: Willeke K. & Baron P. A. (toim. Aerosol measurement - principles, techniques, and applications. S. 233 - 259. New York: Van Nostrand Reinhold.

Barthelmie, R. J. & Pryor, S. C. 1997. Secondary organic aerosols: formation potential and ambient data. Science of the Total Environment. s. 205, 167 - 178.

Cadle, S. H. & Groblicki, P. J. 1982. An evaluation of methods for the determination of organic and elemental carbon in particulate samples. Kirjassa: Wolff, G. T. & Klimisch, R. L. (toim.) Particulate carbon: Atmospheric life cycle. New York: Plenum Press. S. 89 - 109.

Cass, G. R., Boone, P. M. & Macias, E. S. 1982. Emissions and air quality relationships for atmospheric carbon particles in Los Angeles. Kirjassa: Wolff, G. T. & Klimisch, R. L. (toim.) Particulate carbon: Atmospheric life cycle. New York: Plenum Press. S. 207 - 240.

CORINAIR. European Environmental Agency. Databases and Information Resources. Air Emissions.: <http://www.eea.dk/frdb.htm>.

CORINAIR 1996. Joint EMEP/CORINAIR Atmospheric Emission Inventory Guidebook, First Edition. Copenhagen: European Environment Agency, (<http://www.eea.dk/aegb/indice.htm>).

Eldred R.A., Cahill T.A., Flocchini R.G. 1997. Composition on PM_{2.5} and PM₁₀ Aerosols in the IMPROVE Network. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 47, 194-203.

Fessenden R.J ja Fessenden J.S. 1990. *Organic Chemistry*. 4th Edition. Brooks/Cole, 1137 sivua.

Freeman D.J. and Cattell C.R. 1990. Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, 24, 1581-1585.

Harrison, R.M., Smith D.J.T, Luhana L. 1996. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K. *Environmental Science and Technology*, 30, 825-832.

Hildemann L.M., Markowski G.R., Cass G.R 1991. Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol. *Environmental Science and Technology*, 25, 744-759.

Jenkins B.M., Jones A.D., Turn S.Q., Williams R.B. 1996. Particle concentrations, gas-particle partitioning, and species intercorrelations for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) emitted during biomass burning. *Atmospheric Environment*, 30, 3825-3835.

Junge, C .E. 1977. Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants. Kirjassa: Suffett, I. H. (toim.). Fate of pollutants in air and water environments. Part I. New York: Wiley. S. 7 - 26.

Juntto, S. 1994. Monimuuttujamenetelmien käyttö ilmansaasteiden lähdeanalyysissä. Lisensiaattitutkielma. Helsinki: Helsingin yliopisto, kemian laitos, analyttisen kemian osasto. 164 s.

Malm, W .C., Sisler, J. F., Huffman, D., Eldred, R. A., Cahill, T. A. 1994. Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States. Journal of Geophysical Research, Vol 99, (D1), s. 1347 - 1370.

McDow, S. R. & Huntzicker, J. J 1990. Vapor adsorption artifact in the sampling of organic aerosol: face velocity effects. Atmospheric Environment, Vol 24A, no. 10, s. 2563 - 2571.

Miguel, A. H. & de Andrade, J. B. 1986. Reactivity of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during aerosol sampling: effects of face velocities. Kirjassa Aerosols: Formation and reactivity, Proc. 2nd International Aerosol Conference, Berlin. London: Pergamon Press. S. 519 - 522.

Melanen, M. & Ekqvist, M. 1997. Suomen ilmapäästöt ja niiden skenaariot (SIPS-projekti). Tietojärjestelmän tietopohja ja alustavia tuloksia. Suomen ympäristö 131. Helsinki: Suomen ympäristökeskus.

Miranda, J., Cahill, T. A., Morales, R. J., Aldape, F., Flores, M. J. & Díaz, R.V. 1994. Determination of elemental concentrations in atmospheric aerosols in Mexico City using proton induced X-ray emission, proton elastic scattering, and laser absorption. Atmospheric Environment, vol. 28, s. 2299 - 2306.

Pryor, S. C., Simpsons R., Guise-Bagley, L., Hoff, R. & Sakiyama S. 1997. Visibility and aerosol composition in the Fraser Valley during REVEAL. Journal of the Air & Waste Management Association, vol. 47, s. 147 - 156.

Raunemaa, T. & Yli-Tuomi, T. 1997. The composite variables of fine aerosol reconstructed mass at Rautavaara IMPROVE site in Finland. *Journal of Aerosol Science*, vol. 28, no. S1, s. 235 - 236.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. & Simoneit, B. R. T. 1991. Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations. *Environmental Science and Technology*, vol. 25, s. 1112 - 1125.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. & Simoneit, B. R. T. 1993a. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalys-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environmental Science and Technology*, vol. 27, s. 636 - 651.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. & Simoneit, B. R. T. 1993b. Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic Brake lining dust: roads as sources and sinks. *Environmental Science and Technology*, vol. 27, s. 1892 - 1904.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. & Simoneit, B. R. T. 1993c. Sources of fine aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. *Environmental Science and Technology*, vol. 27, s. 2700 - 2711.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. & Simoneit, B. R. T. 1993d. Sources of fine organic aerosol. 5. Natural Gas Home Appliances. *Environmental Science and Technology*, vol. 27, s. 2736 - 2744.

Rogge, W. F., Mazurek, M. A., Hildemann, L. M., Cass, G. R. & Simoneit, B. R. T. 1993e. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: Identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment*, vol. 27A, s. 1309 - 1330.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T. 1994. Sources of fine organic aerosol. 6. Cigarette smoke in the urban atmosphere. *Environmental Science and Technology*, vol.28, no. 7, s. 1375 - 1388.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T. 1997a. Sources of fine organic aerosol. 7. Hot asphalt roofing tar pot fumes. *Environmental Science and Technology*, vol. 31, no. 10, s. 2726 - 2730.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. & Simoneit, B. R. T. 1997b. Sources of fine organic aerosol. 8. Boilers burning No. 2 distillate fuel oil. *Environmental Science and Technology*, vol. 31, no. 10, s. 2731 - 2737.

Shah, J. J., Johnson, R. L., Heyerdahl, E. K. & Huntzicker, J. J. 1986. *Journal of the Air Pollution Control Association*, vol. 36, s. 254 - 257.

Shauer, J. J., Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. & Simoneit, B. R. T. 1996. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmospheric Environment*, vol. 22, s. 3837 -3 855.

Sander, R. 1996. <http://www.science.yorku.ca/cac/people/sander/res/henry.html>.

Solomon, P. A., Fall, T., Cass, G. R., Gray, H. A. & Davidson, A. 1989. Chemical characteristics of PM10 aerosols collected in the Los Angeles Area. *Journal of the Air Pollution Control Association*, vol. 39, s. 154 - 163.

Standard Industrial Codes - Categories: <http://www.ebgi.com/SIC/index.htm>.

US EPA 1997. National ambient air quality standards (NAAQS) <http://www.epa.gov/airs/criteria.html>.

US EPA. AIRS-tietokanta: <http://www.epa.gov/airsweb/>.

US EPA: AP-42: Compilation of air pollutant emission factors. Emission factor ratings: <http://www.epa.gov/oar/oaqps/efactors.html#ratings>.

US EPA: AP-42: Compilation of air pollutant emission factors. Vol. 1: Stationary point and area sources. 5.painos: <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42.html>.

US EPA: Toxics release inventory: http://www.rtk.net/www/data/tri_gen.html.

Yamasaki, H., Kuwata, K. & Miyamoto, H. 1982. Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, vol. 16, no. 4, s. 189 - 194.

Zelenski, S. G., Hunt, G. T. & Pangaro, N. 1979. Comparison of SIM GC/MS and HPLC for the detection of polynuclear aromatic hydrocarbons in fly ash collected from stationary combustion sources. *Julkaisussa: Bjørseth, A. & Dennis, A. J. (toim.). Polynuclear aromatic hydrocarbons: Chemistry and biological effects. 4th International Symposium on Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Battelle: Battelle Columbus Laboratories. S. 589 - 597.*

Ålander, T. & Raunemaa, T. 1997. Thermal optical method in automotive particle emission carbon analysis. *Journal of Aerosol Science*, vol 28, suppl. 1, s. S543 - S544.

133T Suomen pienhiukkaskuormitus: taseiden arviointi lähderyhmittäin

Mukana olevat yritykset ja organisaatiot

Kuopion yliopisto, Helsingin yliopisto, Ilmatieteen laitos

Yhteystiedot

Kuopion yliopisto, Ympäristötieteiden laitos

PL 1627, 70211 Kuopio

Puh. (017) 162 211, faksi (017) 163 229

Vastuunalainen johtaja ja tutkijat

Vastuunalainen johtaja: FT Taisto Raunemaa, Kuopion yliopisto, Ympäristötieteiden laitos

Tutkijat: Tarja Yli-Tuomi, Satu Seppälä, Kuopion yliopisto, Liisa Jalkanen, Ilmatieteen laitos

Projektin kesto

1.1.1996 - 31.1.1998

Projektin kustannukset

1997: 416 000 mk, josta Tekesin osuus 250 000 mk

Projektin kuvaus

Tutkimuksen päätavoitteena on erilaisia analysointimenetelmiä käyttäen selvittää miten käyttökelpoinen on suomalainen mittausaineisto arvioitaessa Suomen pien-hiukkaskuormituksen koostumusta ja aikakehitystä ja miten pienhiukkasa-ineisto soveltuu eri lähderyhmien arviointiin ja miten sitä voitaisiin soveltaa laajempaan väestön hiukkasaltistumisen arviointiin. Suuren osan pienhiukkaskuor- mituksesta on arvioitu aiheutuvan energian tuottamiseen ja käyttöön liittyvistä toimista.

Tutkimuksessa selvitetään myös pienhiukkasten mittausmenetelmien ja tulosten vertailtavuutta. Vuoden 1997 aikana tutkimuksessa keskityttiin kaupunkien mit- tausverkoista saatujen PM10-pitoisuuksien analyysiin ja toteutettiin kaksi mit- taussarjaa. Ensimmäisessä osassa vertailtiin eri tutkimuslaitosten käyttämien hiukkas-keräinten antamia tuloksia sekä PM10- että PM2.5-massalle. Näytteiden alkuainekoostumus on analysoitavana Yhdysvalloissa. Toisessa mittaussarjassa tutkittiin miten orgaanisen hiukkaskomponentin ja OC/EC-suhteen määrittäminen onnistuu ulko-ilman hiukkasnäytteistä ja miten erityisesti PAH-pitoisuudet ovat mitattavissa pientehokeräimiä käytettäessä. Aikaisempaan ainekoostumusta ana- lysoivaan tutki- muksen osaan liittyen Rautavaaralla kerätyt PM2.5-näytteet vuo- silta 1993 - 1996 ovat analysoitavana Kalifornian yliopistossa Davisissa. Tulok- set ovat käytettävissä keväällä 1998. Eri lähteiden osuutta Suomessa havaitta- vaan pienhiukkaskuormitukseen ja tutkimustarvetta arvioidaan lähemmin tutki- mushankkeen loppuraportissa.

1. Johdanto

Ihmiset altistuvat pienhiukkasille kaikissa ympäristöissä niin ulko- kuin sisä-il- massakin. Korkeiden hiukkaspitoisuuksien on jo kauan tiedetty olevan tervey- delle haitallisia, mutta viime vuosina julkaistut laajat epidemiologiset tutkimuk- set viittaavat siihen, että nykyisiä raja-arvoja alhaisemmilla pitoisuuksilla voi olla yhteyttä terveyshaittoihin. Haittojen arvellaan johtuvan ennen kaikkea pien- hiukka-sista ($d < 2,5 \mu\text{m}$), sillä ne deposioituvat syväälle keuhkoihin ja niiden ke- miallinen koostumus poikkeaa luonnon tyyppillisestä hiukkaspölystä enemmän kuin suurten hiukkasten.

Suomessa ei alle 2,5 µm hiukkasten pitoisuuksista ole kovinkaan runsaasti tietoa saatavilla, mutta taajamien mittausverkostojen tuottamia PM10-pitoisuuksia voidaan yrittää käyttää yleiskäsityksen muodostamiseen massakuormituksesta.

Erityisen tärkeäksi systemaattisen analyysin tekee tarve arvioida puhdistustekniikoiden tai rajoittavan lainsäädännön vaikutusta kuormitukseen tai sen osiin. Tällöin on voitava varsin selkeästi osoittaa paitsi epäpuhtauden lähde myös vaikutuksen laajuus. Tällä hetkellä käytävissä olevan tiedon perusteella voidaan sanoa, että tiedot ovat varsin lyhyellä aikajänteellä tehdyistä mittauksista, jolloin sekä säätila että päästön jaksottaisuus antavat helposti harhaisia tuloksia.

Tällä hetkellä hiukkasten alkuperää koskeva tieto on spekulatiivista tai puuttuu kokonaan. Lähdearviointia varten tarvitaan tietoa paitsi hiukkasten pitoisuudesta, myös kokojakaumasta ja koostumuksesta sekä päästöissä että ympäristössä. Päästökertoimista on tietoa metalleista, mutta tieto hiukkaspäästöjen koostumuksesta ja päästön muuntumasta kokofraktioittain puuttuu kokonaan. Kun metallien osuus pienhiukkaskuormasta on suhteellisen pieni, on orgaanisen sekä sulfaatteja ja nitraatteja sisältävien komponenttien tuntemiseen yhä suurempi tarve.

Kun paikallista ja myös alueellista kokonaiskuormitusta on vuosien kuluessa selvitetty, tutkimukset ovat olleet varsin suppeita ja menetelmät toisistaan poikkeavia. Menetelmien käyttökelpoisuuttakaan ei juuri ole testattu.

2. Tulokset 1997

2.1 Taajamien PM10-pitoisuudet

Tutkimuksessa on tarkasteltu 17 paikkakunnan (22 paikan) PM10-vuosikeskiarvoa vuosina 1991, 1992 ja 1995 siltä osin kun aineistoa on ollut saatavilla. Aineisto on tuotettu kaupunkien mittausverkoissa. Mittauspisteet sijaitsevat kaupunkien keskustoissa ja on aikanaan valittu kaasumaisten yhdisteiden mittaamiseksi.

Eri laitteiden antamien tulosten välillä havaittiin suuria eroja (Raunemaa & Yli-Tuomi 1997a). Erot johtuvat mittausmenetelmien eroista (taulukko 1). Näistä

Weddingin PM10 sekä TEOM ovat EPA:n hyväksymiä menetelmiä, ja seuraavassa käsitellään vain niiden tuloksia. Tiedot 17 mittauspaikalta ovat taulukossa 2.

Taulukko 1. Suomessa PM10-mittauksissa yleisimmin käytettyjen laitteiden ominaisuuksia.

	Kimoto 131	Wedding PM10	TEOM	Eberline
Menetelmä	PM10 HIVOL	PM10 HIVOL	Tapered Element Oscillating Microbalance	β -säteilyn vaimeneminen
PM10 inlet	Impaktori	Sykloni	Impaktori	Impaktori
Suodatinmateriaali	Lasikuitu	Lasikuitu	Teflonpäällystetty lasikuitu	Lasikuitu
Suodattimen koko [mm]	ϕ 120	203 x 254	ϕ 12.7	Nauha, leveys \approx 30
Virtaus [l/min]	400	1133	3	1000
Jakso	1 vrk Joka 3. päivä	1 vrk Joka 3. päivä	3 min (jatkuvatoiminen) Tietyn massakertymän jälkeen (1½-2 kk väli)	10 min (jatkuvatoiminen)
EPA metodi		EPA reference method RFPS-1087-062	EPA equivalent method EQPM-1090-079	
Huomautettavaa	Mittauskammion lämpötila + 50 °C			

Viidessä paikassa mittauspisteen korkeus maanpinnasta tai etäisyys tiestä on suurempi kuin muissa kaupungeissa. Mittauspaikan sijainti vaikuttaa pitoisuusarvoon ja niinpä näissä pisteissä PM10-vuosikeskiarvo on keskimäärin 25 % pienempi kuin asukasluvun tai liikennemäärän perusteella voisi olettaa. Kun Kuopiossa mittauspiste vaihdettiin kadun viereltä (etäisyys tiehen 10 m) puistomaisen alueen keskelle (etäisyys tiehen 50 m), havaittu pitoisuus pieneni kolmasosaan (Kuopion ilmanlaatu 1994). Etäisyyden ja korkeuden korjaamista laskennallisilla perusteilla ei pidetty luotettavana, joten poikkeavat pisteet on jätetty tämän tutkimuksen jatkokäsittelystä pois.

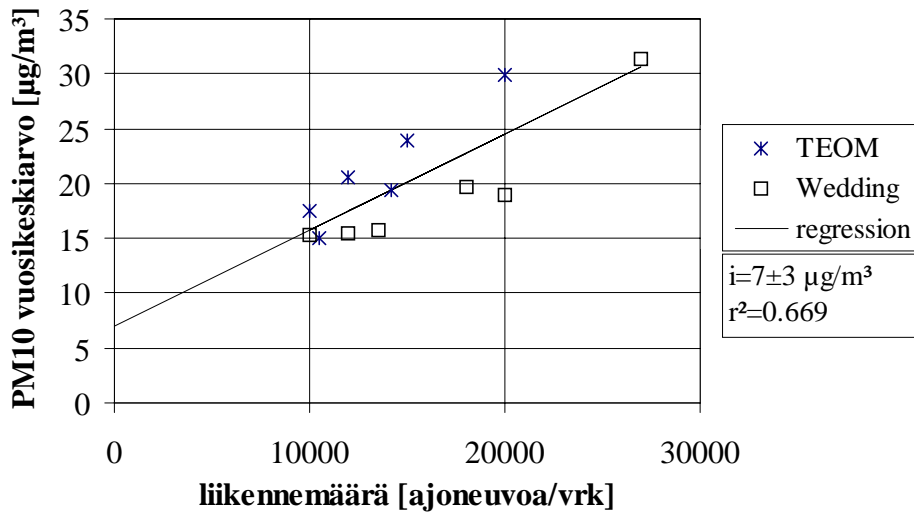
Taulukko 2. Mittauspaikan tiedot TEOM ja Wedding pisteistä sekä PM10 vuosikeskiarvo 1995.

1995	Etäisyys tiestä m	Korkeus m	Menetelmä	PM10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Helsinki, Töölö	5	4	TEOM	30
Hämeenlinna	20	2,5	TEOM	19
Jyväskylä	15	2,5	TEOM	15
Kouvola	10	4	TEOM	18
Kuopio	50	4	TEOM	13
Oulu, keskusta	5	4	TEOM	21
Tampere	5	5	TEOM	24
Vaasa	11	9	TEOM	19
Espoo, Leppävaara	25	4	Wedding	19
Helsinki, Kaisaniemi	-	14	Wedding	22
Helsinki, Rautatieasema	2	4	Wedding	31
Helsinki, Vallila	20	12	Wedding	19
Kajaani	5	10	Wedding	11
Lahti, Möysä	20	5	Wedding	15
Lahti, tori	10	3	Wedding	16
Seinäjoki	5	2	Wedding	16
Vantaa, Tikkurila	2	4	Wedding	20

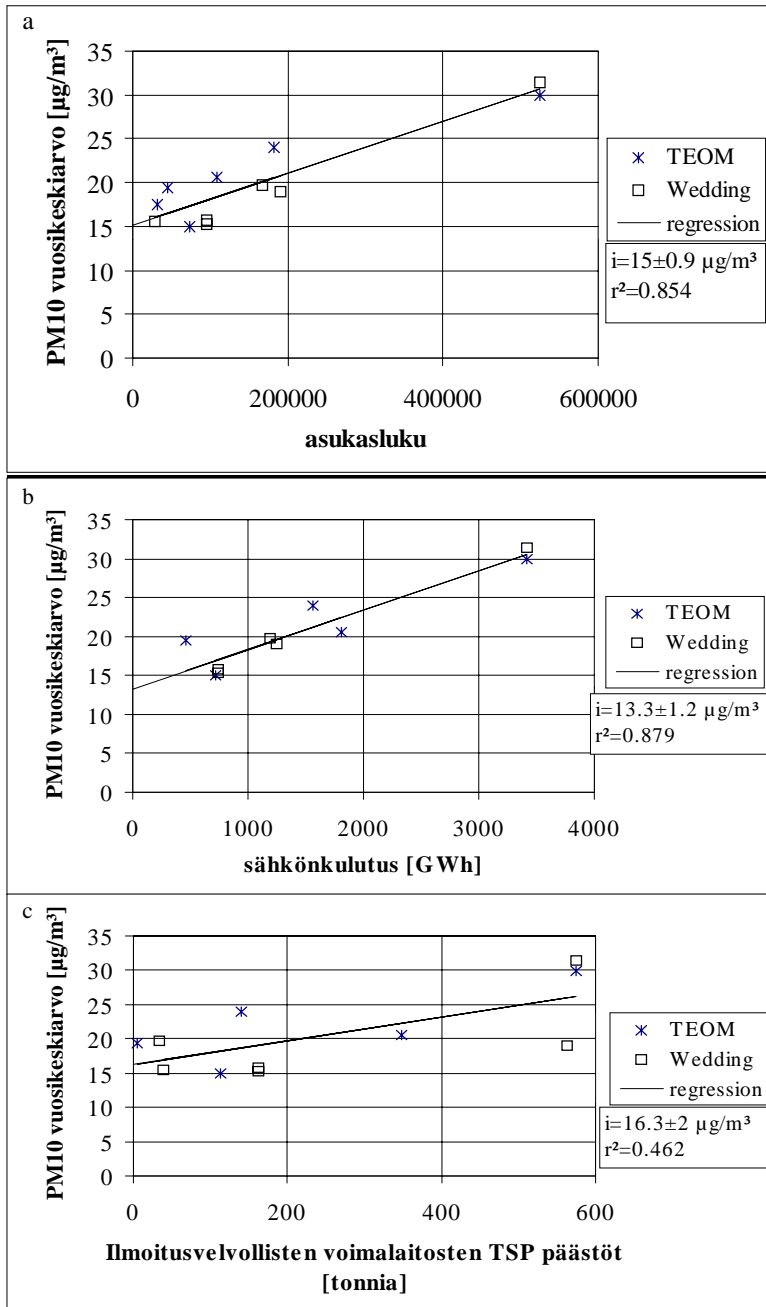
PM10-vuosikeskiarvoon vaikuttavat mm. sääolosuhteet. Useimmilla paikkakunnilla mittaukset aloitettiin vasta 1990-luvun alussa, joten pitkiä näytesarjoja ei ole olemassa. Vantaan Tikkurilassa PM10-pitoisuuksia on mitattu vuodesta 1990 lähtien. Näiden kuuden vuoden keskiarvo on $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ja keskihajonta $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Suurin vuosikeskiarvo ($23 \mu\text{g}/\text{m}^3$) on mitattu vuonna 1990 ja pienin ($16 \mu\text{g}/\text{m}^3$) vuonna 1993 (Aarnio ym. 1996). Helsingissä vuoden 1990 keskilämpötila oli $+6,7 \text{ }^\circ\text{C}$ ja vuoden 1993 $+5,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (Laakso 1998).

2.1.1 PM10-vuosikeskiarvo ja eräät energian tuotto- ja käyttösektorit

Kuvassa 1 on esitetty TEOM ja Wedding paikkakuntien PM10-vuosikeskiarvo lähikadun liikennemäärän mukaan. Vastaavat kuvaajat PM10-vuosikeskiarvolle asukasluvun, sähkönkulutuksen (Sähkölaitostilasto 1995) sekä kaupunkien ilmoitusvelvollisten voimalaitosten TSP-päästöjen (Suomen ympäristökeskus, 1995) suhteen ovat kuvissa 2a-c.



Kuva 1. PM10-vuosikeskiarvo lähikadun liikennemäärän mukaan vuonna 1995. Regressioyhtälö: $PM10 = (9 \pm 2)10^{-4} (\mu\text{g}/\text{m}^3)(\text{ajoneuvoa}/\text{vrk})^{-1} * \text{liikennemäärä} + (7 \pm 3)\mu\text{g}/\text{m}^3$.



Kuva 2. PM10-vuosikeskiarvo asukasluvun, sähkönkulutuksen (Sähkölaitostilasto 1995) sekä ilmoitusvelvollisten voimalaitosten TSP-päästöjen (Suomen ympäristökeskus 1995) mukaan vuonna 1995.

Liikenne

Liikennemäärän ja PM10-pitoisuuden välinen regressio on hyvä ($r^2 = 0,669$). 10 000 ajoneuvoa/vrk lisäys liikennemäärässä nostaa ajoväylän lähellä havaittavaa PM10-vuosikeskiarvoa $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (kuva 1). Tulos sisältää epävarmuustekijöitä ja tarkemmat mittaukset liikennemäärän ja pienhiukkaspitoisuuden yhteyden selvittämiseksi ovat tarpeen. Laskennalliseksi pohjatasoksi saadaan $7 \pm 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Kun liikennemäärä on 10000 ajoneuvoa/vrk, aiheutuisi noin 50 % pienhiukkaskuormituksesta suoraan lähiliikenteestä.

Pelkästään massapitoisuuteen perustuva analyysi liikenteen ja pienhiukkasten yhteydestä ei kuitenkaan ole riittävä. Myös liikenneindikaattoria varten tarvitaan koostumusanalyysijä. Ulkomailla liikenteen ja hiukkaspitoisuuden välinen yhteys on osoitettu kemiallisen koostumuksen avulla. Birminghamissa PM2.5-massa koostui pääasiassa kaukokulkeuman sekundaarisista sulfaatti- ja nitraattihiukkasista sekä liikenteen suorista hiukaspäästöistä. Kokofraktio 2,5 - 10 μm koostui lähinnä liikenteen nostattamasta tiepölystä. Liikenteen suorat hiukaspäästöt muodostivat talvella 41 % PM2.5- ja 32 % PM10-massasta ja vastaavasti kesällä 40 % ja 23 % (Harrison ym. 1997).

Santa Barbarassa Kaliforniassa ajoneuvojen suorat päästöt muodostivat mittaus-ten perusteella PM10-massasta 30 - 42 %, liikenteen nostama tiepöly 25 - 27 % ja meriaerosoli 18 - 23 % (Chow ym. 1996). Nämä tulokset täsmäivät Englannissa saatuihin arvoihin.

Liikennemäärää ja pienhiukkasia esittävästä kuvasta 1 käy ilmi, että TEOM antaa noin 20 % suurempia PM10-arvoja kuin Wedding. TEOMin suuremmat arvot olivat yllätys, sillä TEOMissa keräyskammion lämpötila on $+50 \text{ }^\circ\text{C}$, jolloin puolihihtuvista yhdisteistä (mm. ammoniumnitraatti sekä osa orgaanisista yhdisteistä) häviää enemmän kuin alemmissä lämpötiloissa. Eron TEOMin ja Weddingin tulosten välillä voidaan tulkita johtuvan laitteiden erilaisesta leikkausrajasta.

Asukasluku ja energiankäyttö ja PM10-vuosikeskiarvo

Asukasluvun ja PM10-vuosikeskiarvon tarkastelu antaa taustapitoisuudeksi $15 \pm 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (kuva 2a). Kaukolämmän kulutus (Kaukolämpötilasto 1995) antaa lähes

yhtäpitävän tuloksen asukasluvun kanssa, sen sijaan sähkönkulutus tuottaa alemman arvon $13 \pm 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (kuva 2b). Koska asukasluku ja ajosuorite riippuvat toisistaan (Kanner 1997) voidaan päätellä noin 20 000 asukkaan taajamissa liikenteen ja muun tausta osuuksien olevan yhtä suuret. Sähkönkulutuksen lisääntyessä 1 000 GWh lisääntyy PM10-pitoisuus $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Voimalaitosten päästöt ja PM10-vuosikeskiarvo

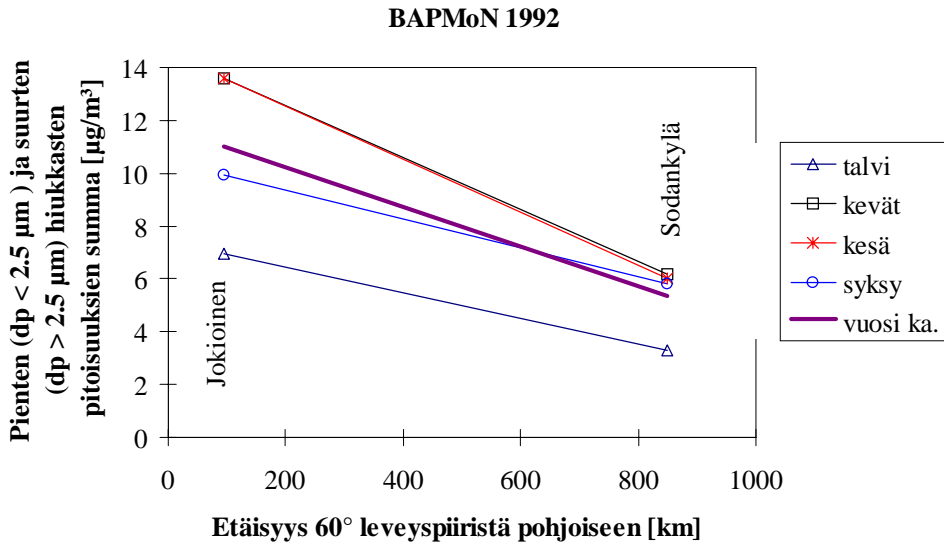
Ilmoitusvelvollisten voimalaitosten TSP-päästöjen ja PM10-vuosikeskiarvojen välillä ei ole paikkakunnittain juurikaan merkittävää regressiota, eivätkä voimalaitospäästöt näytä lisäävän oman alueen pienhiukkaspitoisuutta (kuva 2c). On todettava, että kokonaishiukkaspäästö (TSP) ei kuvaa kovinkaan hyvin pienhiukkaspäästöä, josta huomattava osa aiheutuu kaasuyhdisteiden muuntuman tuottamista sulfaateista ja nitraateista. Suoria PM10- tai PM2.5-mittaustuloksia ei ollut saatavilla voimalaitoksista.

Tutkimuksessa arvioitiin myös yhden voimalaitoksen näkyvää vaikutusta alueen ilman hiukkaspitoisuuteen. Lahdessa Lahti Energia Oy:n hiukkaspäästöt pienenevät vuonna 1995 noin kuudesosaan vuoden 1994 tasosta maakaasuun siirtymisen johdosta. Samanaikaisesti Lahden Lämpövoima Oy:n hiukkaspäästöt kuitenkin kasvoivat noin 20 %. Ilmoitusvelvollisten laitosten kokonaishiukkaspäästöt pysyivät samalla tasolla. Vuonna 1996 Lahti Energian osuus oli sähkötaseesta 7,7 % ja lämpötaseesta 27,1 % (Sipiläinen 1997). Maakaasuun siirtymisen vaikutusta ei voitu havaita vertailtaessa Lahden kaupunki-ilman PM10-tuloksia eri vuosina.

2.1.2 PM10-tausta

Vuonna 1992 BAPMoN tausta-asevilla pienten ($d_p < 2,5 \mu\text{m}$) ja suurten hiukkasten ($d_p > 2,5 \mu\text{m}$) yhteispitoisuudet olivat Jokioisissa $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ja Sodankylässä $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (kuva 3) (Ilmanlaatumittauksia 1992). Tämän mukaan taajamien ulkopuolella hiukkasten taustapitoisuus pienenee siirryttäessä etelästä pohjoiseen. Näytteet oli kerätty Nucleporen kaksoissuodattimilla. Menetelmä eroaa kaupunkien PM10-mittauksista muutenkin kuin hiukkaskoon suhteen, joten tulokset eivät ole suoraan vertailukelpoiset. Annettujen arvojen perusteella Etelä- ja Keski-Suomen PM10-tausta olisi noin $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Tämä tulos täsmää liikennemäärän

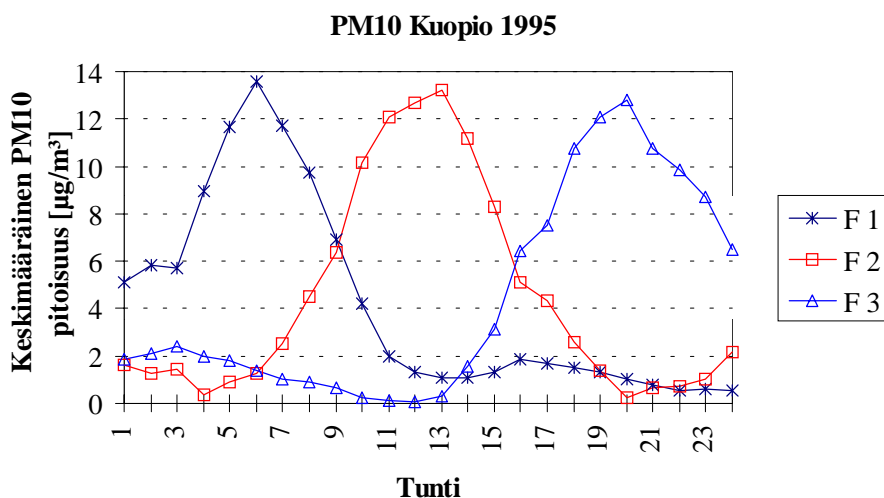
perusteella saatavaan pohja-arvoon $7 \pm 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, jolloin lähistöllä ei olisi yhtään suoraan pienhiukkasia tuottavaa liikennettä. Siten liikennemäärä kuvaisi parhaiten kaupunkikeskustojen tausta-arvot ylittävää PM10-pitoisuutta.



Kuva 3. Pienten ja suurten hiukkasten pitoisuuksien summa BAPMoN asemilla 1992 (Ilmanlaatumittauksia 1992).

2.2 PMF-faktorianalyysi liikenteen vaikutuksen tunnistamisessa

Kuopion ja Oulun vuoden 1995 PM10-tuntikeskiarvot (TEOM mittauksista) analysoitiin positiivisella matriisin faktoroinnilla (PMF) aikasarja-analyysinä. Liikennemäärässä on arkisin yleensä huippu aamu- ja iltaruuhkien aikaan. Viikonloppuisin liikennemäärät kasvavat vasta myöhemmin, eikä selviä huippuja esiinny. Vas-taava käyttäytyminen on havaittu mm. hiilimonoksidipitoisuuksissa. PM10-analyysissä ei löytynyt arki- ja viikonloppufaktoreita vaan aamu-, iltapäivä- ja iltafaktorit (kuva 4). Tämä tulos vahvistaa oletusta sääolojen vaikutuksesta hiukkaspitoisuuteen, sillä sään vaikutus on suurempi hiukkasiin kuin kaasumaisiin epäpuhtauksiin. Aamuruuhka ja iltaruuhka pölyävät eri tavalla.



Kuva 4. PMF2-faktoriansalyysin tulos Kuopion 1995 PM10-aineistolle (tunti-arvot).

2.3 Hiukkasten kemiallinen koostumus

Suomessa taajamien pienhiukkasmassan kemiallista koostumusta on analysoitu vähän ja menetelmät ovat olleet toisistaan poikkeavia. Useiden aineiden pitoisuudet ovat jääneet alle määrittäysrajan ja tieto hiukkasmassan koostumuksesta on jäänyt puutteelliseksi. Valtaosa mittauksista on tehty metalliteollisuuspaikkakunnilla, mistä johtuen edes karkeata kuvaa koko maan tilanteesta ei ole mahdollista saada. Koostetaulukoiissa (taulukot 3 ja 4) on esitetty yleisimmin määritettyjen alkuaineiden pitoisuudet PM2.5- ja PM10-hiukkasissa. Samoilta paikkakunnilta on tuloksia lyhyiltä aikajaksoilta muiltakin mittauspaikoilta. Kokoomataulukot raportoiduista PM10- ja PM2.5-tuloksista on esitetty julkaisussa "Taajamien PM10-pitoisuudet Suomessa" (Yli-Tuomi & Raunemaa 1997b).

Mittaukset ovat rajoittuneet lyhyisiin aikajaksoihin ja muutamiiin alkuaineisiin. Esimerkiksi orgaanisen ja epäorgaanisen hiilen osuutta ei ole tutkittu, vaikka ulkomailla on havaittu hiiliyhdisteiden muodostavan PM10-massasta noin kolmasosan. PM2.5-massassa osuus on vieläkin suurempi.

Taulukko 3. Yleisimmin määritettyjen alkuaineiden pitoisuuksia PM2.5-hiukkasissa.

PM2.5 [ng/m ³]	Pb	Zn	Fe	Cu	Ni	S	K	Si	Viite
Helsinki*($< 1\mu\text{m}$)	225*	20*	56*	1*	4*	833*	72*	269*	Raunemaa ym., 198
Kokkola, Ykspihlaja	<	150	210	11	12	1760	<	<	Pesonen ym., 1987
Imatra, Teppanala	<	2000	2200	<	<	1700	360	<	Saari ym., 1987
Harjavalta, Kultakoukku	160	<	207	33	19	2790	226	770	Saari ym., 1989
Raahe, Kummatti	<	76	1030	12	19	1560	410	700	Saari ym., 1991b
Espoo, Varikko	44	42	<	5.8	<	-	-	-	Saari ym., 1991

- ei määritetty

< yli 50 % näytteistä pitoisuus alle määrittärajän (pitoisuus mittaustulosten keskiarvo; jos tulos on ollut määrittärajää pienempi, arvona käytetty määrittärajää tai sen puolikasta)

* leikkausraja 1 μm

Taulukko 4. Yleisimmin määritettyjen alkuaineiden pitoisuuksia PM10-hiukkasissa.

PM10 [ng/m ³]	Pb	Zn	Fe	Cu	Ni	Cd	As	V	S	Viite
Kokkola, Ykspihlaja	19	210	380	23	-	0.9	2.1	-	2200	Pesonen ym., 1987
Harjavalta, Kultakoukku	101	187	560	61	20	4.6	36	9	3040	Saari ym., 1989
Raahe, Kummatti	30	<	1300	31	10	<	<	13	3800	Saari ym., 1991b
Valkeakoski, Tietolanharju	10	18	-	-	-	-	-	-	-	Valkeakosken kaupunki, 1993
Kuopio, Kasarminpuisto	10	18	840	30	3.3	<	<	5.8	-	Hosiokangas, 1995

- ei määritetty

< yli 50 % näytteistä pitoisuus alle määrittärajän (pitoisuus mittaustulosten keskiarvo; jos tulos on ollut määrittärajää pienempi, arvona käytetty määrittärajää tai sen puolikasta)

Jotta hiukkaskoostumuksesta saataisiin kokofraktioittain alustavaa vertailukelpoista tietoa, toteutettiin kaksi mittaussarjaa. Ensimmäisessä kerättiin PM2.5- ja PM10-näytteitä Kuopion keskustasta samanaikaisesti neljällä eri tutkimuslaitosten käyttämällä laitteella (ks. 2.3.1). Näytteet ovat analysoitavina PIXE menetelmällä Yhdysvalloissa Kalifornian yliopistossa. Toisessa mittaussarjassa kerättiin hiukkasnäytteitä PAH-analyysiä varten kahdessa hiukkaskokoluokassa (ks. 2.3.3). Lisäksi kerättiin näytteitä orgaanisen ja epäorgaanisen hiilen (OC/EC) määrittämiseksi (ks. 2.3.2).

2.3.1 Laitevertailu

Laitevertailussa olleet laitteet on esitelty taulukossa 5. Mittaukset tehtiin 18.6. - 1.7.1997 välisenä aikana. Keräysaika oli 33 - 48 h/näyte. Mittauspiste sijaitsi vilkkaasti liikennöidyn kadun (noin 15 000 ajoneuvoa/vrk) varrella, 5 m ajoradan reunasta ja 3,7 m korkeudella maanpinnasta.

Taulukko 5. Laitevertailussa olleiden laitteiden ominaisuudet.

Laite	Käytetään	Esierotin	Fraktiointi- menetelmä	Fraktiot [µm]	Suodattimet	Virtaus [lpm]
GENT-näytteenotin	Useat tutkimusryhmät ympäri maapalloa*	PM10- impaktori	8 µm poly- karbonaattikalvo	2.5-10 <2.5	8 µm PC-kalvo Teflo	18
Virtuaali-impaktori	Ilmatieteen- laitos	PM15- impaktori	virtuaali- impaktori	2.5-15 <2.5	Teflo Teflo	1.67 15
EXPOLIS MEM-keräin	Kansanterveys- laitos	PM10 + PM2.5 impaktorit	-	<2.5	Teflo	16.7
Kaksifraktiokeräin	Useat tutkimusryhmät ympäri maapalloa	-	8 µm poly- karbonaattikalvo	>2.5 <2.5	8 µm PC-kalvo 2 µm PC-kalvo	0.72
** TEOM	Kuopion kaupunki	PM10- impaktori	-	<10	teflonpäällysteinen lasikuitu	3
** KIMOTO	Kuopion kaupunki	-	-	TSP	lasikuitu	400

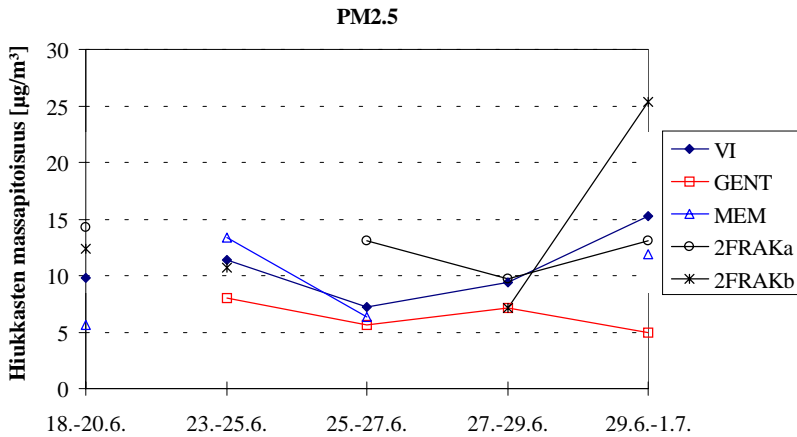
* mm. International Atomic Energy Agency (IAEA) Co-ordinated Research Program (CRP) ydintutkimusohjelma

** Kauempana tiestä, Kuopion kaupungin mittauspiste

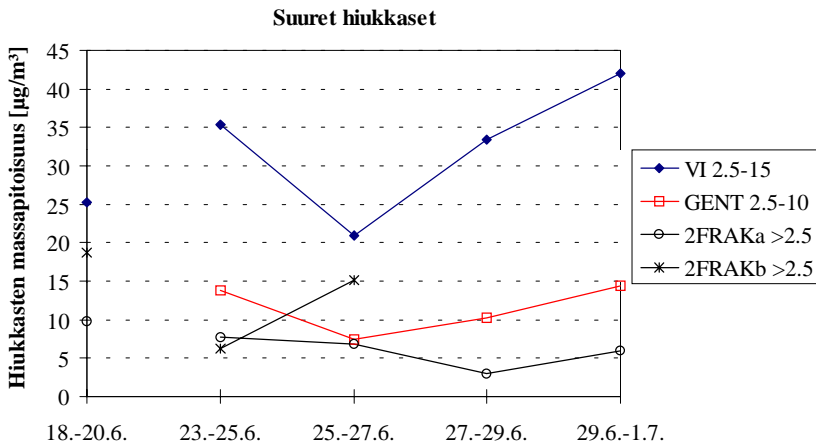
Laitteiden välinen ero on selvästi pienin PM2.5-massassa (kuva 5). Virtuaali-impaktorin ja MEM-keräimen ero on 1 - 4 µg/m³ eli 13 - 54 % keskiarvosta. GENT-keräimen tulos eroaa edellisistä erityisesti 29.6. - 1.7. mittausjaksolla. Kaksifraktiokeräinten tulokset poikkeavat sekä toisistaan että muista laitteista.

Karkean fraktion tuloksissa erottuu selvästi yläleikkausrajan vaikutus (kuva 6). Virtuaali-impaktorin (leikkausraja 15 µm) tulokset ovat 2,5 - 5-kertaiset GENT-keräimeen (leikkausraja 10 µm) verrattuna. Kaksifraktiokeräinten tulokset ovat epämääräisiä yläleikkausrajan epämääräisyyden vaikuttaessa.

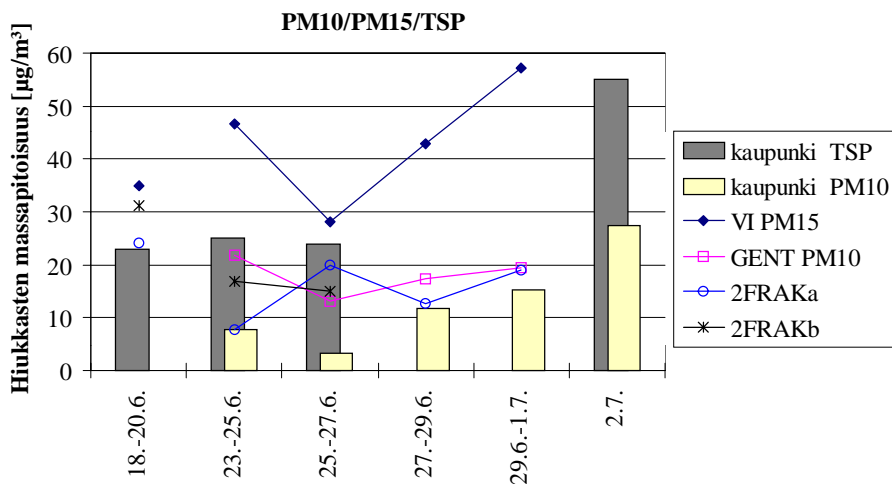
Karkean fraktion osuus korostuu kokonaismassassa. Kuvaan 7 on sisällytetty myös kaupungin tulokset, joissa PM10 on mitattu TEOMilla ja TSP Kimoto 131:llä. Mittauspiste sijaitsee noin 40 m päässä tutkimuspisteestä. Piste siirrettiin vuonna 1994 tien viereltä nykyiseen paikkaan, jolloin PM10-pitoisuudet laskivat kolmasosaan. Heinäkuun toisena päivänä mitattu TSP on huomattavan korkea. Tämä selittää PM15 nousua jo 29.6. - 1.7. (virtuaali-impaktori).



Kuva 5. Laittevertailun PM2.5-tulokset, 1997.



Kuva 6. Laittevertailun tulokset suurista hiukkasista ($>2,5 \mu\text{m}$), 1997. Laitteissa erilaisia ylärajoja. Kaksifraktiokeräimen yläleikkausrajaa ei ole määritelty.



Kuva 7. Laitevertailun kokonaispitoisuudet, 1997. Leikkausrajat ovat erilaisia. Kaksifraktiokeräimen leikkausrajaa ei ole määritetty. Pylväillä esitetyt PM10- ja TSP-pitoisuudet on mitattu kaupungin mittauspisteessä, noin 40 metriä kauempana tiestä.

Taulukko 6. Laitevertailun keskiarvot ajalta 29.6. - 20.6 ja 23.6. - 1.7.1997. Suurissa hiukkasissa ja kokonaismassassa keräimillä on erilaiset yläleikkausrajat.

	PM2.5 [µg/m³]	> 2.5 µm [µg/m³]	Kokonaismassa [µg/m³]
VI	11	31	42
GENT	6	11	18
MEM	9	-	-
2FRAKa	13	7	17
2FRAKb	14	13	19
kaupunki PM10	-	-	9
kaupunki TSP	-	-	24

Tulosten vertailu (taulukko 6) osoittaa, että yksittäisten laitteiden antama PM2.5-massapitoisuus poikkeaa lyhytaikaisessa määrittäyksessä jopa 47 % laitteiden keski-arvosta. Laitteiden välillä voi olla systemaattinen ero, vaikka leikkausraja on nimellisesti sama. Tämä ero tulee selkeästi esille mikäli tekninen leikkausraja poikkeaa, kuten havaitaan karkean hiukkasfraktion erosta VI:lla ja GENT-keräimellä. Leikkausrajan tarkalla arvolla on huomattavasti suurempi merkitys 10 µm leikkausrajalla kuin 2,5 µm leikkausrajalla.

2.3.2 Orgaaninen ja epäorgaaninen hiili

OC/EC ja PAH-keräyksiä varten valmistettiin Tampereen teknillisen korkeakoulun fysiikan laitoksella GENT-keräimen tyyppinen keräin. Keräimen yläleikkausraja on 10 µm. Esierottimena olevan impaktorin rakenne on TTKK:n valmistamassa laitteessa tukevampi kuin GENT-keräimessä. Fraktiointi 2,5 - 10 µm ja alle 2,5 µm hiukkasiin tapahtuu Nucleporen 8 µm huokoskokoisen polykarbonaattikalvon avulla. Virtausnopeus on 18 lpm. Keräimeen on mahdollista vaihtaa 2.5 µm esierotin. Keräin soveltuu myös savukaasumittauksiin, mikäli käytetään kuumuutta kestävästä suodatinkotelosta. Keräimen kehittäminen jatkuu TTKK:ssa.

Orgaanisen ja epäorgaanisen hiilen suhde sekä orgaanisen hiilen terminen spektri määritetään Kuopion yliopiston termis-optisella hiilianalysointilaitteella. Hiukkasnäytteestä haihtuva hiili hapetetaan mangaanioksidiputkessa hiilidioksidiksi ja pelkistetään edelleen metaaniksi, joka mitataan liekki-ionisaatiodektektorilla. Orgaaninen hiili analysoidaan heliumatmosfäärissä ja epäorgaaninen helium-happiseoksessa.

Hiukkasnäytteitä hiilimäärittämiä varten kerättiin kvartsikuitusuodattimelle Kuopion keskustassa elokuussa ja marraskuussa 1997. Näytteiden keräysaika oli 2 - 3 vrk ja näytteitä kerättiin kolme kappaletta sekä kokofraktiosta PM2.5 että PM10.

2.3.3 PAH-pitoisuudet

Orgaanisten yhdisteiden kemiallinen analyysi on työlästä ja ulkoilman hiukkasnäytteiden orgaanisesta massasta vain kymmenisen prosenttia saadaan tunnistettua yhdistetasolla. Tunnistetuista yhdisteistä on polyaromaattisia hiilivetyjä noin 2 % (Rogge ym. 1993a). PAH-yhdisteet ovat karsinogeenisia ja terveysturvallisuuden kannalta massaosuuttaan tärkeämpiä suuren riskikertoimen takia.

Kaupunki-ilman hiukkasten pienet PAH-pitoisuudet asettavat pienen hiukkasmassan analyysille suuria vaatimuksia. Tämän takia PAH-näytteet kerätään yleisesti suurtehokeräimellä ilman kokofraktiointia. Suurin osa PM_{2.5}-keräimistä on pientehokeräimiä, joiden keräämä hiukkasmassa jää suhteellisen pieneksi. Tämän tutkimuksen tavoitteena oli selvittää soveltuvatko käytettävissä olevat tavalliset analyysimenetelmät näin pienten PAH-pitoisuuksien määrittämiseen. Suomessa ulkoilman hiukkasten PAH-pitoisuuksia on ylipäätään tutkittu vähän ja tulokset antavat lisätietoa sellaisenaankin.

Näytteet kerättiin Gelmanin huokoskooltaan 1 µm Zefluor suodattimille. PM_{2.5}-keräyksessä 2.5 - 10 µm hiukkaset kerättiin Nucleporen 8 µm huokoskokoiselle polykarbonaattikalvolle (ei soveltu PAH-analyysiin).

Keräykset tehtiin loka-marraskuussa 1997 Kuopion keskustassa. Keräyspaikka oli sama kuin laitevertailussa. Keräysjaksoilla keskilämpötila vaihteli -5...+4 °C, kosteus 79 - 98 % ja tuulennopeus 1 - 5 m/s. Keskimääräinen PM₁₀-massapitoisuus keräysjaksolla oli 13 µg/m³, PM_{2.5}-massapitoisuus 5 µg/m³ ja kokofraktio 2,5 - 10 µm 11 µg/m³. Yhdelle suodattimelle hiukkasia kerättiin keskimäärin 3 vrk. Analyysiä varten yhdistettiin 1 - 4 suodatinta. Näytteiden keskimääräiseksi PM₁₀-massaksi tuli oli 1536 µg ja PM_{2.5}-massaksi 678 µg.

Keräysjakson 13.10. - 2.11.97 PAH-pitoisuudet määritettiin HPLC-tekniikalla Geologian tutkimuskeskuksessa Kuopiossa (2 näytettä/kokofraktio) ja keräysjakson 2.11. - 16.11.97 GC/MS -tekniikalla Kuopion yliopistossa ympäristötieteiden laitoksella (3 näytettä/kokofraktio).

HPLC-määrittäminen pohjautuu ISO/DIS 13877 -standardiluonnokseen. Suodatinnäytteet uutettiin tolueniini Soxtec-tekniikalla. Tolueniinifraktio konsentroidiin, puhdistettiin patruunalla, haihdutettiin kuiviin typpivirrassa ja uutettiin asetonit-

riiliin, josta PAH-yhdisteet määritettiin asetonitriili-vesi-gradienttieluutiolla. HPLC-laitteistossa on fluoresenssidetektor. Joidenkin PAH-yhdisteiden pitoisuudet nollanäytteessä olivat pienempiä kuin määrittämissä. Näytteenpitoisuuksista on tällöin vähennetty määrittämissä käytetty arvo.

Näytteistä määritettiin seuraavat 12 PAH-yhdistettä: fluoreeni, fenantreeni, antraseeni, fluoranteeni, pyreeni, bentso(a)antraseeni, kryseeni, bentso(b)-fluoranteeni, bentso(k)fluoranteeni, bentso(a)pyreeni, dibentso(a,h)antraseeni ja bentso(g,h,i)-peryleeni.

GC/MS -analyysiä varten suodatinnäytteet uutettiin Soxhlet-uutolla toluenissa. Uuton jälkeen toluenifraktio konsentroitiin haihduttamalla liuotin rotavaporilla lähes kuiviin. Jäännös puhdistettiin fraktioimalla ja siirrettiin ajoliuokseen (dikloorimetaani). Määrittämissä käytettiin sisäisiä leimattuja PAH-standardeja. Nollanäytteet tehtiin kummallekin kokofraktiosarjalle erikseen. Yksittäisen PAH-yhdisteen määrittämissä on 1 ng/näyte.

Näytteistä määritettiin edellä mainittujen PAH-yhdisteiden lisäksi naftaleeni, asenaftaleeni, asenaftyleeni ja indeno(1,2,3-c,d)pyreeni. Naftaleeni, asenaftaleeni ja asenaftyleeni ovat helposti haihtuvia yhdisteitä, joista naftaleeni on herkimmin haihtuva. Näiden yhdisteiden tuloksia ei ole esitetty seuraavassa suuren vaihtelun takia.

PAH-pitoisuudet laskettiin sekä massaosuutena että ilman tilavuusyksikköä kohden. Tässä esitetyt tulokset ovat alustavia. Taulukossa 7 on esitetty eri menetelmällä havaitut massaosuudet. Keskiarvoa laskettaessa nollatulokset (pitoisuusnäytteessä pienempi kuin nollanäytteessä) on otettu huomioon nollana.

HPLC-menetelmällä suurimmat yksittäiset pitoisuudet olivat pyreenillä, kryseenillä ja bentso(g,h,i)peryleenillä. Useissa tutkimuksissa (Sheu ym. 1997; Rogge ym. 1993b; Miguel & Pereira 1989) näiden PAH-yhdisteiden on todettu olevan liikenneperäisiä. GC/MS-analyysissä suurimmat yksittäiset PAH-pitoisuudet molemmissa kokoluokissa oli fluoranteenilla, pyreenillä, kryseenillä, bentso(a)pyreenillä ja bentso(g,h,i)peryleenillä.

GC/MS-analyysi antaa keskimäärin 70 % suurempia arvoja kuin HPLC. Analyysit on tehty eri aikajaksoilta kerätyistä näytteistä, mutta todennäköisesti eroa aiheuttaa myös menetelmien eroista.

Taulukko 7. Kokofraktioiden PM2.5 ja PM10 PAH-pitoisuuksien keskiarvot eri menetelmillä.

	PM2.		PM1	
	HPL	GC/M	HPL	GC/M
	13.-18.10, 21.10.-	5.-	13.-18.10, 21.10.-	2.-
	[ng/mg	[ng/mg	[ng/mg	[ng/mg
fluoreen	0	50	0	30
fenantree	30	80	10	60
antrasee	10	10	0	10
fluorantee	80	130	40	70
pyreen	90	150	40	80
bents(a)antrase	50	130	30	50
kryseen	80	190	40	70
bentso(b)fluorante	50	130	20	50
bentso(k)fluorante	0	110	0	30
bentso(a)pyree	60	110	30	70
indeno(1,2,3-	nd	90	nd	0
dibentso(a,h)antrase	0	10	0	10
bentso(a,h,i)peryle	70	310	30	100

Keräysjaksolla 13. - 18.10.97 havaituista PAH-yhdisteistä 60 - 80 % oli sitoutunut PM2.5-hiukkasiin. Tämä vastaa ulkomaisia havaintoja (mm. Sheu ym. 1997; Allen ym. 1996). Keräysjaksolla 5. - 8.11.97 noin 50 % PAH-yhdisteistä oli sitoutunut PM2.5-hiukkasiin. Vaihtelua selittää säätilassa tapahtuneet muutokset.

Ulkoilman hiukkasten PAH-pitoisuuksia on määritetty hyvin erilaisista kokofraktioista ja eri ympäristöissä (taulukko 8). Pitoisuudet on yleensä ilmoitettu ilman tilavuusyksikköä kohden (ng/m³). Kokeiden perusteella PAH-yhdisteiden määrittäminen onnistuu paremmin PM2.5-näytematriisista.

Sheu ym. (1997) ovat mitanneet suurimmat yksittäiset PAH-pitoisuudet pienistä hiukkasista (<1 µm). Adsorboituminen erityisesti pieniin hiukkasiin johtuu pienhiukkasten suuresta pinta-alasta, jolloin orgaanisen hiilen ja myös PAH-yhdisteiden adsorptiolle on runsaasti pinta-alaa (Sheu ym. 1997).

Taulukko 8. Tutkimuksissa mitattuja keskimääräisiä PAH-pitoisuuksia (ng/m³).

	TÄMÄ TUTKIMUS (1997)		Pyysalo ym. (1987)	Pönkä ym. (1990)	Allen ym. (1996)	Rogge ym. (1993a)	Bodzek ym. (1993)	Smith ym. (1996)
	kaupunki		kaup./teoll.alue	kaupunki	kaupunki	kaupunki	teollisuusalue	maaseutu
	PM2.5	PM10	Kokkola PM15	Helsinki TSP	USA PM1.9	USA PM2.1	Puola TSP	U.K. TSP
fluoreeni	0.14	1.33						0.06
fenantreeni	0.30	0.05	0.35	0.84	5.18		7.02	0.06
antraseeni	0.03	0.10			0.63		31.05	0.03
fluoranteeni	0.62	0.25	0.60	2.21	7.94	0.09	20.24	0.07
pyreeni	0.69	0.55	0.70	2.53	4.60	0.12	12.18	0.1
bents(a)antraseeni	0.54	0.07				0.19	84.47	0.04
kryseeni	0.80	0.81	0.70				19.04	0.07
bentso(b)fluoranteeni	0.55	0.90				0.77		0.12
bentso(k)fluoranteeni	0.40	0.58				1.03		0.06
bentso(a)pyreeni	0.53	0.79	0.60	1.23	1.08	0.32	75.84	0.06
indeno(1,2,3-cd)pyreeni	0.74	0.56	0.60	2.09	0.96	0.43		0.11
dibentso(a,h)antraseeni	0.02	0.32						0.03
bentso(g,h,i)peryleeni	1.04	0.74	0.75	3.18	0.77	4.11	31.31	0.21

Tämä tutkimus antaa kuvan PM2.5- ja PM10-fraktioiden PAH-pitoisuuksista kaupunki-ilmassa. Mittausjaksot kuvaavat alkutalven tilannetta, jolloin PAH-pitoisuudet ovat yleensä suurempia kuin muina vuodenaikoina. Pitoisuudet ovat samalla tasolla kuin Kokkolassa havaitut, mutta selvästi (25 - 50 %) pienemmät kuin Helsingissä. Riittävän pitkäkestoinen pienkeräys antaa siten mahdollisuuden myös PAH-analyysiin. Vuorokausitasolle tällä menetelmällä ei kuitenkaan voida mennä. Keräimen suurempi tilavuusvirta on eräs ratkaisu analyysien luotettavuutta lisättäessä.

Taajamailmassa oleva yhdisteiden suuri lukumäärä vaikeutti analyysiä GC/MS -tekniikalla. Näytematriisin vaikutuksen minimoimiseen on kiinnitettävä huomiota ja sen osuutta on vielä selvitettävä tämäntyyppisten näytteiden analysoinnissa. Erilaisten liuotinseosten tehokkuus ulkoilman hiukkasnäytteiden uutossa pitää selvittää tarkemmin, jotta saanto olisi mahdollisimman hyvä.

Projektista valmistuneet julkaisut

Raunemaa, T. & Yli-Tuomi, T. 1997a. 133T Suomen pienhiukkaskuormitus: taseiden arviointi lähderyhmittäin. Julkaisussa: Korhonen, M. & Thun, R. (toim.). SIHTI 2 Energia- ja ympäristöteknologia. Tutkimusohjelman vuosikirja 1996. Projektiesittelyt. S. 83 - 92. Espoo, VTT. (VTT Symposium 170.)

Raunemaa, T. & Yli-Tuomi, T. 1997b. The composite variables of fine aerosol reconstructed mass at Rautavaara IMPROVE Site in Finland. *Journal of Aerosol Science*, vol. 28/S1, s. S235 - S236.

Yli-Tuomi, T., Paatero, P. & Raunemaa, T. 1996a. The soil factor in Rautavaara aerosol in positive matrix factorization solutions with 2 to 8 factors. *Journal of Aerosol Science*, vol. 27/S1, s. S671 - S672.

Yli-Tuomi, T. & Raunemaa, T. 1996b. Rautavaaran pienhiukkasaineiston analyysi. Kuopio, Kuopion yliopisto. (Ympäristötieteiden laitosten monistesarja 16/1996.)

Yli-Tuomi, T. & Raunemaa, T. 1996c. Pienhiukkasille altistuminen ja terveysvaikutusten arviointi. Kuopio: Kuopion yliopisto. (Ympäristötieteiden laitosten monistesarja 17/1996.)

Yli-Tuomi, T. & Raunemaa, T. 1997a. PM10 concentrations in urban sites in Finland. Julkaisussa: Hämeri K. & Ahonen, P. (toim.). Finnish Association for Aerosol Research, The Sixth Finnish National Aerosol Symposium, 15 - 16 April 1997, Report Series in Aerosol Science, no. 31, s. 16 - 20., Helsinki: Limes Oy.

Yli-Tuomi, T. & Raunemaa, T. 1997b. Taajamien PM10-pitoisuudet Suomessa. Kuopio: Kuopion yliopisto. (Ympäristötieteiden laitosten monistesarja 24/1997.)

Yli-Tuomi, T. & Raunemaa, T. 1997c. PM10 concentrations in urban sites in Finland. *Journal of Aerosol Science*, vol. 28/S1, s. S233 - S234.

Lähteet

- Aarnio, P., Koskentalo, T. & Hämekoski, K. 1996. Ilmanlaatu pääkaupunkiseudulla vuonna 1995. Helsinki: YTV. (Pääkaupunkiseudun julkaisusarja C 1996:12).
- Allen, J. O., Dookeran, N. M., Smith, K. A. & Sarofim, A. F. 1996. Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts. *Environmental Science and Technology*, vol. 30, s. 1023 - 1031.
- Bodzek, D., Luks-Betlej, K. & Warzecha, L. 1993. Determination of particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air samples from the Upper Silesia region of Poland. *Atmospheric Environment*, vol. 27A, no. 5, s. 759 - 764.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Zhiqiang, L., Lowenthal, D. H. & Countess, R. J. 1996. Sources and chemistry of PM10 aerosol in Santa Barbara County, CA. *Atmospheric Environment*, vol. 30, s. 1489 - 1499.
- Harrison, R. M., Deacon, A. R., Jones, M. R. & Appleby, R. S. 1997. Sources and processes affecting concentrations of PM10 and PM2.5 particulate matter in Birmingham (U.K.). *Atmospheric Environment*, vol. 31, s. 4103 - 4117.
- Hosiokangas, J. 1995. Yhdyskuntailman PM10-hiukkasten alkuperän määrittäminen reseptorimallin avulla. Opinnäytetutkielma. Kuopio: Kuopion yliopisto, Ympäristötieteiden laitos.
- Ilmanlaatumittauksia 1992. 1993. Leinonen, L. (toim.) Helsinki: Ilmatieteen laitos, Ilmanlaatuosasto.
- Kanner, H. 1997. Suomen taajamien liikennesuorite, energiankulutus ja päästöt. Julkaisussa: Mäkelä, S. (toim.). MOBILE-4. Vuosikirja 1997. Espoo: VTT Energia, Moottoritekniikka.
- Kaukolämpötilasto 1995.1996. Espoo: Suomen Kaukolämpö ry.
- Kuopion ilmanlaatu vuonna 1994. 1995. Kuopio: Kuopion kaupunki, ympäristölautakunta. (Erillisselvitykset Er 1995:6.)
- Laakso, E. 1998. Tilastokeskus. henkilökohtainen tiedonanto

Miguel, A. H. & Pereira, P. A. P. 1989. Benzo(k)fluoranthene, benzo(ghi)perylene, and indeno(1,2,3-cd)pyrene: New tracers of automotive emissions in receptor modeling. *Aerosol Science and Technology*, vol.10, s. 292 - 295.

Pesonen, R., Pohjola, V., Jokinen, J., Kauppinen, H., Kartastenpää, R. & Säynätkari, T. 1987. Kokkolan ilmanlaatu vuosina 1984 - 1986. Helsinki: Ilmatieteen laitos, Ilmanlaatuosasto.

Pyysalo, H., Tuominen, J., Wickström, K., Skyttä, E., Tikkanen, L., Salomaa, S., Sorsa, M., Nurmela, T., Mattila, T. & Pohjola, V. 1987. Polycyclic organic material (POM) in urban air. Fractionation, chemical analysis and genotoxicity of particulate and vapour phases in an industrial town in Finland. *Atmospheric Environment*, vol. 21, no. 5, s. 1167 - 1180.

Pönkä, A., Ahonen, S., Forss, P. & Tuominen J. 1990. Polysykliset aromaattiset hiilivedyt Helsingin ilmassa. Helsinki: Helsingin kaupungin terveystoimisto. (Raportti 41. Sarja B.)

Raunemaa, T., Kulmala, M., Karhula, K., Riihiluoma, V., Jokiniemi, J. & Reponen, A. 1984. Sisäilman hiukkasmaiset epäpuhtaudet ja ulko-sisäilma-kytkentä, Osa 1: Massa- ja alkuaineanalyysit 1983 - 84. Sisäilmastoprojekti. Helsinki: Helsingin yliopisto, fysiikan laitos, ympäristöfysiikan laboratorio, Espoo: Teknillinen korkeakoulu, LVI-laboratorio. (Raportti C:10.)

Raunemaa, T. & Yli-Tuomi, T. 1997a. 133T Suomen pienhiukkaskuormitus: taseiden arviointi lähderyhmittäin. Julkaisussa: Korhonen, M. & Thun, R. SIHTI 2 Energia- ja ympäristöteknologia. Tutkimusohjelman vuosikirja 1996. Projektiesittelyt. S. 83 - 92. Espoo: VTT. (VTT Symposium 170.)

Rogge, W. F., Mazurek, M. A., Hildemann, L. M., Cass, G. R. & Simoneit, B. R. T. 1993a. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment* vol. 27A, s. 1309 - 1330.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. & Simoneit, B. R. T. 1993b.: Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environmental Science and Technology*, vol. 27, s. 636 - 651.

Saari, H., Kartastenpää, R., Hillamo, R., Säynätkari, T. & Pakkanen, T. 1987. Prosessiteollisuuden vaikutus imatran hiukkaspitoisuuksiin vuonna 1986. Helsinki: Ilmatieteen laitos, Ilmanlaatuosasto.

Saari, H., Kartastenpää, R., Pohjola, V., Lumm, A. & Karppinen, A. 1991a. Linja-autovarikon vaikutukset ilmanlaatuun Espoon Taavinkylässä kevättalvella 1991. Helsinki: Ilmatieteen laitos, Ilmanlaatuosasto.

Saari, H., Kartastenpää, R., Pohjola, V. & Säynätkari, T. 1989. Hiukas- ja rikkidioksiditutkimus Harjavallassa vuonna 1987. Helsinki: Ilmatieteen laitos, Ilmanlaatuosasto.

Saari, H., Kartastenpää, R., Pohjola, V., Säynätkari, T. & Parviainen, M. 1991b.: Ilmanlaadun tutkimus Raahessa vuonna 1988. Helsinki: Ilmatieteen laitos, Ilmanlaatuosasto.

Sheu, H.-L., Lee, W.-J., Lin, S. J., Fang, G.-C., Chang, H.-C. & You, W.-C. 1997. Particle-bound PAH concent in ambient air. *Environmental Pollution*, vol. 96, no. 3, s. 369 - 382.

Sipiläinen, R. 1997.: Ympäristöhallinnan tavoitteet ja keinot alle 50 MW:n energiantuotantolaitoksissa. Esimerkkinä Lahti Energia Oy. Opinnäytetutkielma. Kuopio: Kuopion yliopisto, Ympäristötieteiden laitos.

Smith, D. J. T. & Harrison, R. M. 1996. Concentrations, trends and vehicle source profile of polynuclear aromatic hydrocarbons in the U.K. *Atmosphere. Atmospheric Environment*, vol. 30, s. 2513 - 2525.

Suomen ympäristökeskus. 1995. Ilmansuojelun tietojärjestelmä.

Sähkölaitostilasto 1995. 1996. Helsinki: Sähkötarkastuskeskus ja Sähköenergialiitto ry.

Valkeakosken kaupunki. 199. Valkeakosken yhdyskuntailman laadunseurannan tulokset. Valkeakoski: Valkeakosken kaupunki, Ympäristönsuojelutoimisto.

Yli-Tuomi, T. & Raunemaa, T. 1997b. Taajamien PM10-pitoisuudet Suomessa. Kuopio: Kuopion yliopisto. (Ympäristötieteiden laitosten monistesarja 24/1997.)

132T Hengitettävien hiukkasten kokojakauma, koostumus ja lähteet pääkaupunkiseudulla

Mukana olevat yritykset ja organisaatiot

Ilmatieteen laitos, YTV, VTT, Neste Oy

Yhteystiedot

Ilmatieteen laitos
Tuomo Pakkanen
Sahaajankatu 20, 00810 Helsinki
Puh. (09) 1929 5505, faksi (09) 1929 5403

Vastuunalainen johtaja/tutkijat

Vastuunalainen johtaja: Erikoistutkija Tuomo Pakkanen, Ilmatieteen laitos
Muut tutkijat: Christina Ojanen, Minna Aurela, Timo Mäkelä, Jouni Meriläinen
ja Risto Hillamo, Ilmatieteen laitos; Päivi Aarnio, Kari Hämekoski ja Tarja
Koskentalo, YTV; Maija Lappi, VTT; Leena Rantanen, Neste Oy

Projektin kesto

1.2.1996 - 30.4.1998

Projektin kustannukset

Kokonaiskustannukset 1 400 000 mk, josta Tekesin osuus 690 000 mk.

1. Johdanto

Hiukkasia on Suomessa kerätty kaupunkiympäristössä suurtehokeräimillä kokonais-pitoisuuksien seuranta ja ohje- ja raja-arvojen valvontaa varten. Melko vähän on tutkittu tietyn kokoisten hiukkasten pitoisuuksia, kuten $PM_{2.5}$ ja PM_{10} , kaupunkihiukkasten kokojakaumia tai eri kokoisten hiukkasten alkuperää. Viimeisimmät kansainväliset tutkimustulokset osoittavat kuitenkin, että yllä mainittujen hiukkasten ominaisuuksien tutkiminen on tärkeä osa arvioitaessa hiukkasten terveydellisiä vaikutuksia (Dockery & Pope 1994, Schwartz ym. 1996).

Tässä tutkimuksessa selvitettiin pääkaupunkiseudun ilmakehässä olevien hengitettävien hiukkasten koostumusta, hiukkaskokojakaumaa sekä tärkeimpien päästölähteiden osuuksia mitatuista pitoisuuksista. Näytteet kerättiin useisiin kokoluokkiin, joista analysoitiin tärkeimmät alkuaineet ja ionit. Musta hiili mitattiin etalometrillä. Päästölähteiden arviointi tapahtui tutkimalla ilmakehän virtauksia ja vertailemalla samanaikaisesti mitattuja pitoisuuksia kolmen mittauspaikan välillä.

2. Ilmakehämittaukset

Ilmakehänäytteet kerättiin 10.4.1996 - 4.6.1997 YTV:n mittausasemilla Helsingin Vallilassa ja Espoon Luukissa sekä syksystä 1996 alkaen Ilmatieteen laitoksen ilmanlaatuosaston katolla Herttoniemessä. Vallilan mittausasema sijaitsee noin 14 metrin etäisyydellä Hämeentiestä, jonka keskimääräinen arkivuorokausiliikenne vuonna 1997 oli noin 14 000 ajoneuvoa. Hiukkaset kerättiin 3,5 metrin korkeudella maanpinnasta. Luukin taustamittausasema on noin 25 km Helsingin keskustasta luoteeseen, noin yhden kilometrin päässä valtatie numero 2:sta (Vihdintie, Porintie) metsän keskellä entisen maatalon pihalla. Myös Luukissa keräyskorkeus oli 3,5 metriä. Herttoniemen mittauskoppi sijaitsi teollisuusalueella noin seitsemän kilometriä itään Helsingin keskustasta, teollisuusalueen läpi kulkevan kadun varrella, noin 20 metrin korkeudella.

Berner-alipaineimpaktori (BLPI; Berner & Lürzer 1980) jakaa kerätyt hiukkaset 10:een eri kokoluokkaan hiukkaskokoalueella, jossa aerodynaaminen halkaisija (EAD) on välillä 0.03-15 μm . Keräysalustana käytettiin rasvattuja Nuclepore-polykarbonaattikalvoja (Hillamo & Kauppinen 1991). Virtuaali-impaktori (VI, Loo & Cork 1988) jakaa kerätyt hiukkaset kahteen kokoluokkaan: $EAD < 2,5 \mu\text{m}$ ja $2,5 < EAD < 15 \mu\text{m}$. Pienet hiukkaset kerättiin teflonsuodattimelle (Millipore 1 μm ja 12 kesäkuuta 1996 alkaen Gelman 2 μm) ja isot hiukkaset polykarbonaattisuodattimelle (Nuclepore 0,4 μm). Pienten hiukkasten keräyksissä käytettiin 9.8.1996 alkaen nailonsuodattimia (Gelman) keräämään teflonsuodattimelta haihtunut typpihappo. Sekä VI- että BLPI-laitteissa käytettiin hiukkasten esierotinta (Liu & Pui 1981), jolla poistettiin yli 15 μm :n kokoiset hiukkaset kerätystä ilmasta.

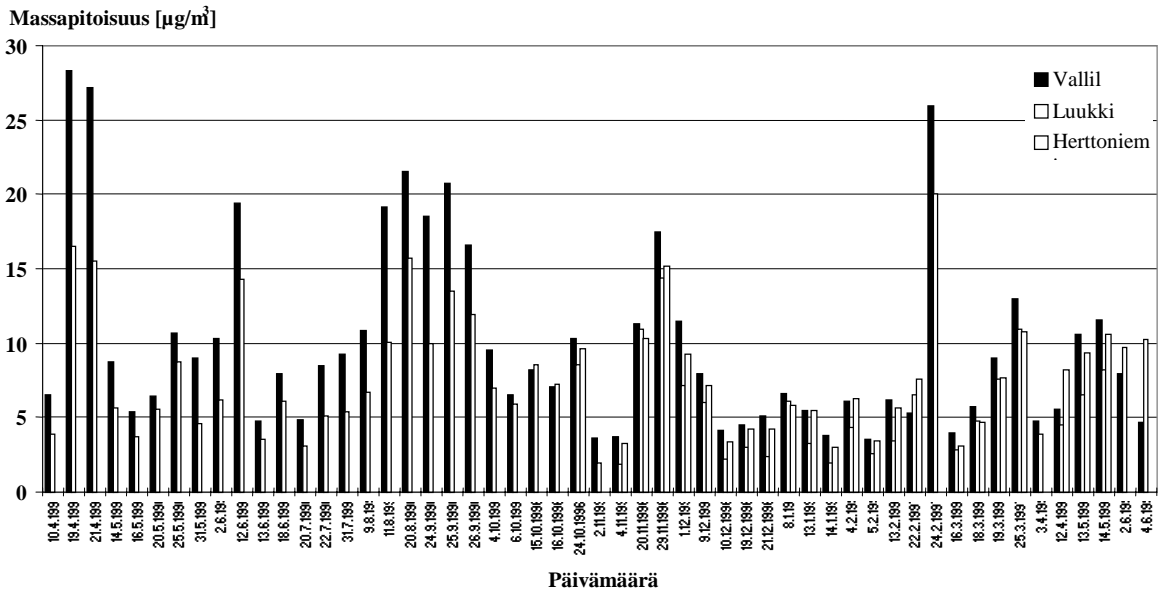
24 tunnin VI-näytteitä kerättiin keskimäärin yksi viikossa eri viikonpäivinä ja 48 tunnin BLPI-näytteitä keskimäärin yksi kuukaudessa arkipäivinä. Kesäkuussa 1997 kerättiin neljä 24 tunnin BLPI näytettä. Samanaikaisesti BLPI-keräysten kanssa kerättiin molemmissa paikoissa yksi tai kaksi 24 tunnin VI-näytettä, mikä mahdollisti keräyslaitteiden ja saatujen tulosten keskinäisen vertailun. Keräykset aloitettiin ja lopetettiin Vallilassa noin klo 9 aamulla ja noin tuntia myöhemmin Luukissa.

Mustan hiilen (black carbon, BC) pitoisuuksia mitattiin etalometrillä (Magee Scientific, Model AE-14U; Hansen ym. 1982) Vallilassa marraskuusta 1996 kesäkuuhun 1997.

2.1 Virtuaalil-impaktorikeräykset, pienet hiukkaset (PM_{2.5})

Vallilassa ja Luukissa kerättiin 53 VI-näyteparia 10.4.1996 - 4.6.1997 välisenä aikana ja Herttoniemessä kerättiin 30 näytettä 24.10.1996 - 14.5.1997 välisenä aikana. Kuvassa 1 nähdään pienille ($EAD < 2,5 \mu\text{m}$) hiukkasille mitatut massapitoisuudet. Kerättyjen näytteiden pienten hiukkasten massapitoisuuksien keskiarvo oli Vallilassa 11,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Luukissa 7,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ja Herttoniemessä 7,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Mainitut massapitoisuudet koostuvat punnitusta massasta sekä keräysten aikana haihtuneesta ammoniumnitraatista (Seinfeld, 1986). Samanaikaisesti kerättyjen näytteiden pienten hiukkasten massapitoisuuksien Vallila/Luukki-suhde oli keskimäärin 1,44.

Jos oletetaan, että hiukkasten kaukokulkeutuma on samansuuruinen Vallilassa ja Luukissa ja että Luukissa ei ole paikallisia päästöjä, Vallilassa on noin 30 % pienten hiukkasten massasta peräisin paikallisista lähteistä. Todellisuudessa Luukissakin on ainakin jonkin verran paikallisia päästöjä, joten Vallilan pienten hiukkasten massasta yli kolmasosa on paikallista.



Kuva 1. Pienten hiukkasten massapitoisuudet Vallilassa, Luukissa ja Herttoniemessä VI:lla mitattuna. Massapitoisuuksien keskiarvot olivat Vallilassa $11,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Luukissa $7,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ja Herttoniemessä $7,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Vallila/Luukki-suhte oli keskimäärin 1.44.

ICP-MS-menetelmällä analysoitiin VI-näytteistä seuraavat alkuaineet: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Si, Sr, Th, Ti, Tl, U, V ja Zn. Näistä ei ole esitetty B, Be, Cr, Li, Se, Si ja Th. Taulukossa 1 esitetään Vallilan, Luukin sekä Herttonimen pienten hiukkasten alkuainepitoisuuksia. Muutamien alkuaineiden pitoisuudet on korjattu rinnakkaisten INAA/PIXE-analyysien perusteella. Alkuaineiden keskiarvopitoisuudet olivat Vallilassa, Luukissa ja Herttoniemessä samaa luokkaa. Usean alkuaineen kohdalla Luukin suhteellisen korkeat keskiarvopitoisuudet johtuivat muutamasta korkeasta pitoisuudesta, joita enimmäkseen esiintyi eteläisten ilma-

virtausten vallitessa, jolloin Helsingin alueen päästöt kulkeutuivat Luukkiin. Myös merituuli saattaa vaikuttaa joidenkin komponenttien pitoisuuksiin.

Ionikromatografilla (IC) on näytteistä analysoitu vesiliukoinen SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , oksalaatti-, malonaatti-, glutaraatti-, metaanisulfonaatti- sekä sukkiinaattipitoisuus (taulukko 2). Kuten alkuaineiden keskiarvopitoisuudet, ovat myös ionipitoisuudet Vallilassa, Luukissa ja Herttoniemessä samaa suuruusluokkaa pienissä hiukkasissa, mikä kuvastaa sitä, että useimmat tämän kokoisissa hiukkasissa olevat alkuaineet ja ionit ovat lähinnä kaukokulkeutunutta alkuperää.

Hiukkasmassan komponentit pienille hiukkasille ($\text{PM}_{2.5}$) ilmenevät kuvasta 2. Vallilan pienhiukkaset koostuivat pääosin sulfaatista (20 %), orgaanisista hiiliyhdisteistä (19 %), mustasta hiilestä (19 %), nitraatista (14 %), maaperän kiviaineksesta (8 %) ja ammoniumista (9 %). Luukin pienhiukkasten pääkomponentit olivat samat kuin Vallilassakin, mutta Luukissa sulfaatin ja maa-aineksen osuus oli suurempi ja mustan hiilen sekä nitraatin osuus pienempi. Mustaa hiiltä mitattiin vain Vallilassa, jossa sen osuus pienhiukkasten massasta oli 28 mittauksen perusteella keskimäärin 19 %. Mustan hiilen osuus pienhiukkasten massasta nousi Vallilassa erityisen korkeaksi työpäivien aamuruuhkien aikana. Orgaanisten hiiliyhdisteiden suuntaa antavat määrät on arvioitu Vallilan BC-pitoisuuden perusteella ja veden määrä kirjallisuustietojen perusteella.

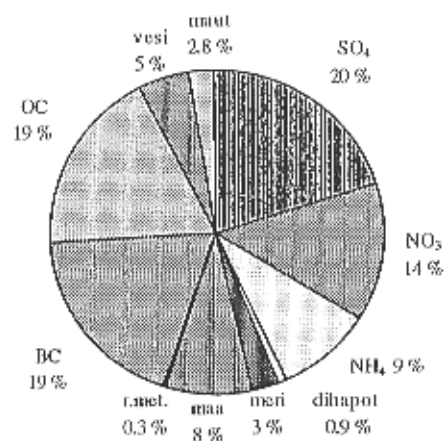
Taulukko 1. Vallilan (10.4.1996 - 4.6.1997), Luukin (10.4.1996 - 4.6.1997) sekä Herttoniemen (24.10.1996 - 14.5.1997) pienten hiukkasten (PM_{2,5}) alkuaineiden pitoisuuksia (ng/m³).

	Keskiarvo (Keskihajonta)			Mediaani			25-% piste			75-% piste			Minimi			Maksimi		
	Vallila	Luukki	Herttoniemi	Vallila	Luukki	Hertt.	Vallila	Luukki	Hertt.	Vallila	Luukki	Hertt.	Vallila	Luukki	Hertt.	Vallila	Luukki	Hertt.
Ag	0.0108 (0.0085)	0.0087 (0.0080)	0.0095 (0.0081)	0.0083	0.0055	0.0063	0.0052	0.0040	0.0040	0.0151	0.0103	0.0107	0.0040	0.0005	0.0018	0.0560	0.0421	0.0348
Al	53.8 (47.2)	41.9 (48.5)	47.9 (35.1)	46.2	27.4	38.9	22.8	12.4	27.1	73.4	52.8	64.5	2.7	0.8	6.2	294.0	287.4	151.6
As	0.74 (0.68)	0.81 (1.12)	0.49 (0.35)	0.51	0.44	0.40	0.38	0.30	0.28	0.69	0.81	0.50	0.17	0.19	0.17	3.90	7.34	1.79
Ba	2.01 (1.33)	0.95 (1.27)	1.06 (0.54)	1.57	0.44	0.93	1.18	0.30	0.68	2.44	1.20	1.23	0.59	0.04	0.35	7.00	7.31	2.49
Bi	0.022 (0.017)	0.021 (0.017)	0.018 (0.009)	0.017	0.016	0.014	0.011	0.010	0.013	0.027	0.025	0.023	0.005	0.001	0.008	0.086	0.097	0.041
Ca	65.3 (45.8)	61.4 (56.3)	35.7 (13.1)	56.7	42.3	34.9	40.5	30.1	26.4	79.0	78.1	40.4	17.9	6.4	15.3	335.0	332.3	66.0
Cd	0.11 (0.12)	0.12 (0.13)	0.10 (0.06)	0.08	0.07	0.08	0.04	0.04	0.05	0.11	0.15	0.12	0.01	0.02	0.02	0.64	0.62	0.27
Co	0.129 (0.227)	0.121 (0.169)	0.108 (0.068)	0.080	0.059	0.084	0.045	0.034	0.049	0.124	0.147	0.172	0.015	0.003	0.024	1.645	0.939	0.256
Cu	2.9 (1.5)	3.1 (5.7)	1.5 (0.6)	2.7	1.4	1.3	1.9	0.9	1.1	3.5	2.3	1.8	1.1	0.3	0.7	8.1	35.7	2.8
Fe	88.3 (52.3)	52.3 (65.6)	36.9 (18.2)	86.5	24.8	32.4	44.5	11.3	26.1	114.9	63.2	45.4	20.1	<1.7	13.2	266.9	289.0	84.9
K	77.3 (92.0)	80.0 (83.9)	55.5 (22.7)	47.9	48.8	51.9	28.3	29.6	38.3	73.9	91.0	66.1	8.1	3.7	23.3	450.6	468.1	112.1
Mg	23.1 (12.1)	23.8 (14.8)	22.8 (13.7)	21.4	21.3	21.3	14.0	11.6	12.2	29.8	34.4	25.7	5.3	1.7	4.1	65.3	74.6	56.4
Mn	3.0 (2.2)	2.3 (1.9)	2.9 (2.1)	2.6	1.8	2.3	1.8	0.8	1.5	3.4	3.4	3.4	0.6	0.3	0.9	15.3	9.1	9.73
Mo	0.162 (0.112)	0.142 (0.131)	0.122 (0.044)	0.141	0.110	0.117	0.080	0.058	0.089	0.215	0.185	0.157	0.010	0.004	0.041	0.590	0.654	0.194
Na	157.5 (92.5)	160.2 (131.3)	163.6 (97.2)	152.9	134.1	144.0	81.4	71.9	116.5	194.4	193.6	185.6	17.2	10.9	26.1	387.8	779.1	404.1
Ni	1.8 (1.2)	1.4 (1.8)	1.7 (1.0)	1.5	1.0	1.4	0.8	0.6	0.9	2.7	1.5	2.2	0.2	0.2	0.4	5.7	12.3	4.2
Pb	5.4 (5.0)	5.0 (4.4)	7.4 (8.3)	4.0	3.5	5.6	2.6	1.8	3.9	6.3	6.2	6.6	0.7	0.6	1.4	31.3	21.9	42.0
Rb	0.22 (0.18)	0.26 (0.21)	0.23 (0.27)	0.18	0.20	0.19	0.12	0.11	0.13	0.24	0.30	0.25	0.04	0.03	0.08	1.06	1.08	0.87
Sb	0.70 (1.21)	0.33 (0.38)	0.29 (0.17)	0.42	0.21	0.22	0.29	0.10	0.18	0.72	0.36	0.33	0.11	0.01	0.13	9.03	1.85	0.75
Sr	0.42 (0.27)	0.32 (0.16)	0.32 (0.16)	0.35	0.31	0.27	0.27	0.22	0.21	0.47	0.38	0.37	0.11	0.07	0.14	1.56	0.79	0.79
Ti	0.77 (0.67)	1.14 (2.23)	0.89 (0.67)	0.59	0.46	0.91	0.24	0.11	0.25	1.25	1.3	1.4	<0.03	<0.03	0.15	2.81	14.7	2.4
Tl	0.016 (0.022)	0.015 (0.016)	0.017 (0.021)	0.009	0.010	0.010	0.006	0.006	0.009	0.017	0.017	0.017	0.001	<0.001	0.005	0.124	0.085	0.101
U	0.0050 (0.0039)	0.0060 (0.0080)	0.0040 (0.0030)	0.0038	0.0020	0.0030	0.0021	0.0010	0.0020	0.0059	0.0060	0.0060	0.0007	0.0006	0.0010	0.0166	0.0430	0.0080
V	4.6 (3.4)	2.8 (2.2)	3.6 (2.2)	4.2	2.3	3.0	2.1	1.1	2.3	7.0	3.8	4.2	0.5	0.3	1.2	15.6	10.7	10.4
Zn	12.9 (7.9)	12.1 (9.3)	10.9 (6.3)	10.7	8.9	9.1	7.6	5.5	5.9	15.6	15.6	14.2	4.1	1.7	4.3	50.2	41.7	28.0

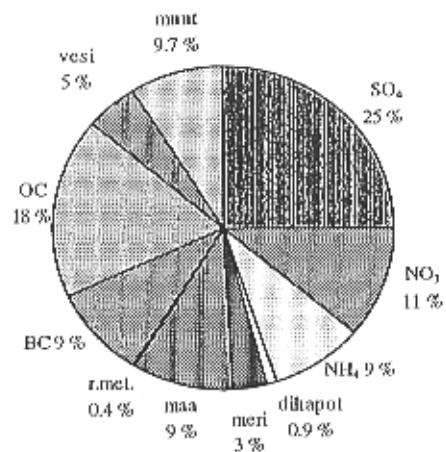
Taulukko 2. Vallilan(10.4.1996-4.6.1997), Luukin (10.4.1996-4.6.1997) sekä Herttoniemen (24.10.1996-14.5.1997) pienistä hiukkasista (PM_{2.5}) analysoitujen ionien pitoisuudet (ng/m³) sekä ilman kaasumaisten komponenttien pitoisuudet (µg/m³), hiukkasmassapitoisuudet (µg/m³) ja mustan hiilen pitoisuudet (µg/m³). - : Ei analysoitu

	Keskiarvo (Keskiahajonta)			Mediaani			25-% piste			75-% piste			Minimi			Maksimi		
	Vallila	Luukki	Hertt.	Vallila	Luukki	Hertt.	Vallila	Luukki	Hertt.	Vallila	Luukki	Hertt.	Vallila	Luukki	Hertt.	Vallila	Luukki	Hertt.
Ionit:																		
SO ₄ ²⁻	2299 (1727)	1956 (1469)	2098 (1407)	1761	1536	2004	1033	1075	691	2999	2440	2813	400	254	415	7808	6512	5462
NO ₃ ⁻	1760 (3002)	874 (1242)	896 (478)	1104	553	830	653	309	494	1416	919	1238	111	125	322	18054	7498	1982
Cl ⁻	40.0 (56.3)	35.5 (72.9)	47.3 (78.0)	17.4	10.3	12.4	6.1	4.6	4.9	48.1	41.4	67.1	2.2	<0.02	2.6	339.0	496.0	347.7
NH ₄ ⁺	1148 (1247)	750 (749)	756 (453)	829	557	742	499	338	293	1220	749	1100	196	92	177	6720	3755	1644
Na ⁺	132 (93)	106 (98)	154 (96)	111	78	138	58	39	110	167	144	173	11	<0.2	16	357	413	420
Ca ²⁺	49 (49)	31 (40)	28 (10)	33	19	26	26	6	21	58	34	34	<0.4	<0.4	12	334	177	50
K ⁺	61 (88)	46 (55)	41 (22)	30	29	34	22	19	24	59	58	51	<0.7	<0.7	18	489	254	99
Mg ²⁺	15.4 (12.4)	11.5 (10.8)	16.9 (12.6)	12.3	8.4	14.2	7.6	4.3	9.8	18.5	15.7	20.0	0.9	<0.3	1.7	66.4	47.7	49.9
Oksalaatti	85 (66)	59 (47)	43 (30)	67	42	32	30	23	18	117	76	57	11	6	13	251	207	111
Malonaatti	8.39 (10.25)	5.46 (6.38)	2.40 (4.04)	5.00	4.04	0.77	0.46	0.31	0.12	13.09	8.41	2.72	<0.05	<0.05	<0.05	51.58	34.50	15.80
Glutaraatti	2.64 (2.99)	2.37 (2.98)	0.91 (1.21)	1.41	1.19	0.47	0.47	0.36	0.22	3.64	3.27	0.78	<0.14	<0.14	<0.14	10.84	13.70	4.50
Metaanisulfonaatti	30.2 (46.2)	22.1 (24.3)	11.3 (18.4)	14.2	12.9	4.7	4.0	3.8	2.2	37.7	32.6	9.1	1.0	<0.1	1.3	280.0	99.2	68.6
Sukkinaatti	8.0 (9.2)	7.2 (6.7)	2.4 (1.5)	4.3	4.6	1.9	1.9	2.0	1.3	11.2	10.4	3.4	<0.2	0.5	0.8	43.3	26.2	5.9
Kaasumaiset komp.:																		
SO ₂	5.8 (5.1)	1.6 (1.3)	-	4.7	1.4	-	3.1	0.7	-	6.6	2.0	-	1.2	0.0	-	36.0	6.4	-
NO	23.6 (24.0)	1.1 (2.8)	-	16.9	0.26	-	11.4	0.04	-	23.5	0.65	-	5.7	0.00	-	142.9	15.3	-
NO ₂	31.6 (12.7)	7.5 (6.2)	-	28.2	6.0	-	22.9	3.1	-	38.7	9.3	-	11.2	0.3	-	71.1	34.5	-
O ₃	43.1 (19.3)	56.8 (24.2)	-	42.1	56.0	-	29.3	35.4	-	54.1	75.0	-	7.3	5.3	-	84.3	102.3	-
CO	442 (179)	-	-	438	-	-	319	-	-	502	-	-	0	-	-	975	-	-
BC (musta hiili)	1.4 (0.7)	-	-	1.2	-	-	0.9	-	-	1.6	-	-	0.3	-	-	4.1	-	-
Massapitoisuus	11.3 (7.9)	7.8 (4.8)	7.6 (3.6)	9.2	6.9	7.0	6.3	4.2	4.7	12.9	10.0	10.1	3.9	2.0	3.3	40.6	22.0	16.1

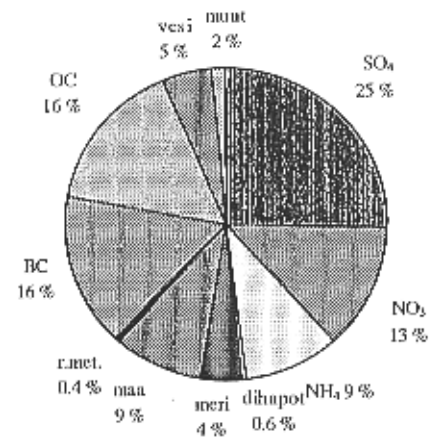
PM_{2.5}
VALLILA 10.4.96-4.6.1997
11.3 µg/m³



PM_{2.5}
LUUKKI 10.4.1996-4.6.1997
7.8 µg/m³



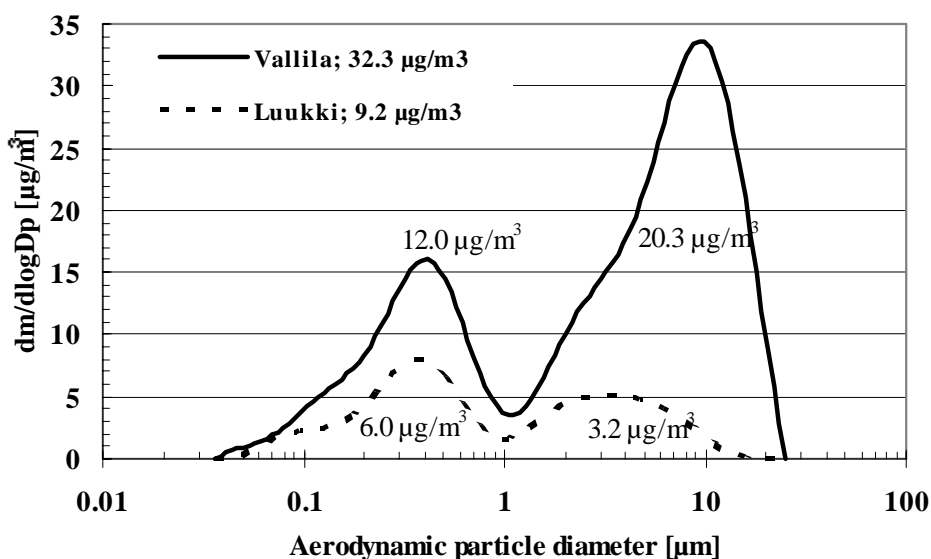
PM_{2.5}
HERTTONIEMI 24.10.1996-14.5.1997
7.6 µg/m³



Kuva 2. Vallilan, Luukin ja Herttoniemen pienten hiukkasten komponentit (maa = maaperä (oksideiksi lasketut Al, Si, Fe, Ca, K ja Ti); r.met. = raskasmetallit (oksideiksi lasketut Pb, Zn, V, Ni, Cu, Mn ja Ba); meri = merisuola (vesiliukoiset Na, Mg ja Cl)).

2.2. Bernerin alipaineimpaktorilla tehdyt keräykset

Yhteensä BLPI-näytteitä kerättiin 13 sekä Vallilassa että Luukissa, mutta kolme Luukin näytettä epäonnistui asemalla esiintyneen teknisen vian vuoksi. BLPI-mittauksissa ei voitu korjata ammoniumnitraatin haihtumista. Kuvassa 3 nähdään 13. - 15.5.1997 Vallilassa ja Luukissa kerättyjen hiukkasten massakokojakaumat. Vallilassa isojen hiukkasten pitoisuus on suurempi kuin Luukissa vilkkaan liikenteen aiheuttaman re-emission vuoksi.



Kuva 3. Hiukkasten massajakaumat Vallilassa ja Luukissa 13-15.5.1997. Ilmoitetut pitoisuudet ovat kokonaipitoisuus (PM_{15}), pienten hiukkasten ($PM_{2.0}$) ja isojen hiukkasten ($PM_{2.0-15}$) pitoisuuksia.

Talvella kun maa on märkä, lumen peitossa tai jäässä, ovat isojen hiukkasten pitoisuudet yleensä alhaisimmillaan. Koska re-emittoitunut aines on kooltaan suurempaa kuin $1 \mu\text{m}$, vaikuttaa tämä alentavasti myös pienten hiukkasten sisältämiin maa-aine pitoisuuksiin (leikkausraja $2,0 \mu\text{m}$). Talvisaikaan pienten hiukkasten pitoisuudet ovat tyypillisesti suuremmat kuin isojen hiukkasten pitoisuudet.

Keväällä kun lumi ja jää sulaa ja maa paljastuu ja kuivuu, alkaa re-emittoituneen aineksen osa näkyä etenkin suurten hiukkasten pitoisuuksissa. Keväällä oman lisänsä pitoisuuksiin tuo talven aikana teille ja kevyen liikenteen väylille levitetty hiekka, joka nousee tuulen ja autojen nostattamana. Paitsi hiekotushiekkaa re-emittoituneessa materiaalissa on myös nastarenkaiden asfaltista irroittamaa ja renkaista irronnutta materiaalia Isojen hiukkasten pitoisuudet ovat keväällä usein suuremmat kuin pienten hiukkasten pitoisuudet.

Kesäkuukausina suurten hiukkasten pitoisuudet ovat korkeat koska maa on kuivaa ja pölyää herkästi. Luukissa on tämän lisäksi kesällä leiritoimintaa, joka todennäköisesti vaikuttaa hiukkaspitoisuuksiin (grilli, sauna, liikettä hiekkatiellä jne.). Syksyllä sateet ja märkänä pysyvä maa alentavat isojen hiukkasten pitoisuuksia.

Alkuaineanalyysit tehtiin ICP-MS:llä Vallilan ja Luukin näytteistä. Alkuaineet voitiin jakaa kolmeen ryhmään sen perusteella esiintyikö jotakin alkuainetta pääosin pienissä (ryhmä I) vai isoissa hiukkasissa (ryhmä III) vai suunnilleen saman verran molemmissa kokoluokissa (ryhmä II):

- Ryhmä I: B, Bi, Cd, Ni, Se ja V. (Talvisin myös As, Pb ja Tl.)
- Ryhmä II: Ag, As, Pb, Tl ja Zn. (Talvisin myös Fe (Luukki), K, Li (Luukki), Mn, Mo, Rb ja Sb (Luukki).)
- Ryhmä III: Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Rb, Sb, Sr, Th, Ti ja U.

Ryhmä I on pieni koska siihen kuuluvat paikallisten polttoprosessien hiukkaset ja kaukokulkeutunut hiukkasaines deposoiduttuaan osin re-emittoituu suurten hiukkasten mukana. Talvisin ryhmään I lukeutuu myös muutama ryhmään II kuuluva alkuaine. Ryhmän III alkuaineet ovat etupäänsä peräisin maaperästä, mutta useimpia löytyy myös pieninä pitoisuuksina polttoprosessien ja kaukokulkeutuneiden hiukkasten joukosta. Tämä ilmenee etenkin talvella, jolloin usea aine kuuluu ryhmään II, koska maaperän osuus kerätystä hiukkasmassasta pienenee.

3. Ajoneuvojen hiukkasmittaukset

Ajoneuvojen hiukaspäästöjen kokojakaumia mitattiin VTT:n moottoritekniikan laboratoriossa sekä Neste Oy:n moottorilaboratoriossa. Keräyslaitteena oli samanlainen BLPI kuin ilmakehämittauksissa. Keräysalustana oli rasvattu Nuclepore-polykarbonaattikalvo tai rasvattu alumiinikalvo.

Dieselautoista (VW Passat ja Ford Transit, keräykset Nesteellä) ja bensiiniautoista (Nissan Sunny ja Nissan Micra, keräykset VTT:llä) hiukkasnäytteet kerättiin laimennustunnelista imemällä laimennettua pakokaasua impaktorin läpi. Autoja kuormitettiin alustadynamometrillä FTP-75-ajosyklin mukaan. Keräysaika oli noin 31,5 minuuttia.

Micra oli varustettu kolmitoimikatalysaattorilla. Sunnylle tehtiin kaksi lämmintä (moottori lämmin testin alkaessa) testiä (l) ja kaksi kylmää (moottori kylmä testin alkaessa) testiä (k). Micralle tehtiin kaksi kylmä+lämmin (k+l) testiä (keräysaika 2*31,5 min). Keräykset dieselautoista suoritettiin lämpimällä moottorilla. Molemmissa autoissa oli polttoaineena kahdesti kesäläatuista dieselöljyä (DIK) ja kahdesti talviläatuista citydieseliiä (DITC). Passat oli varustettu hapeuskatalysaattorilla.

VTT:ssä raskaasta dieselmoottorista (Volvon koemoottori THD 103 KB) kerättiin hiukkasnäyte minilaimennustunnelista. Koemoottoria kuormitettiin tasaisesti joko kuormitusmoodilla 4 (7 mittaus) tai 5 (1 mittaus). Keräysajat vaihtelivat 9 ja 20 minuutin välillä.

Taulukosta 3 nähdään, että dieselautojen hiukaspäästöt olivat noin satakertaiset bensiiniautoihin verrattuna. Citydieselin päästöt olivat Transitilla 33 % ja Passatilla 18 % pienemmät kuin käytettäessä tavallista kesädieselöljyä. Kaikkien pakokaasujen hiukkaskokojakaumien huiput sijaitsivat 0,1 - 0,2 μm kohdalla.

Analysoimalla kemiallisia komponentteja GFAAS:lla, ICP-MS:lla ja/tai IC:lla hiukkasnäytteistä yritettiin löytää autojen pakokaasun hiukkasille merkkiaineita. Jotta mahdollista merkkiainetta voitaisiin tehokkaasti käyttää päästöjen jäljittämiseen tulisi merkkiaineen olla halkaisijaltaan 0,03 - 0,2 μm kokoisissa hiukkasissa. Näytteistä löytyi yleisesti käytettyjä merkkiaineita, mutta lyhyiden keräysaikojen vuoksi vain vähän.

Taulukko 3. Yhteenveto ajoneuvojen ja Volvo-moottorin hiukaspäästöistä. Lyhenteet: (k+l)=kylmä- ja lämmintesti, (l)=lämmintesti, DIK=kesälaatuinen dieselöljy, DITC=talvilaatuinen citydiesel.

		Hiukaspäästöt	
		mg/min	mg/km
BENSIINIAUTOT	Micra (k+l)	0,20	0,34
	Sunny (l)	0,58	1,03
DIESELAUTOT	Transit	DIK	59,6
		DITC	39,9
	Passat	DIK	55,8
		DITC	46,0
RASKAS DIESEL	Volvon koemoottori	125,6	-

4. Yhteenveto ja johtopäätökset

Kolmessa paikassa kerättiin pääkaupunkiseudun ilmakehästä eri kokoluokkia edustavia hiukkasia. Näytteistä analysoitiin noin 50 alkuainetta ja 13 ionia. Lisäksi mitattiin useiden kaasujen ja hiukkasmaisen mustan hiilen pitoisuuksia sekä sääparametrejä. Säätietoja hyväksi käyttäen laskettiin kaikille näytteille kulkeutumisreitit, joita myöten ilmamassat saapuivat keräyspaikoille. Kansainvälisesti verrattuna pääkaupunkiseudun hiukkasten massan ja kemiallisten komponenttien pitoisuudet ovat varsin pienet.

Ilmakehästä kerättyjen pienhiukkasten sisältämästä ammoniumnitraatista haihtui keräysten aikana keskimäärin 50 - 60 %. Haihtuminen oli Vallilassa suurempaa kuin Luukissa. Haihtuneen ammoniumnitraatin osuus punnitusta pienhiukkasten massasta oli Vallilassa noin 9 % ja Luukissa noin 6 %.

Pienhiukkasten keskimääräinen massa oli Vallilassa ($11,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) selvästi korkeampi kuin Luukissa ($7,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ja Herttoniemessä ($7,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Vallilan suuremmat pitoisuudet johtuvat pääosin paikallisen liikenteen päästöistä. Myös suurten hiukkasten massa oli Vallilassa selvästi korkeampi kuin Luukissa ja Herttoniemessä, mikä selittyy Vallilan paikallisen liikenteen nostattamasta katu-
pölystä ja osittain myös Herttoniemen keräyspaikan korkeasta sijainnista (20 metriä maanpinnan yläpuolella). Huomattakoon, että Herttoniemen Luukkia pie-

nempi PM_{2.5}-pitoisuus johtuu lähinnä siitä, että Herttoniemen keräykset aloitettiin vasta lokakuussa 1996 (katso kuva 1).

Pienhiukkasista mitattujen komponenttien keskiarvopitoisuudet olivat samaa luokkaa Vallilassa, Luukissa ja Herttoniemessä.

Bensiini- ja dieselkäyttöisten ajoneuvojen pakokaasujen hiukkasista mitattiin massakokojakaumat. Muutamista näytteistä analysoitiin kemiallisia komponentteja. Analysoitujen komponenttien joukosta ei löytynyt selkeätä merkkiainetta pakokaasujen hiukkasmaisille päästöille. Koska pakokaasuhiukkaset koostuvat pääosin orgaanisista hiiliyhdisteistä ja epäorgaanisesta hiilestä kattoivat analysoidut komponentit vain pienen osan pakokaasuhiukkasten punnitusta massasta. Kaikkien pakokaasujen hiukkaskokojakaumien huiput sijaitsivat 0,1-0,2 µm kohdalla.

Tutkimustuloksia voidaan hyödyntää hiukkasten terveysvaikutusten arvioinnissa, liikenne- ja kaupunkisuunnittelun tukena sekä Ilmatieteen laitoksen ilmanlaadun tutkimuksissa. Tutkimuksessa tehtyjä ilmakehämittauksia tullaan myöhemmässä vaiheessa hyödyntämään myös Ilmatieteen laitoksen, Kuopion yliopiston ja Kansanterveyslaitoksen tutkimushankkeissa, joissa selvitetään pääkaupunkiseudun päästölähteiden vaikutuksia hiukkaspitoisuuksiin sekä hiukkasten terveysvaikutuksia. Tutkimustuloksia voidaan hyödyntää myös vertailtaessa eri mittausmenetelmiä keskenään. Lisäksi tutkimus tuottaa arvokasta tietoa hiukkas- ja raskasmetallipitoisuuksista EU:n raja-arvojen uudistamistyötä silmällä pitäen.

Kiitokset

Tutkimuksen tekijät kiittävät Tekesin SIHTI 2- ja MOBILE-tutkimusohjelmia sekä liikenneministeriötä ja ympäristöministeriötä rahoituksesta. Kiitokset myös Neste Oy:n ja VTT:n keräyksissä avustaneille henkilöille sekä YTV:n mittausasemahenkilökunnalle projektin eteenpäin saattamiseen tehdystä työstä.

Lähteet

Berner, A. & Lürzer, C. 1980. Mass size distributions of traffic aerosols at Vienna. *J. Phys. Chem.*, vol. 84, s. 2079 - 2083.

Dockery, D. W. & Pope, C. A. 1994. Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annual Review of Public Health*, vol. 15, s. 107 - 132.

Hansen, A. D. A., Rosen, H. & Novakov, T. 1982. Real-time measurement of the absorption coefficient of aerosol particles. *Appl. Opt.*, vol. 21, s. 3060 - 3062.

Hillamo, R. E. & Kauppinen, E. I. 1991, On the performance of the Berner low-pressure impactor. *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 14, s. 33 - 47.

Liu, B. Y. H. & Pui, D. Y. H. 1981. Aerosol sampling inlets and inhalable particles. *Atmos. Environ.*, vol. 15, s. 589 - 600.

Loo, B. W. & Cork, C. P. 1988. Development of high efficiency virtual impactors. *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 9, s. 167 - 176.

Seinfeld, J. H. 1986. *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*. New York: John Wiley & Sons.

Schwartz, J., Dockery, D. W. & Neas, L. M. 1996. Is daily mortality associated specifically with fine particles? *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, vol. 46, s. 927 - 939.

334T Ikääntymisen vaikutus palamisaerosolin rakenteeseen, kemialliseen koostumukseen ja kokojakaumaan

Mukana olevat yritykset ja organisaatiot

Kuopion yliopisto

Yhteystiedot

Kuopion yliopisto, Ympäristötieteiden laitos
PL 1627, 70211 Kuopio
Puh. (017) 162 211, faksi (017) 163 229

Vastuunalainen johtaja

Vastuunalainen johtaja: Prof. Taisto Raunemaa, Kuopion yliopisto,
Ympäristötieteiden laitos

Projektin kesto

1997 - 1998

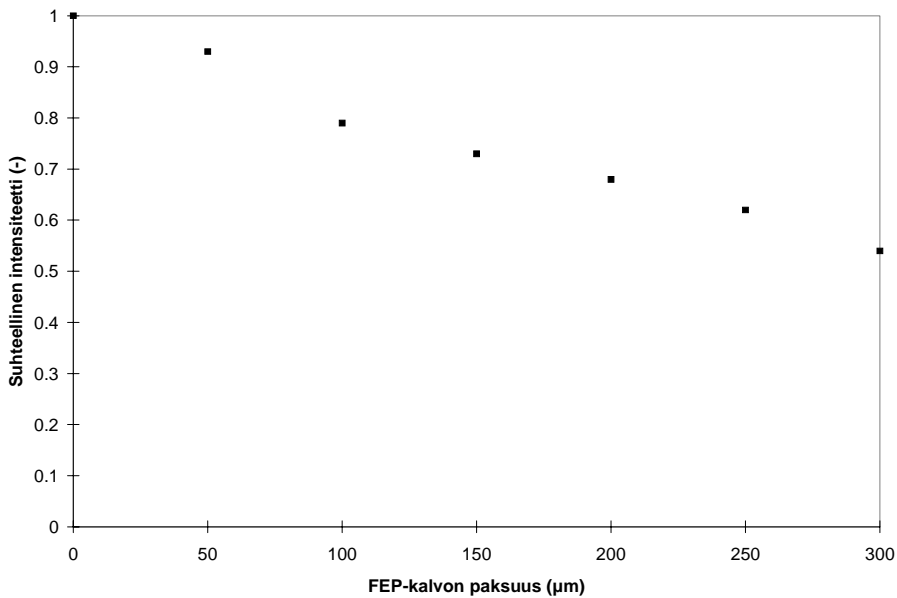
1. Yleistä

Kuopion yliopiston ilmafysiikan ja -kemian laboratorioon on rakennettu palamis-aerosolien ikääntymistutkimusta varten 143 m³:n kokoinen ulkokammio. Kammiossa on tehty palamis-aerosolin ikääntymiskokeita kevyen polttoöljyn ja kuusihakkeen savukaasuilla. Laboratorion 6 m³:n kokoisessa sisäkammiossa on tehty UV-säteilytyskokeita hiilivedyllä ja typen oksidilla sekä kevyen polttoöljyn hiukkassuodatetulla palamis-aerosolilla. Tuloksena on saatu hiilivedyn ja typen oksidien pitoisuuksien suhteen vaikutus palamis-aerosolin valokemiallisiin reaktioihin. Esikokeiden perusteella päästölähteen tunnistaminen hiukkaskoostumuksen (OC/EC) perusteella on ongelmallista ja edellyttää yksityiskohtaisempia tutkimuksia.

2. Tutkimustyön tulokset

2.1 Ulkotiloissa sijaitsevan suuren ikääntymiskammion (ulkokammio) rakentaminen

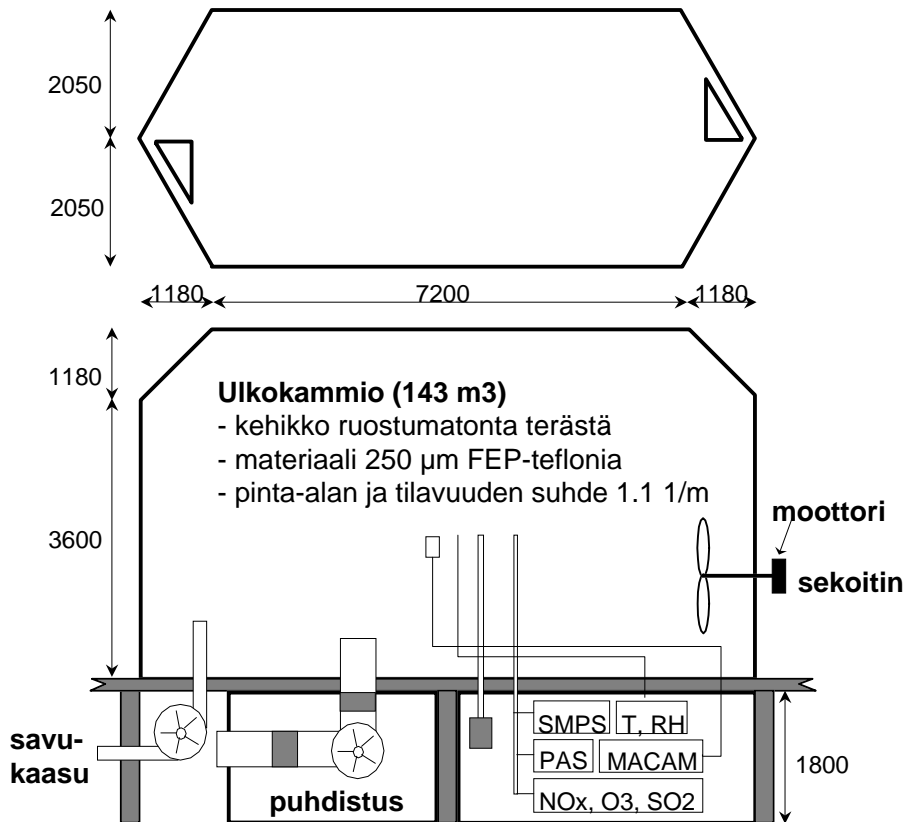
Kuopion yliopiston ilmafysiikan ja -kemian laboratorioon rakennettiin palamis-aerosolien ikääntymistutkimusta varten 143 m³:n kokoinen vakioilavuuksinen tutkimuskammio (pinta-alan ja tilavuuden suhde 1,1 m⁻¹) polttoyksikön yhteyteen. Kammion seinämät ovat 250 µm:n paksuista FEP-(teflon)kalvoa, joka on kiinnitetty ruostumattomasta teräksestä valmistettuun kehikkoon. FEP-kalvon läpäisykyky aallonpituusalueella 356 nm (UVA) on 60 % (kuva 1). Teflonkalvon kiinnitykseen kehitettiin erityistekniikka, missä saumakohtat mm. tiivistettiin neopreenikumilistalla. Kammion lattiakalvon alla on heijastava lisäkalvo. Kammion rakenteessa tärkeitä on paitsi kovan tuulen ja sateen kestävyys, myös materiaaliemissioiden välttäminen; rakenteista ei saa emittoitua tutkimusta haittaavia hiukkasia tai tiivistyviä kaasuja. Kammio on 1,8 m korkean perusosan päällä, mikä sallii lähes esteettömän aurinkosäteilytyksen pilvettömissä oloissa. Kaaviokuva on kuvassa 2. Kammio peitetään talveksi muotoillulla suojapeiteellä, joka sidotaan kammion perusosaan. Rakenteelliset ratkaisut, ts. teflonkammio ja peite ovat osoittautuneet hyvin säänkestäviksi.



Kuva 1. FEP-teflonkalvon UV-säteilyn läpäisykyky aallonpituudella 356 nm.

2.2 Kammion lisärakenteet

Tutkittavana olevan aerosolin sekoittamiseksi kammiossa on taajuusmuuttajalla varustettu sekoitin, jonka pyörimisnopeutta säätämällä sekoitusta voidaan tehostaa. Tutkittava kaasu tai kaasuseos johdetaan kammioon lattian läpi tehdyn yhteen kautta joko suoraan savukanavasta, pakoputkesta tai laboratoriotiloista. Tarvittaessa käytetään erillistä puhallinta. Kokeiden välillä kammio puhdistetaan kammion alapuoliseen tilaan asennetulla suodattimilla varustetulla tehopuhaltimella, jonka tilavuusvirta 300 Pa:n painehäviöllä on 1000 m³/h. Maksimiteholla kammion ilma vaihtuu 7 kertaa tunnissa. Suodatinyksikkö koostuu EU4-esisuodattimesta sekä puhaltimen jälkeisistä EU9-jälkisuodattimesta ja EU14-mikrosuodattimesta. Poistoa varten kammion katonrajaan on rakennettu kaksi alhaalta käsin avattavaa ja suljettavaa luukkua. Kammion sivussa on ovi instrumentointia ja huoltoa varten.



Kuva 2. Kaaviokuva Kuopion yliopiston ilmafysiikan ja -kemian laboratorion 143 m³:n tutkimuskammiosta ylhäältä ja sivulta kuvattuna.

Kammion alapuolella on mittauslaitteistoa varten erillinen suoja, johon on läpiviennit kammiosta. Näytelinjoja on tällä hetkellä viisi. Suodatinnäytteen keräyslinjat ovat 20 mm:n ruostumatonta terästä ja hiukkasanalysaattorien ja kaasuanalysaattorien näytelinjat 6 mm:n ruostumatonta terästä tai teflonia. Näytteenottoon tarvittava ilmamäärä korvataan ulkoilmalla.

Kammioon on asennettu eri puolille kiinteästi viisi K-tyyppin termoelementtiä, joiden avulla seurataan kammiossa olevan aerosolin lämpötilaa. Kammion keskelle on lisäksi asennettu Vaisalan HMP230 lämpötila-kosteusanturi.

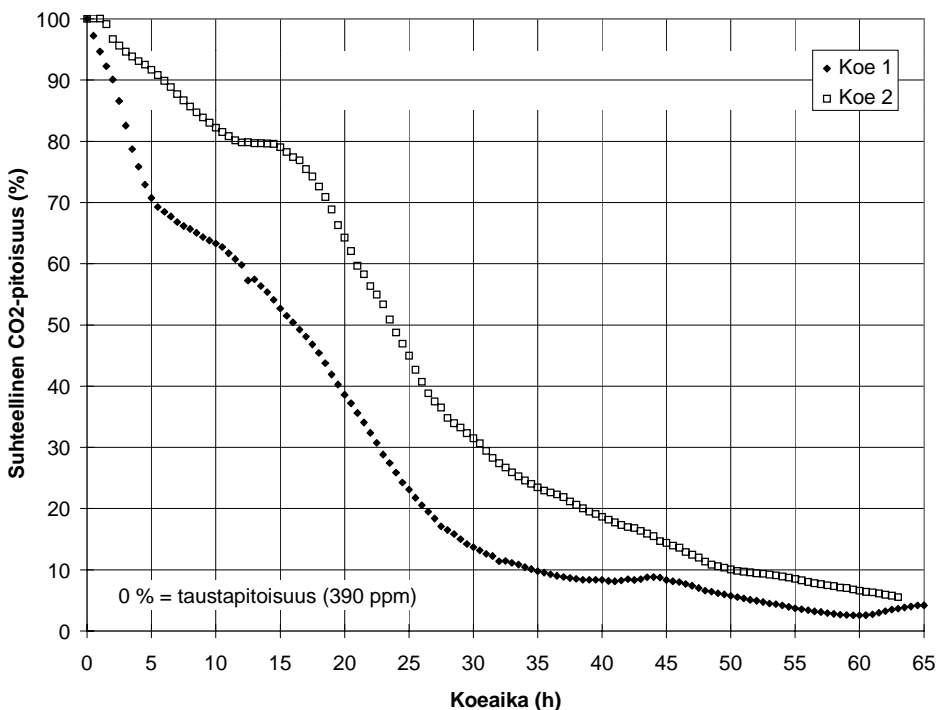
2.3 Kammion tiiveystestit

Kammion tiiveys testattiin noin kolmen vuorokauden mittaisilla tiiveyskokeilla. Tiiveyskokeissa Merkkiaineena käytettiin inerttiä hiilidioksidia CO₂. Hiilidioksidipitoisuutta mitattiin FTIR- menetelmään perustuvalla CO₂-analysointilaitteella, jonka mittausalue oli 0 - 3 000 ppm.

CO₂-pitoisuuden lisäksi kammioista mitattiin molemmissa kokeissa lämpötila ja suhteellinen kosteus. Kokeiden aikana lämpötila vaihteli aamuyön 8 °C:n ja päivän 52 °C:n välillä. Suhteellinen kosteus vaihteli komplementtisesti lämpötilan kanssa ollen aamuyöllä 95 % ja päivällä 15 %. Kokeessa 2 mitattiin myös kammion ja ulkoilman paine-eroa mikromanometrillä. Paine-ero oli suurimmillaan 5 Pa.

Kokeen alussa kammio huuhdeltiin hiukkassuodatetulla ilmalla. Sen jälkeen kammioon syötettiin hiilidioksidia, jonka pitoisuudet olivat 4 - 6-kertaiset taustapitoisuuteen (390 ppm) verrattuna. Tiiveyskokeiden tulokset esitetään kuvassa 3, jossa on kammion suhteellinen CO₂-pitoisuus ajan funktiona. Kammion CO₂-pitoisuus alenee noin 2 % tunnissa eli noin puoleen vuorokaudessa. CO₂-pitoisuuden aleneminen on eksponentiaalista lukuunottamatta polveilua, joka johtuu kammion ilman lämpölaajenemisesta ja tuulen vaikutuksesta.

Hiilidioksidikokeiden perusteella kammio on varsin tiivis. Todettu pitoisuuden alenema vastaa vuotovirtausta ulkoilmaan ja poistumaa seinille.

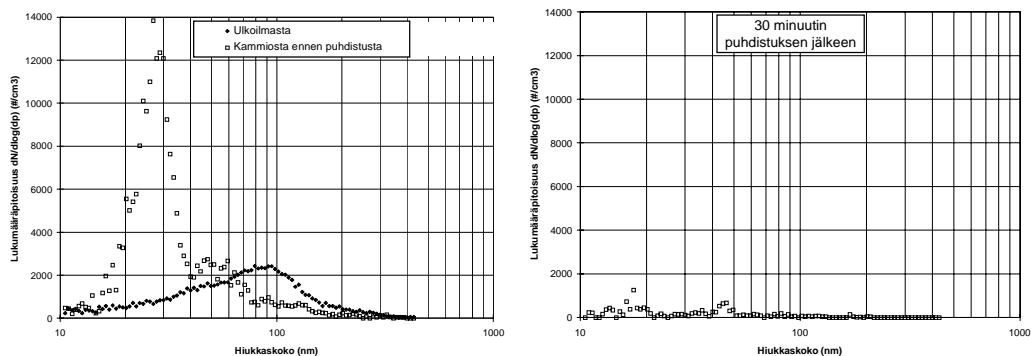


Kuva 3. Kammion tiiveystestien merkkiaineen CO_2 :n suhteelliset pitoisuudet kammiossa ajan funktiona. Mitatuista pitoisuuksista on vähennetty taustapitoisuus 390 ppm, jolloin 0 %:n suhteellinen pitoisuus vastaa taustapitoisuutta.

2.4 Kammion ventilaatiokokeet

Kammion puhdistustehoa tutkittiin mittaamalla kammion sisäilman hiukkasko-kojakaumaa sähköiseen liikkuvuuteen perustuvalla SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) -laitteistolla kokoalueella 10 - 450 nm. Jakaumia mitattiin ulkoilmasta, kammioista puhaltimen toimiessa ja puhaltimen pysäyttämisen jälkeen.

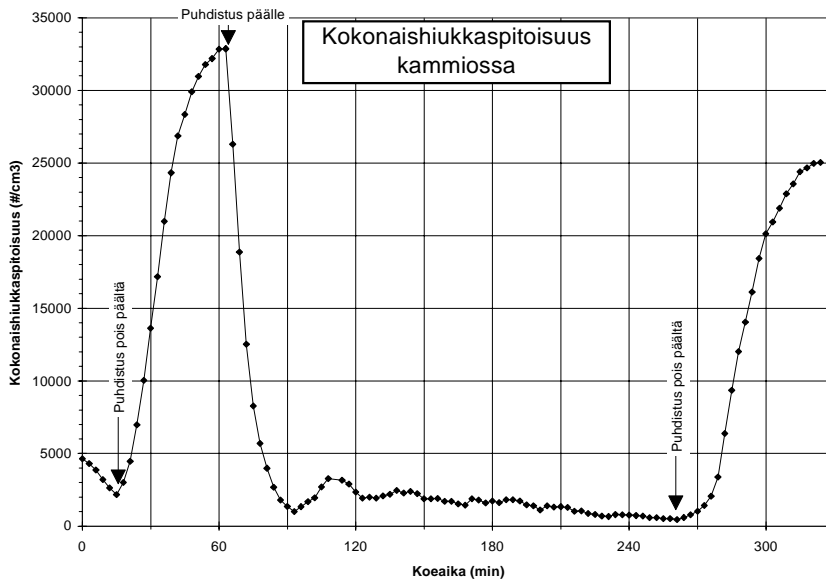
Kuvassa 4 esitetään ulkoilmasta ja kammioista huuhtelun aikana mitatut hiukkasko-kojakaumat. Ulkoilman hiukkaset ovat tällä kokoalueella pääasiassa noin 100 nm:n kokoisia. Kammion sisällä oli ennen puhdistusta runsaasti noin 30 nm:n kokoisia ns. nanohiukkasia. Huuhtelun aikana näiden hiukkasten pitoisuus aleni 30 minuutissa taustapitoisuuden tasolle (alle 1 000 hiukkasta/cm³). Tausta-



Kuva 4. Ulkoilmasta ja kammioista puhdistuksen aikana mitattuja hiukkaskokojakaumia.

pitoisuus ei häiritse palamisaerosolikokeita, joissa hiukkastasot ovat luokkaa 10^5 hiukkasta/cm³. Hiukkassuodattimet ovat siten puhdistuksen kannalta riittävän tehokkaita.

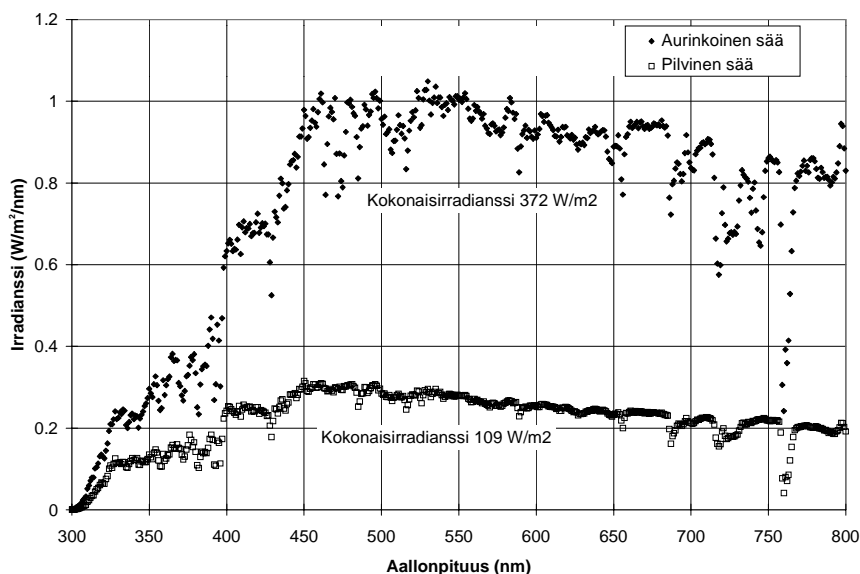
Huuhtelu vaikuttaa koko kammion hiukkaspitoisuuteen kuitenkin vain riittävän pitkäkestoisena. Kammion ilma ei vaihdu yhtä tehokkaasti koko kammiossa ja Hiukkasia irtoaa huuhtelun jälkeen myös kammion seinämiltä säteilypaketin vaikutuksesta. Koko kammion ilma puhdistuu 12 tunnissa. Esimerkkinä tehokkaimman puhdistuspisteen hiukkaspitoisuuden käyttäytymisestä on kuva 5. Huuhtelu pudottaa kokonaihiukkaspitoisuuden 10 %:iin puolessa tunnissa. Kun puhallin pysäytetään, hiukkaspitoisuus alkaa uudelleen kohota, mutta saavuttaa sitä alhaisemman tason, mitä kauemmin kammiota on huuhdeltu.



Kuva 5. Kammion keskeltä mitattu kokonaishiukkaspitoisuus puhdistuskokeissa.

2.5 Kammion säteilykenttä

Kammion sisäinen säteilykenttä määritettiin mittaamalla kammioon saapuvan auringon säteilyn irradianssi kammion sisällä. Irradianssia mitattiin useasta eri kohdasta ja eri korkeudella Macam spektrometrillä SR 9910, jolla voidaan mitata säteilyä sekä UVC-UVA että näkyvän valon alueella (aallonpituudet 240 - 800 nm) 0.25 nm:n tarkkuudella. Irradianssia mitattiin alueelta 290 - 800 nm kanavaresoluutiolla 1 nm. Keskimääräinen selkeän sään kokonaisirradianssi oli keskipäivällä 350 - 400 W/m². On otettava huomioon, että säteilykenttämittaukset eri pisteissä tehtiin eri päivinä ja sääoloissa, jotka olivat erittäin vaihtelevat kesällä 1998. Pilvisuus vaikuttaa irradianssiin alentaen sen noin kolmasosaan ja aiheuttaa skannaavassa mittauksessa hetkellistä häiriötä. Kuvassa 6 on tyypilliset aurinkoisen ja pilvisen sään spektrit ja kokonaisirradianssit kammion keskipisteessä.

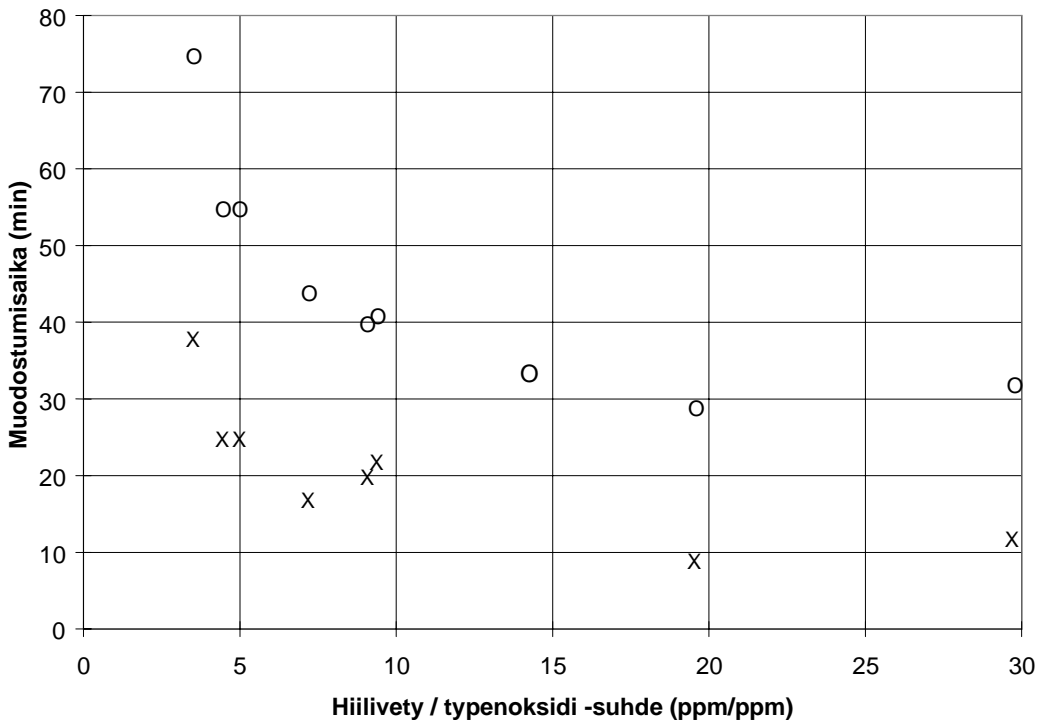


Kuva 6.: Säteilyn spektri 143 m³:n ulkokammion keskipisteessä aurinkoisella ja pilvisellä säällä.

2.6 Sisäkammio

Kuopion yliopiston ilmafysiikan ja -kemian laboratorion sisätiloissa sijaitseva 6 m³:n vakio-UV-säteilytyskammio (pinta-alan ja tilavuuden suhde 3.6 m⁻¹) on valmistettu 50 µm:n paksuisesta FEP-teflonista, jonka UVA-säteilyn läpäisevyys on noin 95 % (kuva 1). Kammio on kokoonpuristuva eikä sinne johdeta korvausilmaa näytteenoton aikana, minkä vuoksi kammion sisältö ei laimene. Kammion pinta-alan ja tilavuuden suhde muuttuu kokeen edetessä, mikä lisää seinämähäviöitä ja yhdessä kammion rajallisen tilavuuden kanssa rajoittaa kokeen kestoa. Kammiossa on sekoitin ja läpiviennit aineiden syöttämistä ja mittausantureita varten. Kammion sivuilla on yhteensä 68 kpl 40 W:n Blacklight 250 UV-lamppuja, joiden säteily on pääasiassa aallonpituusalueella 320 - 400 nm. Vakio-olojen ansiosta kammiossa on mahdollista tehdä systemaattisia mittauksia huonelämpötilassa. Sisäkammiokokeita voidaan käyttää tehokkaasti nopeaan perusilmiöiden luonteen ja nopeuden tarkasteluun, mihin ulkotiloissa ei ole mahdollisuutta.

UV-säteilytyskammiossa tutkittiin testiaineen, ksyleenin (aromaattinen C_8H_{10}) ja typen oksidien (pääasiassa NO_2) sekoituksen valokemiallisia reaktioita. NO hapettuu ilmakehässä NO_2 :ksi, joten NO_2 -kokeet simuloivat ikääntyneen palamis aerosolin käyttäytymistä ilmakehässä, erityisesti UV-säteilykentässä. Kokeista kuvataan seuraavassa hiilivedyn ja typen oksidien pitoisuuksien suhteen vaikutusta valokemiallisissa reaktioissa tuotettavan otsonin ja sekundäärihiukkasten muodostumiseen (kuva 7). Kokeiden kesto oli noin 2,5 tuntia. Sekä otsonin että sekundäärihiukkasten muodostuminen oli nopeinta, kun hiilivedyn ja typen oksidien suhde oli noin 20:1. Sekundäärihiukkaset kasvoivat noin 100 nm:n kokoisiksi. Reaktioiden nopeutuminen kammiossa oli mahdollista suuren irradianssin ja pitkää ikääntymistä simuloivan NO_2/NO -suhteen vuoksi.



Kuva 7. Alkuperäisen HC/NO_x -suhteen vaikutus otsonin maksimipitoisuuden (O) ja sekundäärihiukkasten muodostumisen (X) esiintymisajankohtaan.

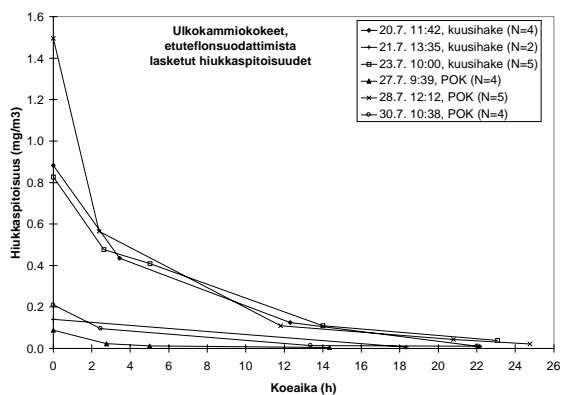
Säteilytettäessä 6 m³:n kammiossa kevyen polttoöljyn hiukkassuodatettua palamis-aerosolia (hiilivedyt, NO_x) typpimonoksidi hapettuu hitaasti typpidioksidiksi. Otsonin muodostus on hidasta ja sekundääri-hiukkasten kondensaatiokasvu vastaavasti hitaampaa. Palamis-aerosolin typpimonoksidi inhiboi otsonin ja sekundäärihiukkasia muodostavien matalahöyrynpaineisten yhdisteiden syntymistä.

2.7 Ikäntymiskokeet ulkokammiossa

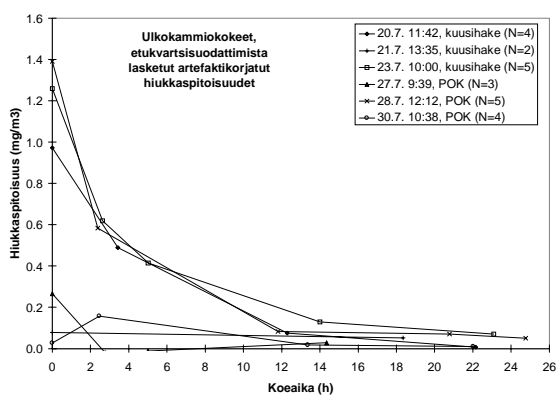
Ulkokammiossa (143 m³) tehtiin alustavia ikäntymiskokeita sekä testikaasulla (ksyleenin ja typpidioksidin sekoituksella) että kuusihakkeen ja kevyen polttoöljyn savukaasuilla. Kestoltaan 1 - 2 vuorokauden kokeissa seurattiin lämpötilaa, suhteellista kosteutta, säteilyn irradianssia sekä otsonin, typen oksidien ja rikki-dioxidin pitoisuutta ja mitattiin hiukkaskokojakaumaa ja hiukkas-PAH-pitoisuutta. Kammioista kerättiin näytteitä gravimetristä analyysiä ja termis-optista hiilianalyysiä varten hiukkasten massapitoisuuden sekä orgaanisen ja epäorgaanisen hiilen (OC/EC) suhteen määrittämiseksi. Hiukkasnäytteenotossa käytettiin esi-impaktoria, jossa oli kaksi impaktioastetta leikkausrajoilla 6,3 ja 1,0 µm. Alle mikrometrin kokoiset hiukkaset kerättiin käyttäen kahta rinnakkaista keruulinjaa. Linjassa oli peräkkäin teflon- ja kvartsisuodatin tai kaksi kvartsisuodatinta (etupintanopeus 19 cm/s). Suodattimien järjestelyllä saadaan selville mm. kvartsisuodattimelle kaasufaasista jäävän valekiintoaineen eli artefaktin määrä. Menetelmän käyttökelpoisuutta kuvaavat koetulokset ajalta 20.7. - 31.7. (kuvat 8a ja 8b). Teflonsuodattimilta määritetyt kuuden kokeen massapitoisuudet (kuva 8a) vastaavat hyvin kvartsisuodattimilta samanaikaisesti määritettyjä artefaktikorjattuja massapitoisuuksia (kuva 8b). Kvartsisuodattimilta määritetyt korjaamattomat massapitoisuudet olivat 20 - 100 % suuremmat.

Hiukkasten massapitoisuus kammiossa alenee (kuva 8) kokeen aikana, mikä aiheutuu hiukkasten ajautumisesta kammion seinille. Suhteellinen ajautumisnopeus oli keskimäärin 20 % tunnissa.

Kun palotilassa on eri ilmatilaisia alueita, päästön hiukkaskokojakaumaa (kuva 9) ei voida sellaisenaan käyttää päästölähteen tunnistamiseen. Alustavien kokeiden perusteella OC/EC-suhde muuttuu vuorokauden aikana orgaanisen osuuden kasvaessa. Muutoksen käytettävyyttä päästölähteen tunnistamiseen on tutkittava huomattavasti yksityiskohtaisemmin.

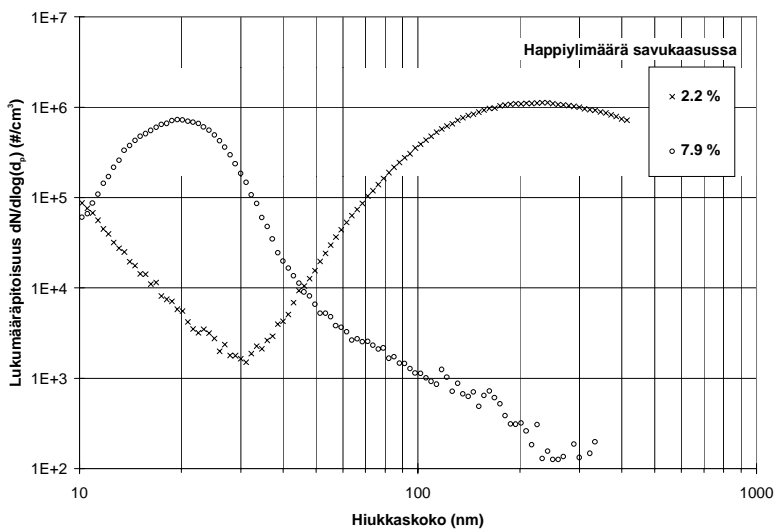


(a)

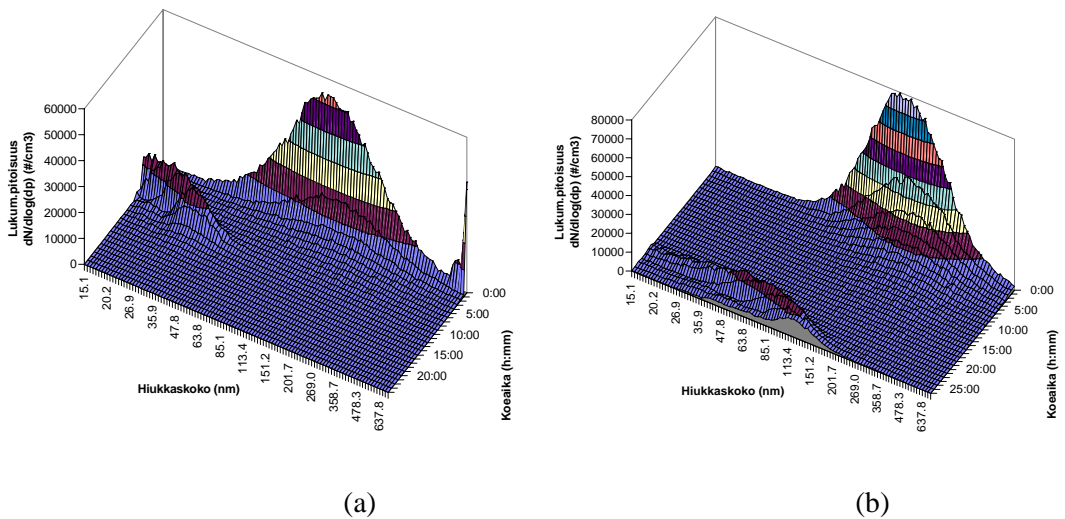


(b)

Kuva 8. Ulkokammiokokeissa teflon- (a) ja kvartsisuodattimille (b) kerättyjen näytteiden gravimetrisen analyysin tulokset. Kvartsisuodattimien analyysissä on tehty artefaktikorjaus.



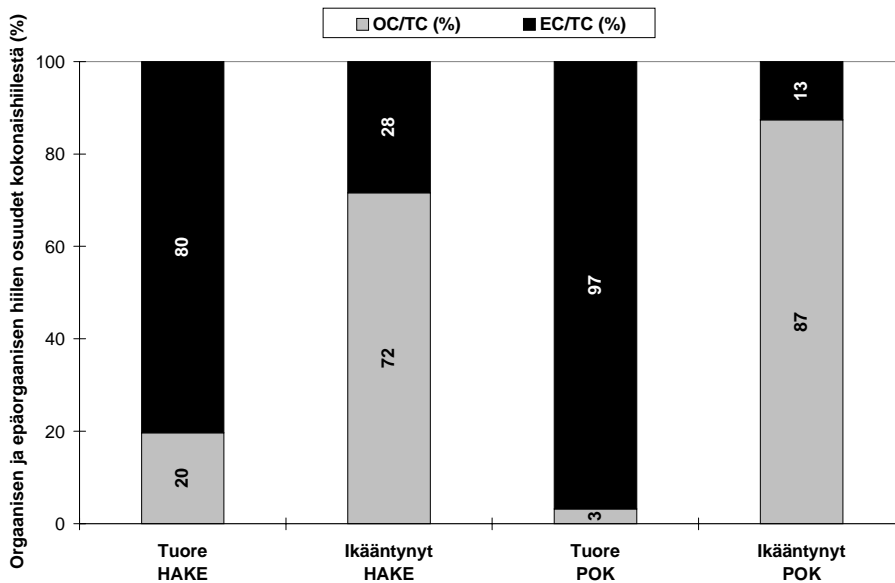
Kuva 9. Kevyen polttoöljyn savukaasun hiukkaskokojakaumat, parametri-
na savukaasun happiytimäärä.



Kuva 10. Kevyen polttoöljyn (a) ja kuusihakkeen (b) palamis-aerosolin kokoja-kaumat ikääntymiskokeen aikana.

Hiukkasten koko kasvaa samanaikaisesti (kuva 10) koagulaation ja kondensaa-tion vaikutuksesta, kun kaasufaasin tiivistymiskykyiset aineet siirtyvät kammiossa olevien hiukkasten pinnalle. Alkuperäisten hiukkasten määrän alennettua jäl-jelle jääneistä kaasumaisista yhdisteistä alkaa muodostua valokemiallisten reaktioiden tuotteina uusia hiukkasia. Kokeissa polttoöljyn savukaasuista (kuva 10a) muodostui uusia hiukkasia vielä saman iltapäivän aikana, mutta kuusihakkeen palamis-aerosolista (kuva 10b) uusien hiukkasten muodostuminen käynnistyi vasta seuraavana aamuna valokemiallisten reaktioiden käynnistyttyä. Savukaasujen koostumus vaikuttaa hiukkasmuodostukseen.

Palamis-aerosolihiukkasten orgaanisen ja epäorgaanisen hiilen suhde muuttuu ikääntymisen vaikutuksesta (kuva 11). Tuoreen kuusihakkeen palamis-aerosolin OC/EC suhde on 0,24 ja öljyn ainoastaan 0,03. Sekä kuusihakkeen että kevyen polttoöljyn palamis-aerosolien orgaanisen hiilen osuus kasvaa, kun hiukkaset ikääntyvät. Ikääntyneiden aerosolihiukkasten OC/EC-suhteet ovat vastaavasti hakkeelle 2,5 ja öljylle 6,9.



Kuva 11. Ikääntymisen (24 tuntia) vaikutus kuusihakkeen ja kevyen polttoöljyn palamis-aerosolihiukkasten orgaanisen ja epäorgaanisen hiilen osuuksiin.

2.8 Jatkotutkimuksen ja kehittämistyön tarve

Ulkokammion analyysivalmiuden kehittäminen rakenteellisin jatkotöin ja testimittauksin on tarpeen. Kokeiden kannalta on välttämätöntä, että näytteenottoa vastaava korvausilma suodatetaan myös kaasujen suhteen. Kammioon kehitetään suodatetun korvausilman syöttö samalla tilavuusvirralla kuin näytteenotto. Kammiion tuuletusluukkujen toiminta ei myöskään ole tyydyttävää, vaan valmistajan rakenteita joudutaan korjaamaan.

Kokeet mm. dieselpolttoaineen ja bensiinin pakokaasuilla tehdään jo aloitetun jatkotutkimuksen puitteissa. Näihin liitetään myös tandem-DMA kokeet.

3. Tutkimustyön tulosten hyödyntäminen

Rakennettu 143 m³:n ulkokammio hyödyttää oleellisesti ilmakeemian tutkimusta Suomessa. Tutkijoiden saama asiantuntemus hyödyttää myös yhteistyötahoja eri teollisuuden aloilla. Polttomoottorien ja kattiloiden päästöjen käyttäytymistä välittömästi päästön jälkeen voidaan nyt tarkastella sekä vallitsevissa sääoloissa että valituissa oloissa. Samalla saadaan tietoa päästöjen muuttumisesta kuljetuksen aikana. Sekä prosessikaasuja että uusien puhdistustekniikoiden (mm. katalyyttiset puhdistimet) vaikutusta voidaan tutkia järjestelmällisesti. Ulkokammio on käytettävissä suoraan myös normimittausten tekemiseen, mm. PM_{2.5} direktiiviä hiukkasmittauksille asetettaessa.

Kammio sekä tämän tutkimuksen tulokset ovat ensimmäisiä alallaan (kammio-kokeet) Suomessa. Tutkimustyöllä on siten ratkaiseva merkitys maan ympäristö-tekniikan tutkimuksen kehittämiseksi.

4. Tutkimustyön tulosten julkistaminen ja muu tiedottaminen

Mittaustekniikan kehitystyön tuloksia on julkaistu vuoden 1997 Euroopan Aerosolikonferenssissa (Leskinen ym. 1997; Ålander & Raunemaa 1997) ja Environmental Analytical Chemistry -konferenssissa (Leskinen ym. 1998a).

Sisäkammio-kokeiden tuloksia on esitetty 32. Fysiikan päivillä Tampereella 19.-21.3.1998. Abstrakti on julkaistu Proceedings of the XXXII Annual Conference of the Finnish Physical Society -sarjassa (Leskinen ym. 1998b). Kammio-kokeiden tuloksia on esitelty myös 5. kansainvälisessä aerosolikonferenssissa Edinburghissa 12. - 18.9.1998. Esityksen abstrakti on julkaistu Journal of Aerosol Sciencekonferenssijulkaisussa (Leskinen ym. 1998c).

Tutkimuksista on valmistunut syventäviä opinnäytteitä (Tissari 1998ab). Tutkimustuloksia käytetään myös osana pro gradu -tutkielmissa, lisensiaatin tutkielmissa ja väitöskirjatöissä Kuopion yliopistossa.

5. Kansainvälinen yhteistyö ja sen hyödyntäminen

Tutkimustyöllä on kansainvälistä ohjausta väitöskirjatöiden osalta (Leskinen, Ålander). Tutkimuksen aikana on käyty myös aihepiirin keskusteluja alan eurooppalaisten ja yhdysvaltalaisen asiantuntijoiden kanssa. Tutkimuskammiota tullaan käyttämään koetilana tutkittaessa hiukkaskeräimiä PM10- ja PM2.5-määrittelyä varten. Tässä yhteistyössä ovat mukana Duisburgin ja Göteborgin yliopistot.

6. Tutkimustyön toteutuminen tutkimussuunnitelmaan verrattuna

6.1 Sisältö

Suunnitelman mukaisesti Kuopion yliopiston ilmafysiikan ja -kemian laboratorion yhteyteen rakennettiin vuosina 1997 - 1998 suuri tutkimuskammio ikääntymiskokeita varten. Rakentamisen ja instrumentoinnin hitaus viivästytti kammion testaamista ja ikääntymiskokeita. Kokeet aloitettiin sisäkammiossa, jossa kokeita tehtiin suunniteltua täydellisempinä.

Kammion yhteyteen rakennettiin puhdistuslaitteisto ja suoja mittalaitteille. Kammion tiiveys ja ventilaatio testattiin mittausyhteitten asentamisen jälkeen.

Suunnitelman mukaisista esikokeista tutkittiin puun ja kevyen polttoöljyn palamiserosolien ikääntymistä. Bensiini- ja dieselkäyttöisten henkilöautojen aerosolitutkimuksia ei voitu sateisen kesän takia tehdä. Hiukkaskokojakaumaa ja kokonais-PAH-pitoisuutta seurattiin onnistuneesti kokeiden ajan. Palamiserosoleista kerättiin myös hiukkasnäytteet, joista osasta määritettiin OC/EC-suhteet termis-optisella hiilianalyysillä.

Hiukkasten pintarakenteen tutkimista varten TDMA-laitteistolla tehtiin esikokeita. TDMA-analyysien tekeminen siirrettiin käynnissä olevaan jatkotutkimukseen.

Kuopion Energian 200 MW:n turvepölykattila ei ollut käytössä kesällä 1998. Syksyn 1998 aikana kattilan päästöistä mitataan PM_{2.5}-hiukkaspitoisuus ja määritetään OC/EC-suhde hiukkasnäytteistä voimalaitoksen toimiessa täysteholla.

6.2 Aikataulu, henkilötyökuukaudet ja kustannukset

Mittaukset aloitettiin puoli vuotta aiottua aikataulua myöhemmin kammion rakentamisen viivästymisen takia.

Henkilötyökuukaudet suunnitelmassa 15 kk, toteutuneet 18 kk. Palkkakustannukset noin 30 % suunniteltua suuremmat, ostetut palvelut 15 % tutkimussuunnitelmasta, muuten suunnitelman mukainen. Yliopiston osuus sisäkammion kustannuksissa ei mukana alkuperäisessä tutkimussuunnitelmassa.

6.3 Yhteistyö

Yhteistyö toteutunut tutkimussuunnitelman mukaisesti.

Julkaisut, raportit ja opinnäytetyöt

Laite- ja polttotekniikka

Leskinen, A., Ålander, T. & Raunemaa, T. 1997. Tandem DMA technique in analysis of a light fuel oil combustion aerosol. Abstracts of the 1997 European Aerosol Conference, Hamburg, 15-19 September 1997. J. Aerosol. Sci., vol. 28, suppl. 1, s. S545 - S546.

Ålander, T. & Raunemaa, T. 1997. Thermal-optical method in automotive particle emission carbon analysis. Abstracts of the 1997 European Aerosol Conference, Hamburg, 15-19 September 1997. J. Aerosol. Sci., vol. 28, suppl. 1, s. S543 - S544.

Leskinen, A., Ålander, T. & Raunemaa, T. 1998a. TDMA technique in the surface analysis of light fuel oil combustion aerosol. Submitted to 2nd

International Colloquium on Process Related Environmental Analytical Chemistry (PREACH), Espoo, 31 May-3 June 1998. 1 page.

Tissari, J. 1998a. Puupolttoaineiden rakenne, koostumus ja polttoon vaikuttavat ominaisuudet. Kirjallisuuskatsaus. Syventävä työ. Kuopio: Kuopion yliopisto.

Tissari, J. 1998b. Puun polton päästömittaukset. Syventävä työ. Kuopio: Kuopion yliopisto.

Kammiomittaukset

Leskinen, A., Raunemaa, T., Ålander, T. & Laitinen, L. 1998b. Experimental studies on ozone and secondary aerosol formation from hydrocarbons and NO_x. Proc. . XXXII Annual Conference of the Finnish Physical Society, Tampere, 19. - 21 March 1998. P. 1.6.

Leskinen, A., Raunemaa, T., Ålander, T. & Laitinen, L. 1998c. Experimental studies on ozone and secondary aerosol formation in combustion. Abstracts of the 5th International Aerosol Conference 1998. J. Aerosol Sci., vol. 29, suppl. 1, s. S453 - S454.

Ympäristöpäästöjen mittaustekniikka

408T Fluoresenssiin perustuva kuituanturi ympäristömittauksiin

Mukana olevat yritykset ja organisaatiot

VTT Elektroniiikka

Yhteystiedot

VTT Elektroniiikka

Matti Leppihalme

PL 1101, 02044 VTT

Puh. (09) 4561, faksi (09) 456 7012

Vastuunalainen johtaja/tutkijat

Vastuunalainen johtaja: Matti Leppihalme

Muut tutkijat: Ari Hokkanen

Projektin kesto

1995

Projektin kustannukset ja rahoitus

Kokonaiskustannukset:

Rahoitus: Tekes

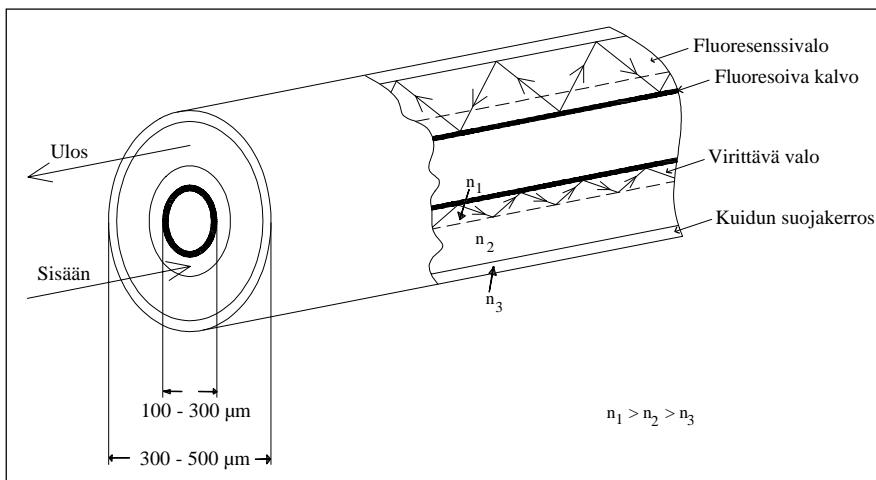
1. Johdanto

VTT Elektroniiikassa on kehitetty kapillaarikuitu, jonka käyttämistä fluoresenssimittauksiin on tutkittu tässä projektissa. Kapillaarikuituanturia kehitettiin aiemmin Tekesin SIHTI 2 -tutkimusohjelmassa [1] ja VTT:n Masto-projektissa

[2], jonka aikana mittausmenetelmästä oltiin jätetty patenttihakemus [3]. Kapillaarianturi koostuu kvartsilasista valmistetusta kuidusta ja sen sisällä olevasta reiästä. Kuidun valmistuksen jälkeen kapillaarin sisäpinnalle pinnoitetaan fluoresoiva kalvo, jonka virittämiseen käytetään laseria. Tutkittava näyte imetään kuituun kapillaarivoimalla, minkä jälkeen mitataan fluoresenssin intensiteetin tai elinajan muutos. Kapillaarikuidun soveltamista lääketieteen ja kemiantekniikan analytiikan tarpeisiin sekä ympäristömittauksiin on selvitetty teollisuuden edustajien Orion Oy:n ja Vaisala Oy:n kanssa.

2. Mittausperiaate

Tutkittava bioanturi muodostuu kvartsilasista valmistetusta kapillaarikuidusta [4]. Kapillaarin sisäpinnalle kiinnitetään biokalvo, jossa syntyvää fluoresenssia mitataan. Kapillaarin sisäseinämään on MCVD-tekniikalla valmistettu ohut, vain muutaman mikrometrin paksuinen valokanava, johon viritysvälo kytketään. Koska valokanava on lähellä fluoresoivaa biokalvoa, saadaan aikaiseksi hyvä kytkentä virittävän valon ja fluoresoivan materiaalin välillä. Valo etenee siten, että optisesta kentästä noin 100 nm ulottuu kapillaarin sisäpuolelle ja vuorovaikuttaa merkkiainemolekyylin kanssa synnyttäen fluoresenssia [5]. Silikonilla päällystetty kapillaari muodostaa toisen suuremman valokanavan, jonka tehtävänä on koota fluoresenssin synnyttämä valo ja kuljettaa se kapillaarin päähän.



Kuva 1. Kapillaarikuidun rakenne [6].

3. Mittaukset

Fluoresenssin mittaaminen kapillaarikuidusta voidaan suorittaa joko kuidun päästä tai sivusta. Kuituun kytkeytyy alle kymmenen prosenttia syntyneestä fluoresenssista. Lisäämällä näytekuidun pituutta voidaan kasvattaa kuituun kytkeytyvää mitattaussignaalia. Mittauksissa on käytetty 5 - 20 cm pitkiä kuituja.

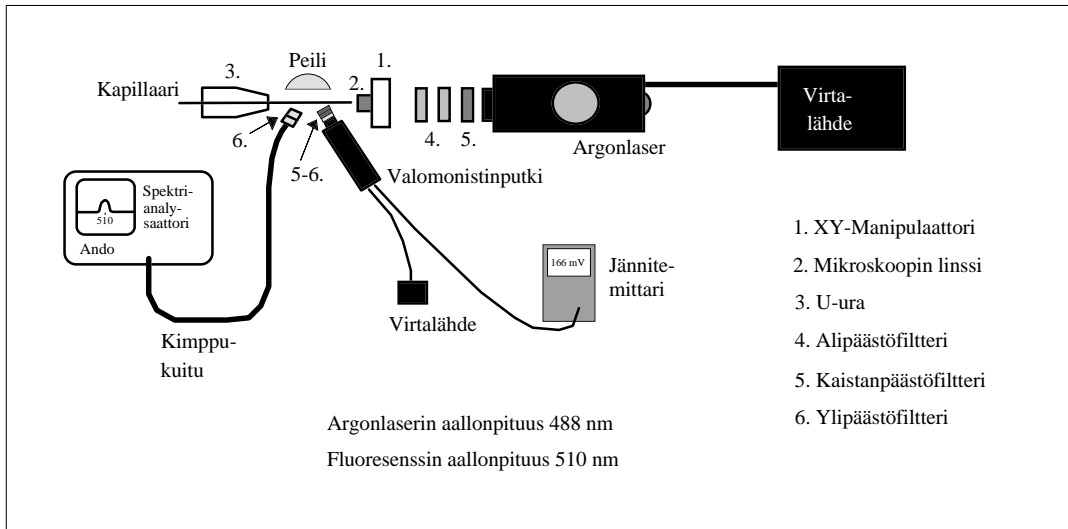
Mitattavia näytteitä saatiin Dmitry Papkovskylta ja Orionilta, joille myös lähetettiin kapillaarikuitua omiin mittauksiin. Dmitry Papkovskyn kanssa oltiin yhteydessä jo aiemmin SIHTI 2 -projektissa Turussa toimivan JBL instituutin kautta.

3.1 Fluoresenssimittaus

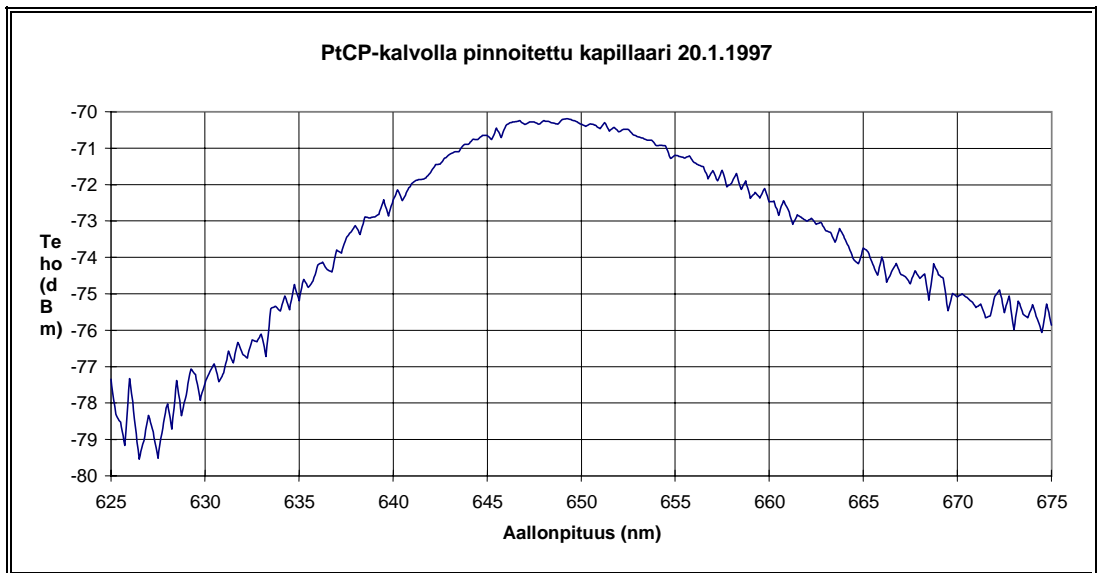
Kuidun päästä mitattaessa joudutaan käyttämään voimakkaampaa suodatusta viritysvalon poistamiseksi mitattaussignaalista. Suodatuksen tarvetta voidaan vähentää mittaamalla samasta päästä, mistä viritys tapahtuu. Virityspäästä mitattavaa signaalia ei pystytä keräämään yhtä tehokkaasti detektorille kuin vastakkaisesta päästä kuitua, mikä pienentää signaalia. Suoritetuissa mittauksissa sivusta ja päästä on saatu yhtä suuri signaali, mistä johtuen suodatukseltaan yksinkertaisempaa sivusta mittausta on käytetty enemmän. Mitä suurempi on viritys- ja emissioaallonpituuksien ero sitä kannattavammaksi tulee mitata kuidun päästä, koska suodatus helpottuu.

Fluoresenssin virityksessä käytettiin Argon-laseria (488 nm) (kuva 2). Syntynyttä fluoresenssia mitattiin valomonistinputkella ja optisella spektrianalysointirilla. Fluoresenssin keräämisessä käytettiin apuna peiliä. Viritysvaaloa suodatettiin alipäästö- ja kaistanpäästöfilttereillä. Emissiovaloa suodatettiin ylipäästö- ja kaistanpäästöfilttereillä.

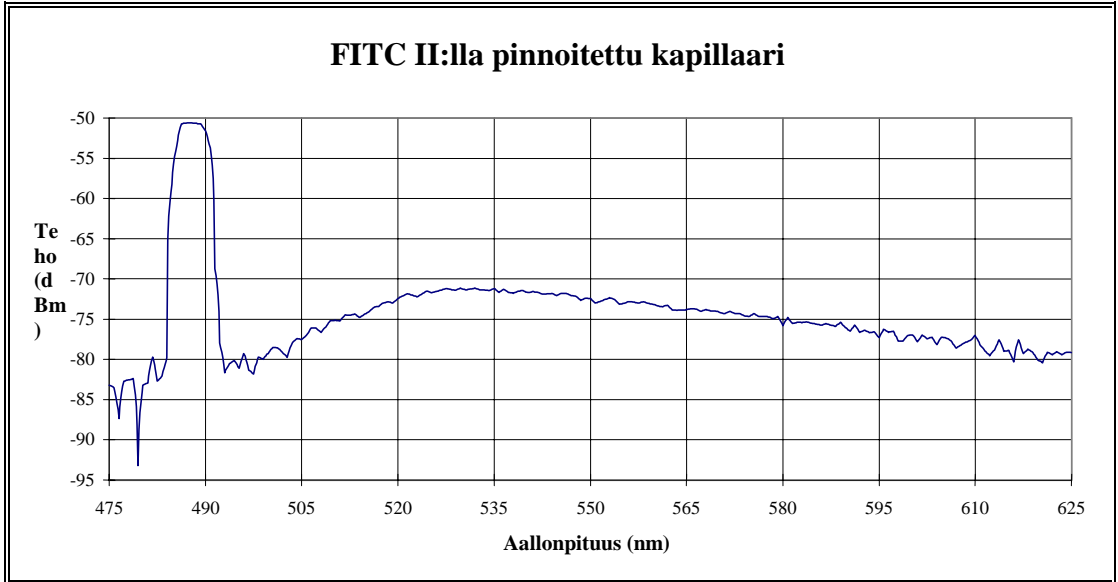
Dmitry Papkovsky pinnoitti kapillaareja phorfyreenipinnoitteilla (PtCP) (kuva 3) ja FITC II -leimalla (kuva 4). Phorfyreenipinnoitteen fluoresenssia on mahdollista muuttaa hapella ja rikkidioksidilla. Phorfyreenipinnoitteella viritysvalon (488 nm) ja emissiovalon (650 nm) suuri aallonpituusero mahdollisti mittauksen vastakkaisesta päästä kuitua, mistä viritys tapahtui. FITC II -leimalla viritysvalon (488 nm) ja emissiovalon (535 nm) ero oli niin pieni, että mittaus jouduttiin tekemään kapillaarin sivusta.



Kuva 2. Fluoresenssimittapaikka.



Kuva 3. Phorfyreeni-leiman fluoresenssi.

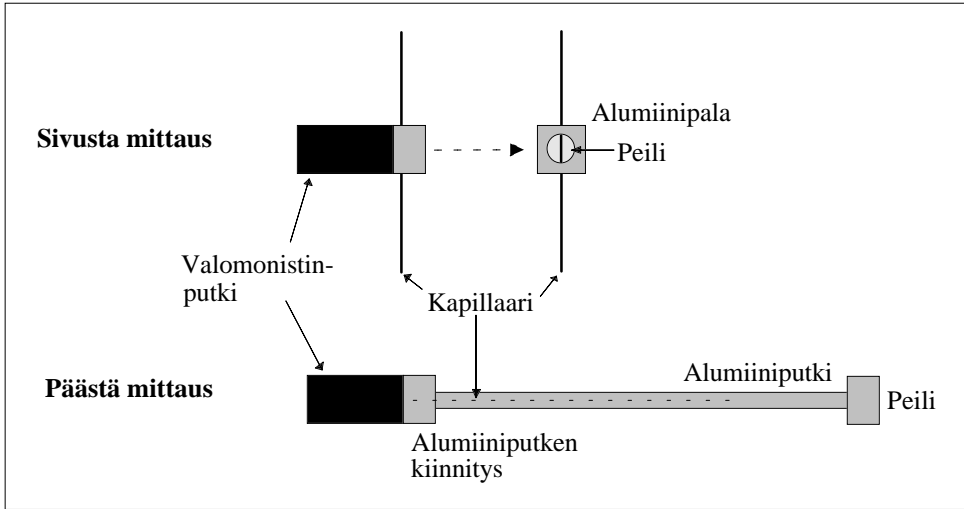


Kuva 4. FITC II leiman fluoresenssi.

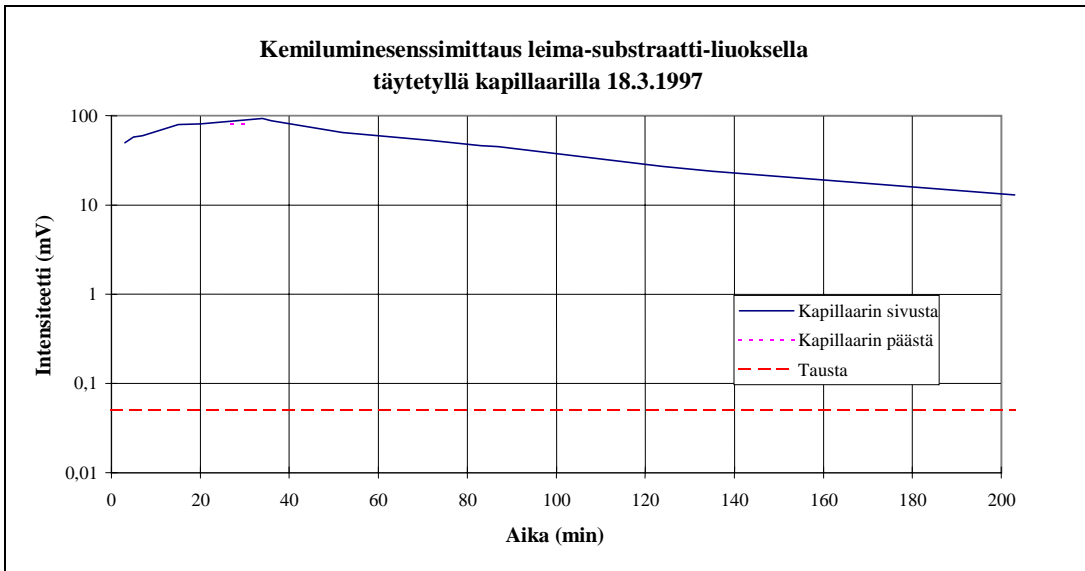
3.2 Kemiluminesenssimittaus

Kapillaarikuidun herkkyysmittauksia tehtiin Orionilta saaduilla leima- ja substraattiliuoksella. Mittauksia on suoritettu sekä kuidun sivusta että sen päästä (kuva 5). Sivusta mitattaessa kapillaari sijoitettiin valomonistinputkeen kiinnitettyyn alumiinipalaan, johon oli porattu heijastuspinta kapillaarin taakse. Päästä mitattaessa kapillaarikuitu sijoitettiin sisältä hiottuun alumiiniputkeen, joka kerää myös kuidusta karkaavaa valoa valomonistinputkelle. Molemmat mittaustavat antoivat saman tuloksen (kuva 6).

Orion suoritti kemiluminesenssimittauksia saamallaan kapillaarikuiduilla. Kapillaarilla tehtiin TSH-immunomääritys, jossa 5 cm pituisen kapillaarin läpi ajettiin 10 erää 2 μ l:n annoksia leima-näyteseosta 20 min aikana. Standardi 50 ja standardi 0 -suhteeksi saatiin noin 100. Näytteen sitoutuminen on mahdollista saada nopeaksi, koska kapillaarin pinta-ala/tilavuusuhde on iso ja läpimitta pieni. Näytettä voidaan ajaa kapillaarin läpi suuri ylimäärä tilavuuteen verrattuna ja konsentroida täten leima kapillaarin sisäseinään.



Kuva 5. Kemiluminesenssin mittaussysteemi.

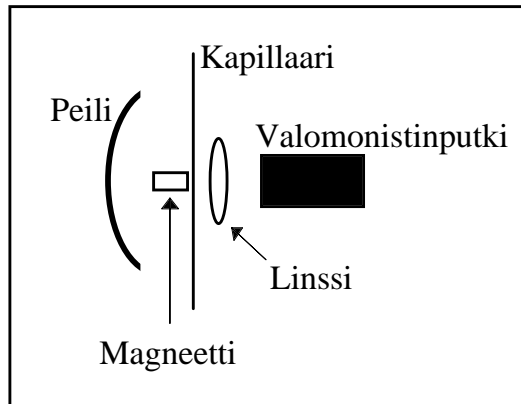


Kuva 6. Eri mittaustapojen vertailu kemiluminesenssin avulla.

3.3 Magneettipartikkelimittaus

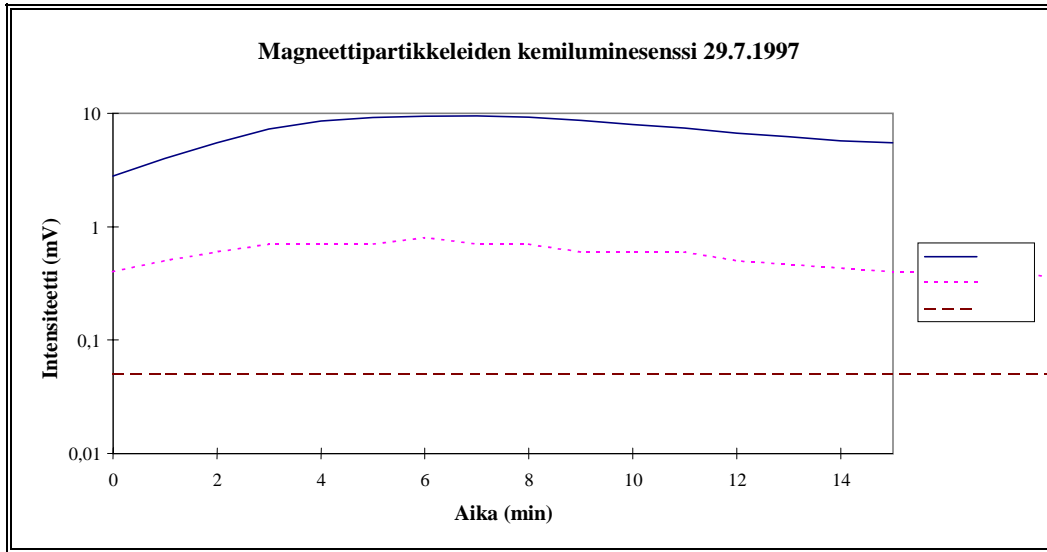
Kapillaarissa syntyvän fluoresenssin määrää pyrittiin nostamaan kasvattamalla näytteen konsentraatiota. Leima-aine sidottiin magneettipartikkeleihin, jotka kerättiin magneetin avulla kapillaarin sisäpinnalle lyhyelle muutaman millimetrin matkalle (1 - 3 mm). Magneettipartikkelit saatiin tuottamaan valoa substraattiliuoksen avulla, joka pumpattiin kapillaariin partikkeliliuoksen jälkeen.

Magneetit pidettiin koko mittauksen ajan kapillaarin kylkeä vasten (kuva 7). Ne toimivat myös heijastavana pintana syntyneelle kemiluminesenssille. Magneetteja ei voinut viedä aivan valomonistiputken eteen, koska magneetit häiritsivät sen toimintaa. Valon keräyksessä käytettiin apuna myös linssiä ja peiliä.



Kuva 7. Magneettipartikkelien mittaussysteemi.

Magneettipartikkelimittaus tehtiin kahdesta erilaisesta näytteestä ST50 ja ST0.1 (kuva 8), joista molemmista saatiin mitattua signaali. ST50:sta saatiin dekadia suurempi signaali. Tausta mitattiin tyhjästä kapillaarista.

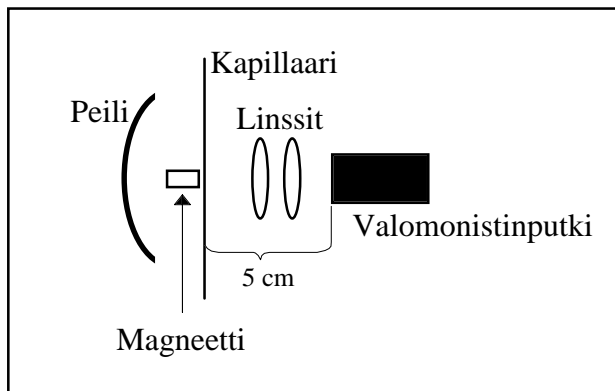


Kuva 8. Magneettipartikkeleiden tuottama valo.

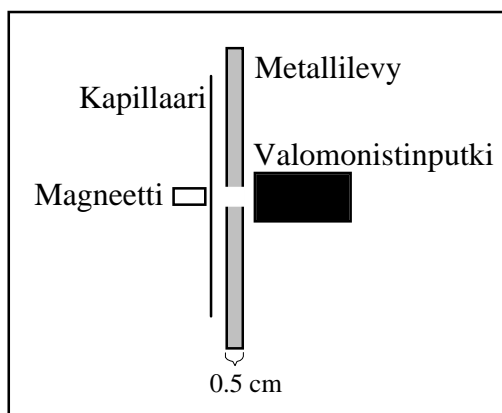
3.3.1 Valomonistinputken suojaaminen magneetilta

Magneetin vaikutusta valomonistinputkeen tutkittiin magneettipartikkeleilla suoritettavassa kemiluminesenssimittauksessa. Magneetti voidaan myös poistaa mittauksen ajaksi, mutta samalla helposti menetetään osa magneettipartikkeleista, jos substraattiliuoksen pumppausta jatketaan mittauksen jälkeen. Kuvan 9 mittaus tehtiin kahdella linssillä ($f = 20$ mm), jotka asetettiin valomonistinputken ja kapillaarin väliin. Tässä etuna oli pitkä etäisyys (noin 5 cm) magneetilta valomonistinputkelle. Magneetin poistaminen ei lisännyt signaalia, joten magneetti ei enää vaikuttanut valomonistinputkeen.

Kuvassa 10 kapillaari vietiin noin 0,5 - 1 cm:n päähän valomonistinputkesta. Väliin laitettiin metallilevy, jossa oli valomonistinputken efektiivisen aukon suuruinen reikä ($\varnothing = 8$ mm). Metallilevyn lisääminen kapillaarin ja valomonistinputken eteen paransi herkkyyttä noin yhdellä dekadilla.



Kuva 9. Magneetti kaukana valomonistinputkesta.



Kuva 10. Magneetti lähellä valomonistinputkea.

4. Projektin organisaatio

Projekti suoritettiin VTT Elektroniiikan mikroelektronikkakeskuksessa. Yhteistyötahoina toimivat VTT:n Bio- ja elintarviketekniikan laboratorio, Vaisala Oy ja Orion Diagnostica. Projektin johtoryhmään kuuluivat: Jussi Mykkänen, Vaisala Oy, Pentti Juhala, Orion Diagnostica, Hans Söderlund, VTT Bio- ja elintarviketekniikka, ja Kari Larjava, VTT Kemiantekniikka (Tekesin edustaja). Projektin aikana kapillaarikuitua esiteltiin Labsystemsillä edustajille, jotka ilmaisivat myös kiinnostuksensa käytettyyn tekniikkaan.

5. Yhteenveto

Optisen kapillaarikuidun avulla voidaan pienentää näytetilavuutta, minkä avulla saavutetaan pienet diffuusiomatkat. Fluoresenssi viritetään kapillaarikuidun sisäpinnalla, jolloin normaalisti fluoresenssimäärytykseen kuuluvat pesuvaiheet voidaan jättää pois. Anturikuidun valmistukseen käytetään massavalmistukseen soveltuvaa valokuidun valmistusprosessia, jolloin ratkaisua voidaan hyödyntää myös kertakäyttöisissä antureissa. Koska kuituanturin tuottama informaatio on valoa, voidaan mittaussignaalin siirrossa ja käsittelyssä hyödyntää valokuitutietoliikenteeseen kehitettyjä komponentteja.

Kapillaarikuitu soveltuisi hyvin kentällä/luonnossa suoritettavaan mittaukseen, jossa haluttaisiin saada mittaustulos heti paikan päällä mahdollisesti kannettavalla mittalaitteella. Pieni näyte koko (~ 10 µl) rajoittaa kapillaarin herkkyyttä, joka voidaan parantaa konsentroimalla näyte hyvin kapillaarin sisään esim. magneettipartikkeleiden avulla. Kapillaarikuitu sopii luonnostaan hyvin nestemäisten näytteiden mittaamiseen. Nesteitä voidaan pumpata helposti kapillaarin läpi ja näyte voidaan imeä kapillaarivoimalla kuidun sisään. Kapillaarikuitua olisi myös mahdollista käyttää kaasujen mittaamiseen. Tällöin mitattavaa kaasua voitaisiin imeä kuidun läpi suuri tilavuus ja samalla konsentroitaisiin näyte kapillaarin sisäpinnalle.

Julkaisut ja raportit

1. Hokkanen, A. Kiiveri, P. & Leppihalme, M. 1995. Fluorescence based fiber sensor for environmental monitoring. Julkaisussa: Korhonen, M. & Saviharju, K. (toim.). SIHTI 2. Energia- ja ympäristöteknologia. Tutkimusohjelman vuosikirja 1994. Projektiesittelyt. S. 217 - 220. (VTT Symposium 162.).
2. Heimala, P., Hokkanen, A., Keinänen, K., Keränen, K., Tenhunen, J. & Lehto, A. 1997. Mikroanturisysteemien tutkimusohjelma 1994 - 1996. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. (VTT Tiedotteita 1825.).

3. Tammela, S. 1995. Anturirakenne fluoresenssimittauksiin ja menetelmä sen valmistamiseksi. Patenttihakemus n:o 953469.
4. Kiiveri, P., Hokkanen, A., Kylmänen, R., Keinänen, K. & Tammela, S. 1996. New capillary optical fiber structure for fluorescence sensors. Proc. SPIE's International Symposium on Lasers and Integrated Optoelectronics, San Jose, 27 Jan - 2 Feb 1996. S. 169 - 179.
5. Hokkanen, A. 1995. Fluoresenssimittaus kapillaarikuidulla. Diplomityö. Espoo: Teknillinen korkeakoulu.
6. Kiiveri, P., Hokkanen, A., Kylmänen, R., Keinänen, K. & Tammela, S. 1996. Capillary fiber for fluorescence sensors. Proc. . XXX Annual Conference of the Finnish Physical Society, Otaniemi 21 - 23 March 1996. Espoo: Teknillinen korkeakoulu. S. 5.02. (Report TKK-F-A747.).

411T Development of luminescence sensors for environmental analyses

Contact address

Joint Biotechnology Laboratory
University of Turku
BioCity 6A, FIN-20520, Turku, Finland
Tel. (02) 333 8066, fax (02) 333 8080

Project manager

Timo Korpela, University of Turku, Joint Biotechnology Laboratory

Duration of the project

1.1.1996 – 31.12.1998

Project expenses and funding

Total costs: FIM 369 000

Funding: Tekes FIM 369 000

Summary

The project was focused on the design and study of new solid-state luminescent materials to be employed for environmental analysis purposes. The research included the following main parts:

1. Design of new solid-state phosphorescent materials sensitive to SO₂, O₂, and NO_x, and analytical systems based on these materials

2. Design of new materials for luminescence lifetime-based oxygen sensors;
3. Studies of the possibilities of electrogenerated chemiluminescent detection of long-lived luminescent dyes and its use for the development of trace analysis of environmental samples.

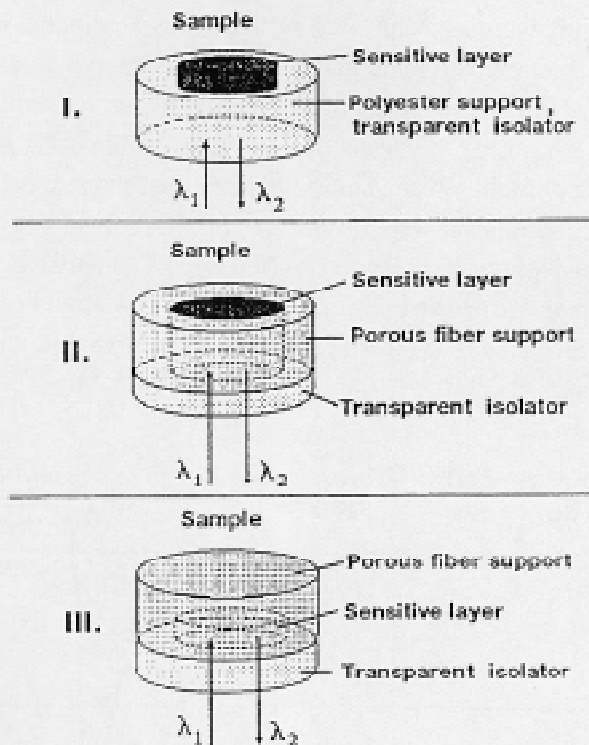
In the course of the 2-year study significant progress has been achieved. The main results obtained are summarised below.

1. Results

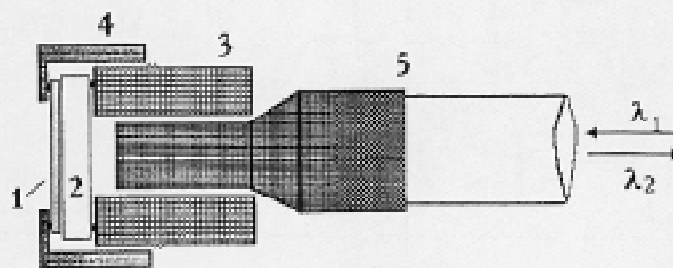
1.1 Optical system for sensing of SO₂/sulfite using a phosphorescent probe

Covalent conjugates of water-soluble phosphorescent dye – platinum(II) complex of coproporphyrin I (PtCP) and bovine serum albumin (BSA) were synthesised, isolated in a pure form and their spectral-luminescent properties and quenching behaviour was investigated in aqueous solutions. In the presence of sulfite, strong dynamic quenching of phosphorescence of PtCP-BSA conjugates was observed in the acidic pH range. The quenching appears at pH below 4.0, reaches its maximal level at pH of about 1.5, with Stern-Volmer quenching constants being as high as 2000 M⁻¹. Detailed investigation showed that the quenching is associated with the formation of SO₂. Due to the exceptionally long lifetime of the phosphorescent probe, the efficiency of quenching by SO₂ of the PtCP-BSA was much higher (10 times and more) than for other systems reported. The phosphorescence of PtCP-BSA was strong enough in the presence of ambient oxygen (oxygen is also strong quencher) which enabled to use it in air-saturated aqueous solutions, particularly for quantitation of SO₂/sulfite. Only few other compounds, namely Fe(3+) and nitrite ions were found to cause quenching interferences for the SO₂ probe based on the phosphorescent dye.

The above findings allowed creation of sensitive analytical system for quenched-phosphorescence detection of SO₂/sulphite (Figure 1). A simple flow-injection system for the determinations of SO₂/sulfite was developed based on the PtCP-



Oxygen Sensor Set-up:



- 1 - Oxygen membrane; 2 - Transparent window;
 3 - Holder; 4 - Nut; 5 - Waveguide.

Figure 1. New FIA system and oxygen sensor set-up.

BSA conjugate immobilised on a preactivated microporous membrane (Biodyne ABC, Pall). Such a phosphorescent membrane was then placed in a flow-through cell in the stream of the acidic carrier buffer and linked to the luminescent detector (AB2 fluorometer, SLM-Aminco) by means of a bifurcated fibre-optic bundle to monitor continuously the phosphorescence intensity from the sensor. Such a solid-state phosphorescent probe allowed rapid detection of SO₂/sulphite in aqueous samples with maximal sensitivity of about 10⁻⁶ M (0.64 ppm) and analytical range up to 10 mM. Main characteristics and performance of the new analytical system for SO₂ detection were evaluated. Typical sensor response curve and calibration graph are shown in Figure 2 and Table 1.

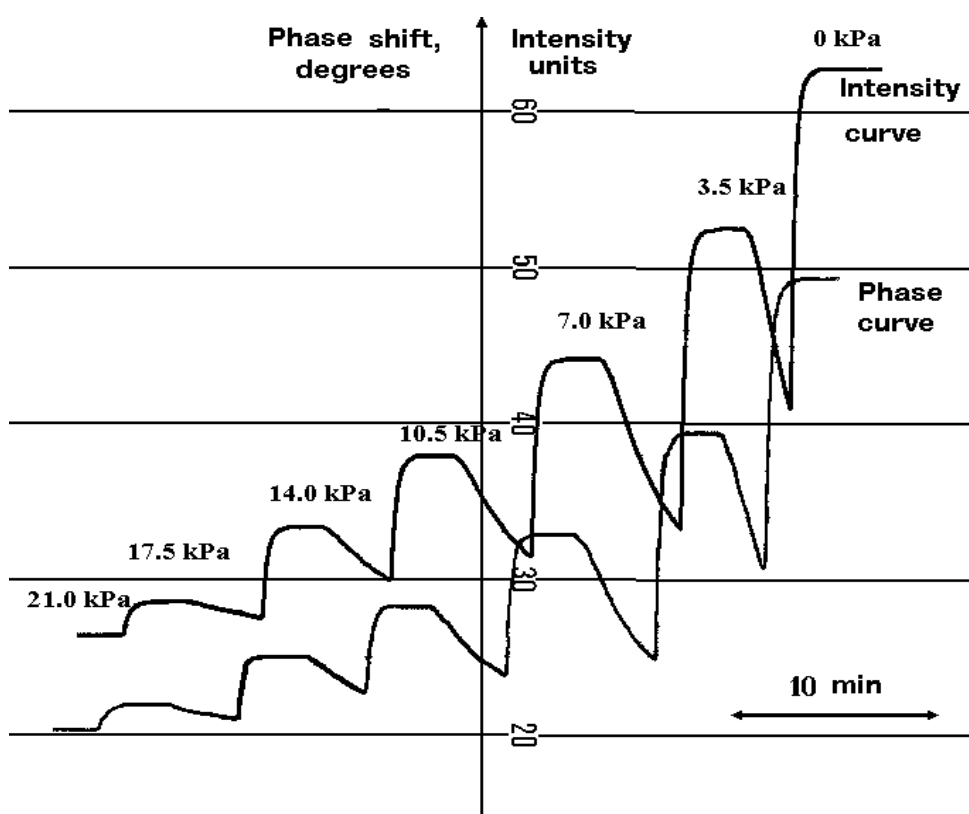


Figure 2. A typical sensor response curve and calibration graph.

Table 1. Main characteristics of the FIA sulphite sensor with PtCP-BSA on a Biodyne membrane as an active element.

Parameter	Description
Carrier buffer	0.05 N HCl (pH 1.3)
Flow rate	0.3 ml/min
Sample volume	0.1 - 0.5 ml
Response time (peak)	2 minutes
Single assay cycle	5-10 minutes (5 - 10 assays/hour)
Membrane stability	min. 4 weeks of continuous use
Recalibration	3 points daily
Interfering species	Fe(3+) and oxygen
Limit of detection	10 μ M
Analytical range	10 μ M - 10 mM
Precision	3.6% at 1 mM, 9.5% at 50 μ M

The new FIA system was tested with real samples and showed its usefulness, although turbid and coloured samples were found to have significant interference on the luminescence intensity signal from the sensor. Further development of the above system is envisioned which will include its integration with the phosphorescence phase detector. This will enable to realise luminescence lifetime-based sensing approach which promises elimination of the above interferences and significant improvement of overall sensor performance. The main results are under patenting process.

1. 2 New materials for luminescence lifetime based oxygen sensors: the use of microporous light-scattering support

New materials for luminescence based oxygen sensors and technology of their preparation were worked out. In contrast to conventional technologies, which utilise flat transparent oxygen-impermeable support materials for sensor fabrication, such as glass surface or polyester film, our approach was based on the use of microporous light-scattering supports such as membrane filters and fibrous structure depth filters.

Using the oxygen-sensitive polymer compositions with of platinum(II) complex of octaethylporphine-ketone (PtOEPK, phosphorescent dye), a number of differ-

ent oxygen-sensitive coatings and support materials were studied comparatively, so as to demonstrate the regularities of the new approach and its practical advantages. It was demonstrated that the new technology and sensing materials display a number of advantages over conventional oxygen sensor membranes. These advantages are:

- Highly scattering media of the microporous support provide a significant (8-10 times) increase of the luminescence intensity signal obtained from the sensor element achieved with the same amount of sensitive coating. This allows significant saving of the sensing materials, bringing down sensor photo-bleaching, improvement of the reliability of measurements and signal resolution.
- Good mechanical protection of the oxygen-sensitive layer and of additional biolayer(s), such as enzyme or antibody coatings, from erosion by liquid flow and mechanical particles. Problem of efficient adhesion of the oxygen-sensitive layer and biolayer to the support material was essentially eliminated.
- The oxygen membrane with microporous support provides protection for the measurement system (luminescence detector) from background interferences by ambient light and sample.
- Simple and robust procedure of sensor fabrication in which the sensitive coating is applied very uniformly. This is defined by the uniform thickness of the microporous sorbents such as membranes, and their uniform capacity for liquids and in particular for the coating mixtures. Simple "drop technology" can be efficiently used for membrane preparation, and thus there is no need of special casting equipment.
- With selecting the material of the microporous support, it is possible to preserve the sensitivity of the coating almost unchanged; therefore the new technology is applicable to a large variety of luminescent sensitive coatings, not only oxygen sensors.
- Despite of significant thickness of resulting sensor membranes, high surface area and 3D-microstructure of the oxygen-sensitive layer provide the sensor fast response. The membranes have high capacity for the oxygen-sensitive coating and for additional recognition species. For example, enzymes and antibodies can be trapped inside the micropores using crosslinking or passive adsorption.

Additional sensitive layer(s) has close contact with the oxygen-sensitive layer, and the resulting biosensor also provides reasonably fast optical response to the analyte.

New sensor active elements were tested in combination with the fibre-optic phosphorescent phase detector as a prototype luminescence lifetime-based oxygen sensor to monitor oxygen in the gas phase and in aqueous solutions. Typical response curve to different oxygen levels is given on Figure 3. Characteristics of different sensor membranes are summarised in Table 2. They showed higher efficiency and better performance than conventional sensor membranes and look very promising for environmental applications.

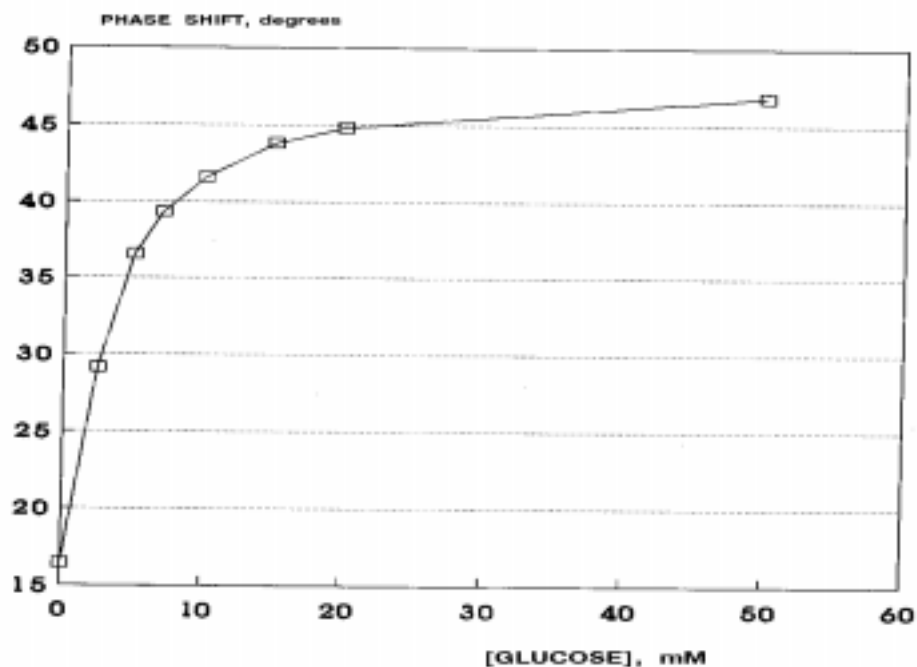


Figure 3. A typical response curve to different oxygen levels.

Microporous oxygen sensor membranes open new opportunities in the development of sensitive bioassays and new assay formats, such as measurement of trace activity of oxidase enzymes and optical immunosensors. We showed that using the microporous oxygen membrane it is possible to achieve high sensitivity of measurement of activity of oxidase enzymes, as well as bioreagents labelled with such

Table 2. Properties of oxygen sensor membranes prepared on different support materials using PtOEK-polystyrene oxygen-sensitive coating.

Material	Manufacturer	Pore size/ thickness	Rel. int. signal*	Lifetime N ₂ , ms	Lifetime air, ms
<i>Non-porous supports</i>					
Polyester (standard Mylar)	Du Pont	150 µm thick, non-porous	~ 1	63.3	16.1
Bulk PTFE (white)	Du Pont	1 mm thick, nonporous	3 - 4	n.m.	n.m.
<i>Microporous and fibre supports</i>					
PTFE-1	Millipore	0.5/30 µm	10.1	63.7	15.3
PTFE-2	MSI	1.2/200 µm	10.9	64.1	15.6
Durapore	Millipore	0.45/120 µm	8.0	64.6	16.6
Cellulose Acetate	Sartorius	0.22/180 µm	9.4	64.0	15.4
Nylon	Pall	0.22/150 µm	10.4	63.9	17.8
Fibre glass	Sigma	0.8/230 µm	10.6	64.4	15.7
Filter paper	Sigma	not defined	9.2	64.0	16.0
<i>Microparticle supports</i>					
SigmaCell TLC (type 100 cellulose)	sigma	2-20/200 µm**	10.4	64.1	15.9
Al ₂ O ₃	sigma	2-20/200 µm**	very weak	n.m.	n.m.

* measured in air with a fibre-optic phosphorescence phase detector, ** particle size/thickness of layer; n.m. not measurable

enzymes, which are bound specifically to the membrane. The new optical set-up for measurement enzymic activity is shown schematically in Figure 4. The principle of such measurements is that the reaction mixture, i.e., the enzyme and its substrate in appropriated buffer containing dissolved oxygen, is placed inside the microporous sensor membrane, so as to soak and fill it. The membrane is then covered with an oxygen-impermeable material(s), such as glass or plastic slide, to remove excess of sample from and limit access of ambient oxygen to the membrane.

If the cover material is (semi)transparent, the phosphorescent signal from the oxygen membrane membrane can be easily monitored using phosphorescent phase detector. Its changes correspond to the changes of dissolved oxygen levels as a result of enzymic reaction. Thus, enzyme activity can be quantified using predetermined calibration with standard solutions of enzyme. It was shown that such set-up provides significant improvement in sensitivity compared to systems

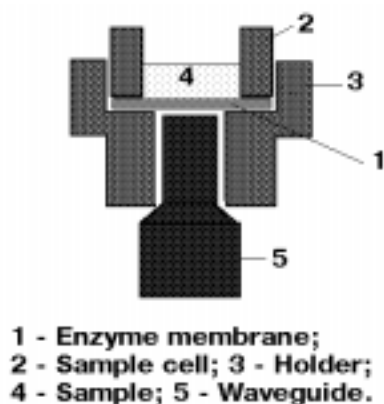


Figure 4. The new optical set-up for measuring enzymic activity.

without isolation from oxygen. The internal volume of the membrane is quite small and well-defined for each type of membranes and thus only a small sample is needed for the analysis.

In a similar way, it was also possible to quantify enzymatic activity or amount of enzyme, which is bound to the membrane, e.g., in a standard solid-phase enzyme immunoassay format with glucose oxidase label. A large surface and/or internal area of the oxygen membrane can be used to immobilise the component(s) of the binding assay system, like antigens or antibodies. To prepare an immunosorbent on the basis of the microporous oxygen membrane, passive adsorption of proteins on polymer surfaces is applicable. A typical calibration graph is shown on Figure 5 for simple IgG – anti-IgG model. One can see that the sensitivity of the new immunosensor is quite comparable and even exceeds that of conventional ELISA. The immunosensor are therefore widely applicable to environmental monitoring and large variety of important analytes.

Beside good sensitivity, an important advantage of the new optical immunosensor is that like with the oxygen membrane, all optical measurements can be performed

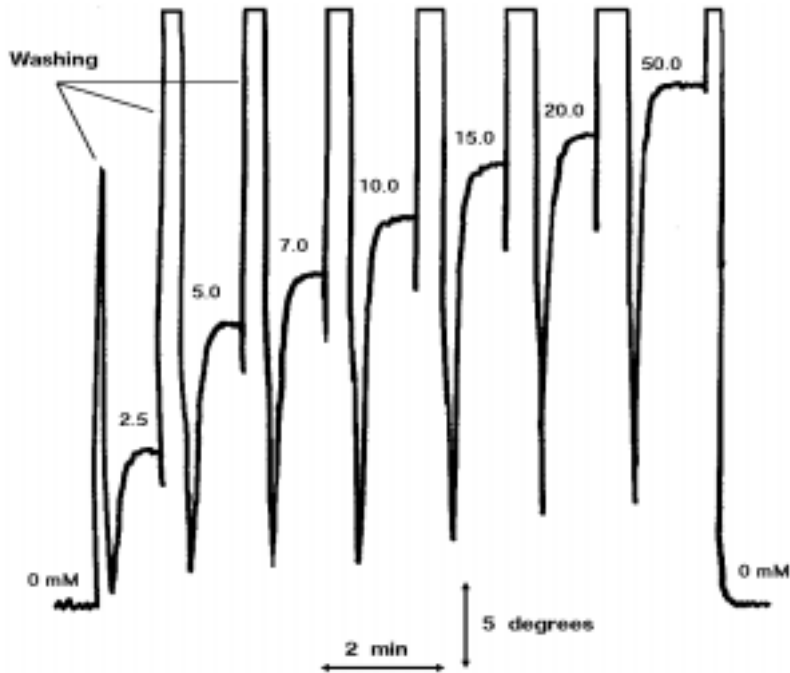


Figure 5. A typical calibration graph for simple IgG – anti-IgG model.

under ambient light without serious interferences. For many of the existing optical immunosensors careful elimination of ambient light interferences still remains one of the major problems. Immunosorbents on the basis of microporous oxygen membranes also display high binding capacity to antigens and antibodies due to large surface area. They also can be used in a flow mode, which enables more efficient mass transfer for the binding components. The main results are under patenting process.

Further development of this part of the project is planned in two main directions:

1. Testing and evaluation of the new immunosensor system with practical analytes important for environmental monitoring, such as pesticides, and aromatics
2. Development of systems for express analysis based on the microporous immunosensor membranes.

Funding and collaborators are sought for continuation of this work.

1.3 Preliminary studies on sensing of NO_x

Phosphorescent polymer film compositions and phosphorecent Langmuir-Blodgett (LB) coatings based on platinum and palladium porphyrins were tested in the presence of nitrogen oxides (NO_x). Dynamic quenching of phosphorescence was accompanied by chemical interaction with the dye molecules causing persistent decrease in the phosphorescence signal and irreversible degradation of the sensor. Two modes of NO_x quantitation, based either measurement of intensity or phosphorescence life-time were examined. For the phosphorescent polymer film compositions the analytical range of NO_x was 0 - 3.0% (m/m) with a detection limit of 0.1%. For the LB-film coatings the sensitivity was about five times better: the range was 0 - 1% (m/m) with a detection limit 0.02%. Unfortunately, for both systems the analytical range was poor for practical purposes, but the data obtained are at least useful for evaluation of possible interferences by NO_x in other applications. Further work on optimising the structures of phosphorescent molecules and support materials is needed, as well as development of specific sensors for different nitrogen oxides.

1.4 Wide-band excitation of luminescent compounds by electrical pulses in aqueous solutions

For certain analytical purposes electrical excitation of fluors is advantageous over photoexcitation. Use of electrical excitation system can drastically decrease the equipment manufacturing costs, especially for the cases where the excitations occur at the UV region.

Various types of luminophores can be electrically excited at thin insulating film-coated electrodes in aqueous solutions. The cathodic electrochemiluminescence (ECL) of luminophores at thin insulating film-coated electrodes has been explained by hot electron injection into aqueous electrolyte solution, which makes possible energetic reactions in aqueous solutions. On the contrary, this is not possible at active metal electrodes utilised in conventional electrochemistry.

Usually inorganic insulating films allow the use of only pulsed cathodic excitation since cathodic DC polarisation destroys the insulating properties of the oxide film within a few milliseconds. However, a pulsed excitation is, in fact, very beneficial because it allows an easy time-resolved measurement and thus is widening the potential of electric excitation to multiparameter applications.

The research was initially focused onto the development of electrodes capable of stable functioning in ECL. It was shown that certain metals coated with thin insulators are able to serve as the cathodes and can be applied to majority of the known luminescent labels having very different fluorescence lifetimes.

Further, hot electrons originating from certain chemicals, which can trap such energetic electrons and release them within their dissolution in water, were studied as the source of chemiluminescence excitation. An example of the latter for environmental applications is demonstrated as the analysis of thallium ions. Thallium is deposited with coal minerals and is a harmful by-product in burning of coal.

1.5 Hydrated electron-induced chemiluminescence of thallium(I) ion

Dissolution of x-ray irradiated sodium chloride or additively coloured potassium chloride induce generation of hydrated electrons which produce thallium(I)-

specific chemiluminescence in the presence of thallium(I) ions. Such luminescence is also called extrinsic lyoluminescence (ELL) of x-ray irradiation coloured sodium chloride, or additively coloured potassium chloride. The ELL is considered chemiluminescence induced by the dissolution-produced strong reducing and oxidising agents, i.e. hydrated electrons, surface-bound and only partially hydrated hole centres, and hydroxyl or sulphate radicals (in the case of additively coloured potassium chloride dissolved in solution containing peroxydisulfate ions). Thallium(I) dichloro complex (TI(I)Cl_2^-) was the main emitter in ELL processes at about 430 nm. The reduction-initiated excitation pathway of TI(I)Cl_2^- involves a colloidal thallium atom surrounded by chloride anions (TI(0):2Cl^-) while, in the less important oxidation-initiated excitation pathway, the precursor of excited TI(I)Cl_2^- is transiently existing TI(II)Cl_2^- produced by dissolution-uncovered hole centres (or sulphate radicals). Both of the lyoluminescence procedures allow to detect TI(I) below nanomolar concentration level, yielding linear log-log calibration plots spanning over several orders of magnitude of concentration. The analysis of thallium(I) is of importance in the environmental protection.

Original publications in scientific journals

Papkovsky, D., Desyaterik, I., Ponomarev, G., Chernov, S., Kurochin, I. & Korpela, T. 1995. Phosphorescence lifetime-based sensing of SO_2 . *Anal. Lett.*, vol. 28, pp. 2027 - 2035.

Papkovsky, D., Desyaterik, I., Ponomarev, G., Kurochin, I. & Korpela, T. 1995. Studies on solid-state phosphorescent coatings on their sensitivity to nitrogen oxides. *Anal. Acta*, vol. 310, pp. 233 - 239.

Papkovski, D., Uskova, M., Ponomarev, G., Korpela, T., Kulmala, S. & Guilbault, G. 1998. Optical sensing of sulfite with a phosphorescence probe. *Anal. Chim. Acta*. In press.

Kulmala, A., Kulmala, S., Ala-Kleme, T., Hakanen, A. & Korpela, T. 1998. Hydrated electron-induced chemiluminescence of thallium(I) ion. *Anal. Chim. Acta*. In press.

Kulmala, S., Väre, L., Ala-Kleme, T., Kulmala, A., Papkovsky, D. & Korpela, T. 1998. Electrochemiluminescent labels for applications in fully aqueous solutions at oxide-covered aluminium electrodes. *Anal. Chim. Acta*. Submitted.

Papkovski, D., Ovchinnikov, A., Ogurtsov, V. & Korpela, T. 1998. Biosensors on the basis of luminescent oxygen sensors: the use of microporous light-scattering support materials. *Sens. Actuat. B*. In press.

Patent applications

Kulmala, S., Ala-Kleme, Eskola, J. & Korpela, T. 1997. Eristepintaisten johteiden käyttö analytiikassa. Finnish pat. appl. 26.02.1997 No. 970593, Class G01N, PCT FI98/00114.

Kulmala, S., Ala-Kleme, Eskola, J. & Korpela, T. 1997. Lyoluminesenssin käyttö analyttisiin tarkoituksiin. Finnish pat. appl. 24.3.1997 No. 971253, Class G 01N, PCT/FI 9800260.

Papkovski, D. & Korpela, T. 1997. Method for measurement of analyte concentration. Finnish pat. appl. 20 Dec. 1997, No. 974631.

Papkovski, D., Ovchinnikov, A. & Korpela, T. 1998. Sensor active element and methods for measuring analyte concentration. Finnish pat. appl. 27 March 1998, No. 980695.

Kulmala, S., Korpela, T., Ala-Kleme, T., Eskola, J. & Väre, L. 1998. Kertakäyttöisiä anodeja analyttisiin tarkoituksiin. Finnish pat. appl. No. 981568.

412T Teollisuuden hajurikkiyhdisteiden mitaaminen ionisaatiomenetelmällä

Monitoring odorous sulphur emissions using self-organizing maps for analysing ion mobility spectrometry data

Mukana olevat yritykset ja organisaatiot

Kuopion yliopisto

Yhteystiedot

Kuopion yliopisto, Ympäristötieteiden laitos

PL 1627, 70211 Kuopio

Puh. (017) 162 211, faksi (017) 163 229

Vastuunalainen johtaja/tutkijat

Vastuunalainen johtaja: Prof. Juhani Ruuskanen, Kuopion yliopisto, Ympäristötieteiden laitos

Muut tutkijat: Mikko Kolehmainen, Eelis Rissanen, Olavi Raatikainen, Kuopion yliopisto

Projektin kesto

1997 - 1998

1. Introduction

Reduced sulphur compounds (hydrogen sulphide, dimethyl sulphide and methyl mercaptan) are distinguishable by their unpleasant odour even at low concentrations. These compounds constitute a major air quality problem in districts with pulp and paper mills or related chemical industries. Since no continuous measurement methods are yet available for monitoring such compounds in exhaust gases, sulphur compounds are usually sampled manually with laminated bags and analyzed by gas chromatography. Continuous measurements would be desirable, however, in order to limit the amounts of substances emitted and check the functioning of the cleaning equipment.

A new technique based on ion mobility spectrometry (IMS) has been proposed for continuous measurement of sulphur compounds. This technique is based on ionization of a gas sample by radioactive bombardment (Eiceman & Karpas 1994), whereupon the resulting ions are spontaneously converted to dimers and clusters. The mixture of ions is then transferred into electrical field. Traditional IMS measures the flight time of the particles, but other forms of the technique have been developed to a commercial level, including IMCELL measurement, the approach chosen here (Paakkanen & Huttunen 1994). The fundamental difference is that the latter is based on a flow-through principle in which the deviation of the ions in the electric field is measured rather than the flight time.

The signal produced by the measuring device does not give the concentrations of measured signals directly, and the signals in any case show a non-linear dependence on the concentrations of the observed components. This makes difficult to use output signals for analyzing mixtures of gas components, so that an intelligent method is needed for modelling the dependence of the signal on gas concentration. Neural computing has been employed successfully in many similar cases (Davis & Wang 1995, Fujiwara 1995, Simula & Kangas 1995), its advantage but its independence of any a priori hypothesis. The model is based directly on the measurement data, and it is also possible to model non-linear phenomena. As the problems encountered in this kind of work are complex, it would be of advantage to be able to visualise the measurement signals and their relations to each other before creating the concentration model. Interactive modelling of this kind can be accomplished using self-organising maps (Kohonen 1995) and Sammon's mapping (Sammon Jr 1969).

The objective of this work was to evaluate a new approach achieved by combining the IMS technique with computationally intelligent methods such as self-organising maps and Sammon's mapping. The method should be able to visualise the measurement data, so that the information can be used to judge whether the laboratory and process monitoring site data are comparable. Furthermore, it could also be used to judge the possibilities for creating a momentary concentration model for odorous sulphur compounds. Some preliminary work had already been done by one of the authors on monitoring the phases of yeast fermentation using this approach (Kolehmainen 1997).

2. Methods

2.1 IMCELL technique

IMCELL is an advanced form of the traditional IMS technique which is a proprietary technology of Environics Industry Oy (Kuopio, Finland). Its main advantages are its speed and independence of time. Furthermore, it is possible to detect both positive and negative ions at the same time with a single cell, and the cell will tolerate large amounts of sample and recover very quickly.

The cell works by a flow-through technique, which means that all the air coming to the detector also flows through the cell. Ionisation is achieved by means of an Am-241 source that emits 5.92 MeV α -particles. There are three positive and three negative channels detecting the particles. The basic principle is illustrated in Figure 1.

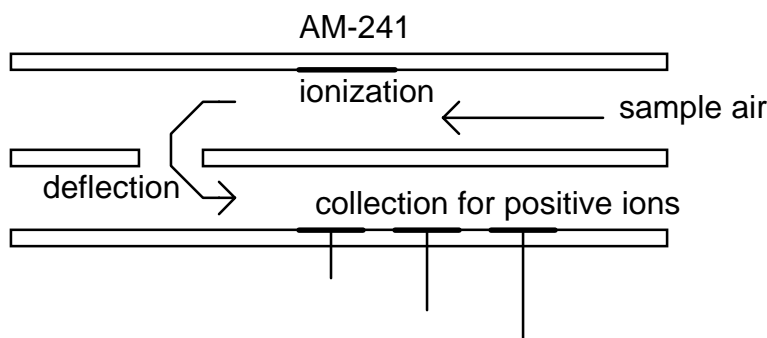


Figure 1. Schematic diagram of the MGD-1 device.

2.2 Processing measurement data

As an example of the nature of the data gained from IMCELL measurements, a profile for hydrogen sulphur is presented in Figure 2. The values are proportional to a mix of gases which is used to zero the MGD-1 device. This standard gas mixture contains 20 ppm of each sulphur compound in nitrogen: hydrogen sulphide, dimethyl sulphide, methyl mercaptan, carbon disulphide (CS₂) and carbonyl sulphide (COS).

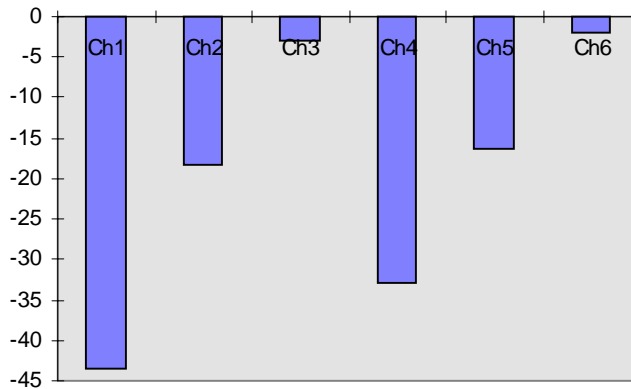


Figure 2. IMCELL profile of hydrogen sulphur (101 ppm).

The recognition of various compounds simultaneously in current applications is based on a proprietary pattern recognition algorithm. This working mode was not used here, however, because the algorithms used to teach the device are not able to describe the recognition situation visually. They are thus unable to help in analysing a complex mixture of gases found at the monitoring site of a pulp factory. Instead, the device was first calibrated with a known mixture of gases and the channel values were collected as such without trying to recognise them with the device itself. Instead, a number of computationally intelligent methods (especially neurocomputing and related methods) were considered. The methods that were ultimately used with the data were the SOM algorithm, Umatrix representation and Sammon's mapping.

2.3 Self-organizing maps

The basic idea behind the SOM algorithm is that the neurons come to represent a number of original measurement vectors. The prototype data are contained in the neurons in the form of weight vectors. After the training phase, the original measurement data are sorted into the neurons according to the weight vectors. Thus similar input patterns (measurement vectors) are located in one neuron or in a group of closely adjacent neurons known as a cluster. Each cluster is now assumed to represent the effect of one sulphur compound or a mixture of such compounds, so that the next step is to identify these clusters. For this purpose two other methods are used here: Umatrix representation (Ultsch & Siemon 1990) and Sammon's mapping (Sammon Jr 1969).

2.4 Sammon's mapping

Sammon's mapping (Sammon Jr 1969) is an iterative method based on a gradient search. The aim of the algorithm is to represent points in an n-dimensional space, usually in 2 dimensions. The algorithm finds locations in the target space so that as much as possible of the original structure of the measurement vectors in the n-dimensional space is conserved. The numerical calculation is more time-consuming than that of the SOM algorithm, however, which can be a problem with a massive data set. On the other hand, it is able to represent the relative distances between vectors in a measurement space and is thus useful for determining the shapes of clusters and the relative distances between them. Consequently it is of benefit to combine these two algorithms. Sammon's mapping is thus applied here at the stage where the SOM algorithm has already made a substantial reduction in the data by substituting a few representative prototype vectors for the original data vectors.

2.5 Umatrix representation

The Umatrix representation (Ultsch & Siemon 1990) is a way of describing the relative distances between the neurons in a SOM map. It is calculated by comparing the n-dimensional weight vectors of neighbouring neurons. The result of the calculation is a number which is assigned to each neuron on the map. These numbers can then be used as grey level values or as a Z-axis dimension in visualisation, for example.

3. Experimental work

3.1 Laboratory measurements

Measurements with the MGD device for detecting the most common odorous sulphur compounds found in paper making processes, hydrogen sulphide (H_2S), dimethyl sulphide (DMS) and methyl mercaptan (MM), were first carried out in the laboratory. The concentrations needed for measurement were achieved by diluting H_2S and MM from gas cylinders and DMS was evaporated from the liquid. In addition, the most common matrix compounds found in gaseous emissions from the process were measured, i.e. sulphur dioxide (SO_2) and terpene compounds (a-pinene, b-pinene and 3-carene), the concentrations of which were determined by gas chromatography. Each diluted concentration was monitored with MGD device for five (5) minutes at a sampling frequency of 0.5 seconds and the results stored. The data series for each compound or mixture of compounds were further combined into one file, which was then used to create the visual representations. A sketch of the laboratory measurements is provided in Figure 3.

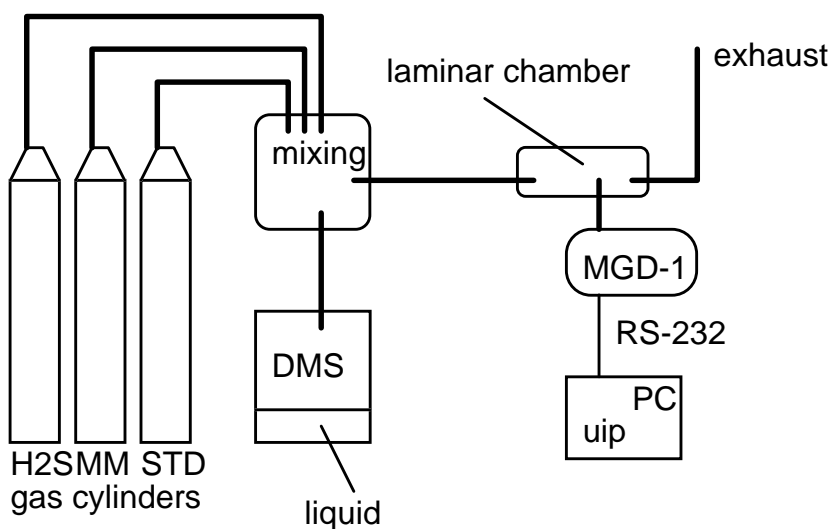


Figure 3. Sketch of laboratory measurements.

3.2 Field measurements

Process data for the pulp mill were obtained by monitoring two fume ducts, one in a process in which wood chips were being fed into a pulping tank and the other after burning of the waste gas. The measurement equipment consisted of the MGD device, a drying system for the gas sample and a portable computer. The drying system consisted of a glass flask filled with $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (300 g). CaCl_2 was used because it was known to be inert to sulphur compounds. Concentrations of odorous sulphur compounds were also determined by gas chromatography to provide a reference value. The reference samples were collected in laminated bags and analysed within 30 minutes of sampling. The concentrations at the other monitoring site were under 1 ppm, and thus below the limit that is meaningful for this evaluation. A sketch of the arrangements for the field measurements at the monitoring site is provided in Figure 4.

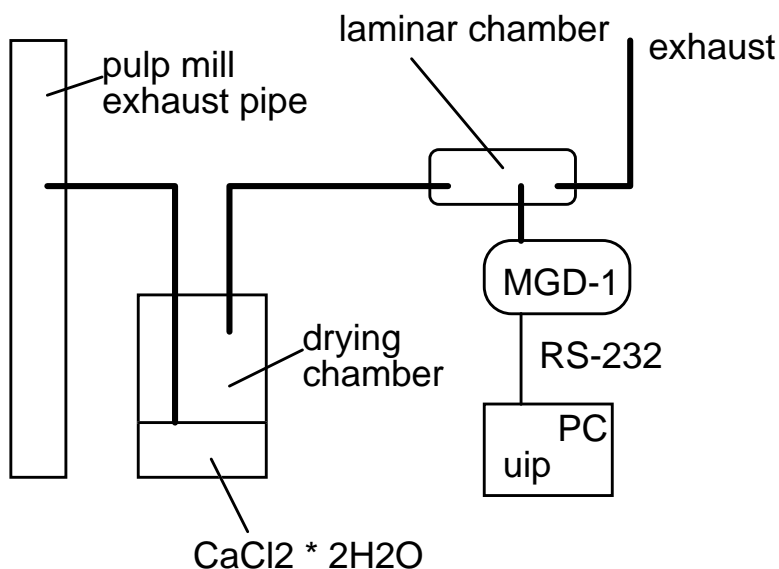


Figure 4. Sketch of monitoring site measurements.

4. Results

The SOM map for the laboratory measurements is presented in Figure 5. Here the clusters are marked with the labels according to the corresponding sulphur compound names. The grey level is formed from the variable which indicates the origin of the data (data series). The same map is presented in 3-dimensional form in Figure 6, where the Z-axis presents the Umatrix values, which describe the relative distances between neighbouring neurons. Thus the "valleys", or clusters, on the map are more homogeneous than the uplands. Comparison of the grey levels with the Umatrix values shows that the original data series are almost all located in clusters of their own.

The normalised average MGD-1 channel values in each neuron are given Figure 7. It can be seen, that they form a different "fingerprint" for each compound or mixture of them.

The corresponding Sammon's mapping is presented in Figure 8. Here the signals for the different concentration levels of dimethyl sulphide (dms) are located in two separate regions. This means that it has a nonlinear dependence on the concentration level. By contrast it is significant that methyl mercaptan (mm) and the mixture of dimethyl sulphide and methyl mercaptan (dm) form a markedly tighter clusters. Also, the signals for sulphur dioxide (SO₂) form a tight cluster that stands out easily.

The most significant result of this mapping is that hydrogen sulphide (H₂S), its mixture with dimethyl sulphide (hd) and dimethyl sulphide (dms) in low concentrations form just one cluster with potential overlapping of the signals of these compounds. It should be noted, however, that the circles marked here do not represent variation in the signals.

In Figure 8 the data series from the wood chips feed have been added to the Sammon's mapping as a trajectory line. The signals for it form a predictable structure which begins near the compound clusters containing hydrogen sulphur and ends at the clusters representing different terpene compounds. However, it seems to be that the terpene compounds dominate the signal when sulphur compounds are present only in low concentrations. Thus, it can be seen from the mapping that the method is indeed able to describe the falling concentrations of odorous sulphur compounds.

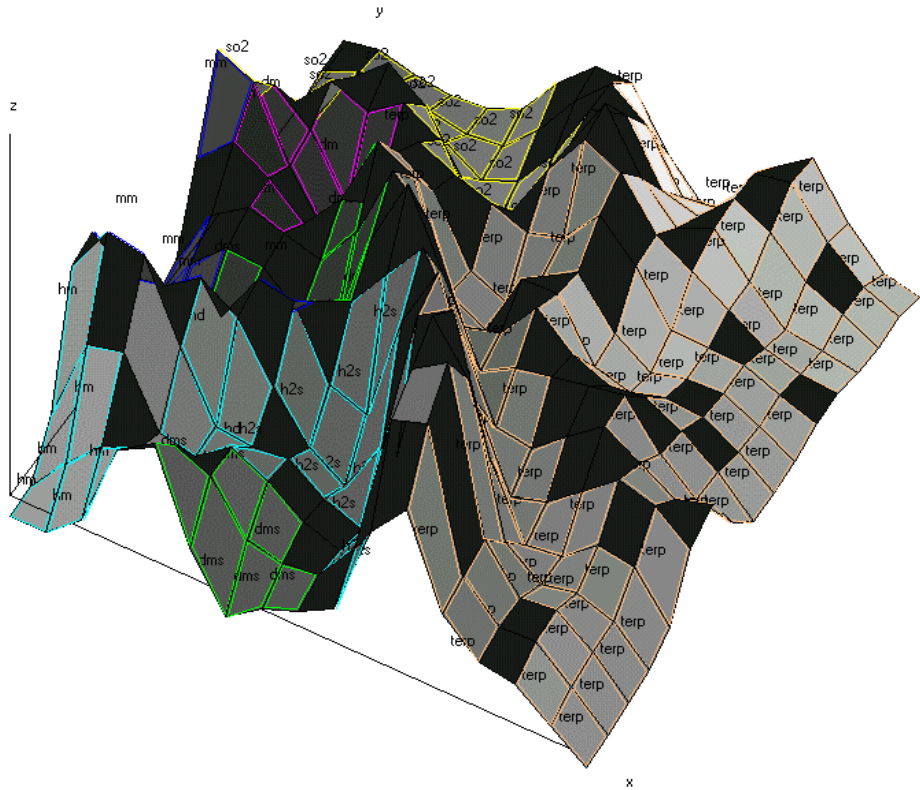


Figure 6. Self-Organizing Map (SOM) of data series for the laboratory in 3-dimensional format ; Z-axis formed from Umatrix value.

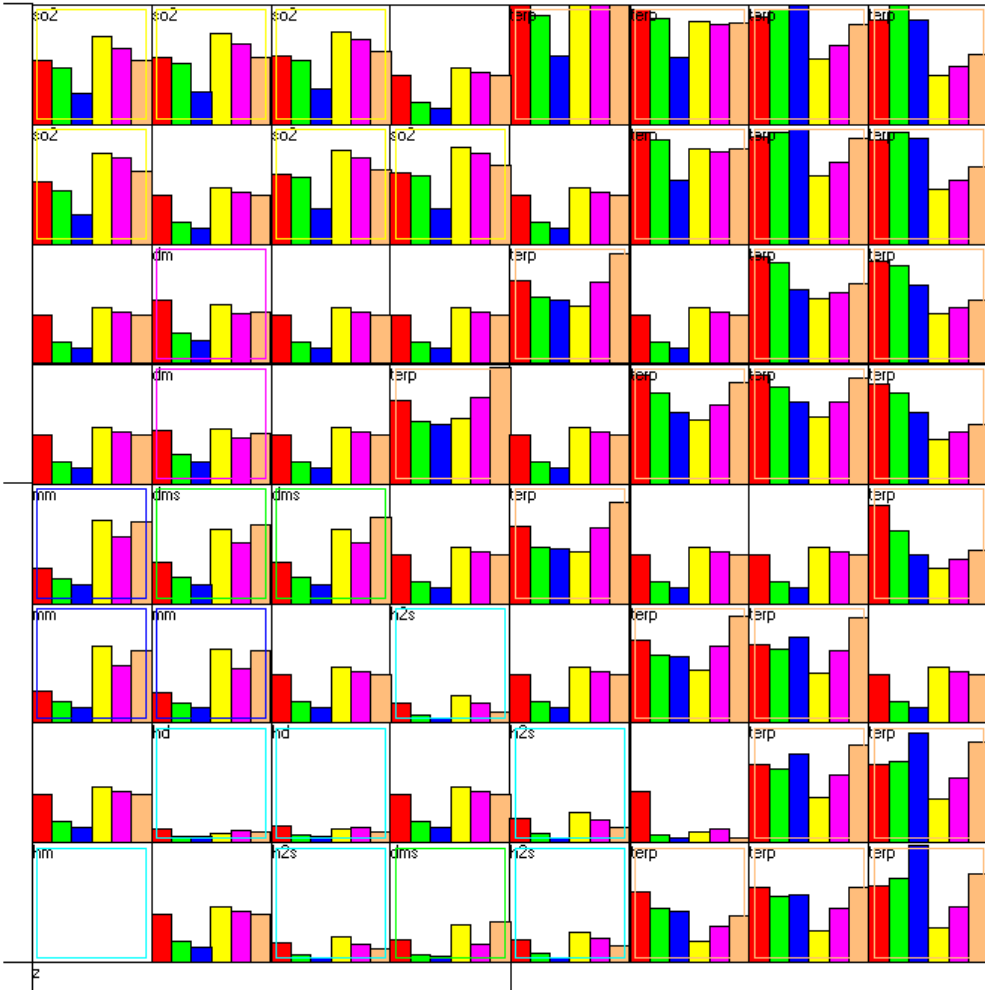


Figure 7. Self-Organizing Map (SOM) from laboratory measurements with normalized and scaled channel values as bar graphs.

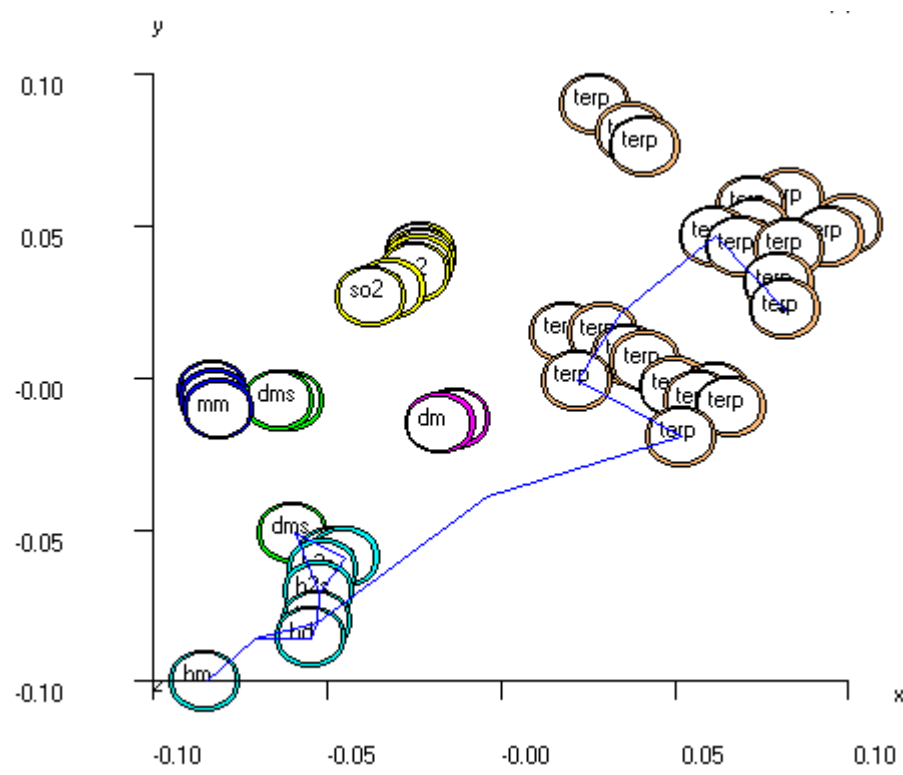


Figure 8. Sammon's mapping from laboratory measurements with time trajectory (line) drawn from wood chips feed process data series.

5. Conclusions

5.1 Discussion

The aim of this work was to evaluate the usefulness of a new method constructed by combining IMS measurements with computationally intelligent methods such as self-organizing maps and Sammon's mapping. The results showed that such a combination was able to describe the characteristics of odorous sulphur compounds. The method evaluated here was able to give visual and numerical results which could be used to decide whether individual measurements of pure compounds or mixtures can be distinguished from each other. At least the following points must be taken into consideration. The most important feature is the domination of the signal by hydrogen sulphur when this is present at noticeable

concentrations. Another important feature is non-linearity, which was most marked in the data series representing different concentrations of dimethyl sulphide.

The results of the data series from the wood chip filling part of the process implied that it should be possible to construct a concentration model for estimating odorous sulphur compounds at process monitoring sites. The model is likely to include some restrictions due to the domination of the IMS signal by hydrogen sulphur and the non-linearities in the concentration response, and it will therefore require more extensive measurements both in the laboratory and at the process monitoring sites.

The problem of monitoring sulphur compounds emitted from pulp and paper mills is a difficult one, especially when there is a mixture of several compounds present, and this is also a difficult situation for the IMS measurement technique. These difficulties can be overcome by means of neurocomputing, especially Self-Organising Maps, thus making it possible to exploit the best features of IMS measurement, its sensitiveness and ease of use.

5.2 Recommendations for future work

In order to obtain more precise results in laboratory measurements, some modifications will have to be made in the course of future research. First of all, the data generated should include more sampling points, especially for mixtures of compounds. This can be achieved using gradients in gas concentrations produced using commercially available gas calibrators under computer control.

Measurements at monitoring sites require better equipment for drying the exhaust gases, as the drying system that was used here is not suitable for field conditions. Also, the data logging at the monitoring site was too complicated due to the software that was used. A separate program for field usage should be constructed or the data should be gathered using modems or a direct data logger.

The data processing also needs some further inspection, and the preprocessing of the data in particular should be done using several methods and comparing the results. In this way, some phenomenon, especially some of the non-linearities, could perhaps be explained better and more accurately.

Finally, once more data are available, a concentration model for reduced sulphur compounds can be created. The most promising technique for such a task would seem to involve use of the Self-Organizing Map algorithm.

Acknowledgments

We would like to thank the research group on Engineering and Computational Intelligence at the University of Jyväskylä, Finland, for the possibility to use their Neural Data Analysis (NDA) package. They can be contacted at the following address:

Pasi Koikkalainen (prof., group leader)
P.O.Box 35
FIN-40351 Jyväskylä, FINLAND
Fax. +358-14-602763, Email nda@erin.jyu.fi

References

- Bell, S. E., Mead, W. C. , Jones, R. D., Eiceman, G. A. & Ewing, R. G. 1993. Connectionist hyperprism neural network for the analysis of ion mobility spectra: an empirical evaluation. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, vol. 33, pp. 609 - 615.
- Davis, J. F. & Wang, C.-M. 1995. Pattern-based interpretation of on-line process data. In: Bulsari, A. B. (ed.). *Neural networks for chemical engineers*. London: Elsevier Science B. V. Pp. 443 - 470.
- Dunteman, G. H. 1989. Principal components analysis. In: *Series Quantitative applications in the social sciences*. London: Sage Publications, Inc.
- Eiceman, G. A. & Karpas, Z. 1994. *Ion mobility spectrometry*. Boca Raton, USA: CRC Press, Inc.
- Fujiwara, T. 1995. Process modelling for fault detection using neural networks. In: Bulsari, A. B.(ed.). *Neural networks for chemical engineers*. London: Elsevier Science B. V. Pp. 283 - 296.

Hecht-Nielsen, R. 1991. Neurocomputing. Reprinted with corrections. USA: Addison-Wesley Publishing Company, Inc.

Kohonen, T. 1995. Self-organizing maps. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag'

Koikkalainen, P. 1994. Progress with the tree-structured self-organizing map; ECAI'94. In: Cohn, A. (ed.). Proc. 11th European Conference on Artificial Intelligence, Aug 1994. New York: Wiley & Sons. Pp 211 - 215.

Kolehmainen, M. 1997. Methods of computational intelligence in handling ion mobility based IMCELL-measurement data from fermentation process. Master of Science Thesis (biotechnology). Kuopio: University of Kuopio.

Kotiahho, T., Lauritsen, F. R., Degn, H. & Paakkanen, H. 1995. Membrane inlet mobility spectrometry for on-line measurement of ethanol in beer and in yeast fermentation, Analytica Chimica Acta, vol. 309, pp. 317 - 325.

Mason, E. A. 1984. Ion mobility: Its role in plasma chromatography. In: Carr, T. W. (ed.). Plasma chromatography. New York: Plenum Press.

Ministry of the Environment. 1997. The Finnish Environment '96. The Finnish Background Report for the EC Documentation of the Best Available Techniques for Pulp and Paper Industry.

Oja, E. 1995. Unsupervised neural learning. In: Bulsari, A. B. (ed.). Neural networks for chemical engineers. London: Elsevier Science B. V. Pp. 21 - 32.

Paakkanen, H. & Huttunen, J. 1994. Gas detector based on ion mobility. Finnish Air Pollution Prevention News, no. 5 - 6/94, pp. 20 - 24.

Pham, D. T. 1995. An introduction to artificial neural networks. In: Bulsari, A. B. (ed.). Neural networks for chemical engineers. London: Elsevier Science B. V. Pp. 1 - 19.

Rauber, T. W., Barata, M. M. & Steiger-Garcao, A. S. 1996. Universidade Nova de Lisboa, Departamento de Informatica: Tooldiag: A Toolbox for analysis and visualization of sensor data in supervision. (<http://www.cs.cmu.edu/afs/cs/project/ai-repository/ai/areas/neural/systems/tooldiag>)

Simula, O. & Kangas, J. 1995. Process monitoring and visualisation using self-organizing maps. In: Bulsari, A. B. (ed.). Neural networks for chemical engineers. London: Elsevier Science B. V. Pp. 371 - 384.

Snyder, A. P., Maswadeh, W. M., Eiceman, G. A., Wang, Y.-F. & Bell, S. 1995. Multivariate statistical analysis characterization of application based ion mobility spectra. *Analytica Chimica Acta*, vol. 316, pp. 1 - 14.

Stuttgart Neural Network Simulator. User Manual. Version 4.1. (<ftp.informatik.uni-stuttgart.de/pub/SNNS>).

Tsaptinos, D. 1995. Back-propagation and its variations. In: Bulsari, A. B. (ed.). Neural networks for chemical engineers. London: Elsevier Science B. V. Pp. 33 - 76.

Ultsch, A. & Siemon, H. P. 1990. Kohonen's self organizing feature maps for exploratory data analysis. In: Proc. INNC'90, Int. Neural Network Conf., Dordrecht, 1990. Pp. 305 - 308.

Savukaasupesureiden mallinnus ja toiminta

312T Savukaasupesurin mallintaminen

Mukana olleet yritykset ja organisaatiot

TTKK Energia- ja prosessitekniikka, Tampella Power Oy, Imatran Voima Oy

Yhteystiedot

Tampereen teknillinen korkeakoulu, Energia- ja prosessitekniikka
PL 589, 33101 Tampere
Puh. (03) 365 2204, faksi (03) 365 3751

Vastuunalainen johtaja / tutkijat

Vastuunalainen johtaja: Prof. Antero Aittomäki, TTKK
Tutkijat: Martti Härkönen (1994), Katariina Keikko (1994 -1998), Jukka Saarinen (1995), Fábio Nogueira Leão (1996), Lijun Bai (1997)

Projektin kesto

1994 - 1998

Projektin kustannukset ja rahoitus

Kokonaiskustannukset: 1 400 000 mk

Rahoitus: Tekes 700 000 mk

Projektin kuvaus

Projektissa kehitettiin numeerinen malli savukaasupesurin aineen- ja lämmön-siirrolle. Ohjelmointi toteutettiin MicroSoftin Fortran 4.0-koodilla, ja se on vapaasti saatavilla. Ohjelmalla voidaan tarkastella vastavirtaperiaatteella toimivan

täytekappalepesurin toimintaa. Pesuliuoksessa tapahtuvien reaktioiden kinetiikka otetaan huomioon silloin, kun se vaikuttaa absorboituvaan ainemäärään. Mahdollisimman laajan sovellusalueen saavuttamiseksi ohjelmaan on sisällytetty myös pesunesteen kemiallisen tasapainotilan laskenta. Näin ollen laskennassa otetaan huomioon kaikki mekanismit, jotka voivat rajoittaa absorptiota. Lisäksi lasketaan pesurin sisäiset lämpövirrät, ja ei-isotermisyyden vaikutus aineensiirtoon otetaan huomioon. Tarkempia tarkasteluja varten mallinnettiin kaasu-nesteraajapinnan nestepuolen rajakerros ottamalla huomioon yhtäaikaisten aineensiirto ja kemiallisten reaktioiden tapahtuminen.

Lisäksi projektissa tehtiin suppeammat tutkimukset, joista toisessa tarkasteltiin pesuritekniikan soveltamista renkaanpolttolaitokseen sekä toisessa hiukkasten ja turbulenssin välistä vuorovaikutusta.

1. Tausta

Savukaasujen tiukentuvat päästövaatimukset tulevat ilmeisesti vaatimaan puhdistuksen myös pieniin ja keskisuuriin laitoksiin. Suurten laitosten puhdistustekniikka on jo kehittynyt kaupalliselle asteelle ja se on hyvin tiukasti kilpailtu alue. Sen sijaan juuri pieniin ja keskisuuriin laitoksiin olisi kehitettävä puhdistusmenetelmiä. Erityisesti Suomelle tyypilliset biopolttoaineet puu, jätteet ja turve vaativat oman puhdistustekniikan, jota alan suuret kansainväliset yritykset eivät ole kiinnostuneet kehittämään. Näihin kohteisiin soveltuvat erilaiset märät ja puolikuivat pesurit. Myös uudet polttotekniikat vaativat kaasun puhdistusta ja jäähdytystä. Mm. turpeen polton ongelmana ovat kuivauksesta tulevat haisevat päästöt. Myös puunjalostusteollisuuden kiertojen sulkeminen vaatii jätteen polttoa ja savukaasujen puhdistuksen.

Pesurin toiminta voi perustua absorptioon tai adsorptioon tai molempiin yhtäaikaan. Kaasupäästöjen lisäksi pesurilla voidaan poistaa samanaikaisesti kiinteitä päästöjä. Puhdistuksen lisäksi yleinen pesurin hyödyntämistapa on samanaikainen lämmön talteenotto. Pesureiden suunnittelu vaatii malleja, joilla voidaan arvioida aineen- ja lämmönsiirtoa sekä virtauksia. Pesurin hiukkasläpäisyn kannalta keskeinen seikka on virtauskenttä ja hiukkasten käyttäytyminen siinä. Koska virtaus on lähes aina turbulენტtista, on tärkeää tuntea turbulenssin ja hiukkasten vuorovaikutus.

Useissa (kehitys)maissa renkaita käytetään polttoaineena, mm. Brasiliassa kal-kinpolttouuneissa. Huonon palamisen takia päästöt ovat suuret ja sisältävät kaasuepäpuhtauksien, kuten rikkidioksidin, lisäksi hiukkasia. Koska uunit ovat usein kooltaan pieniä, tavanomainen suuriin voimalaitoksiin kehitetty pesuritekniikka ei sovellu, vaan tarvitaan erikoisratkaisuja.

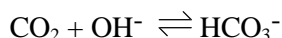
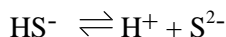
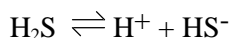
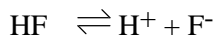
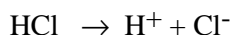
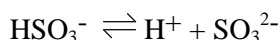
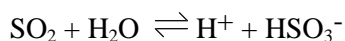
2. Tutkimuksen suoritus

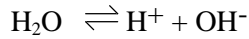
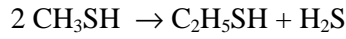
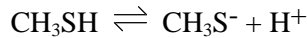
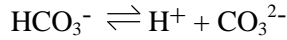
2.1 Aineen- ja lämmönsiirron mallintaminen

Pesurin mallintaminen eteni vaiheittain yksinkertaisesta yhden komponentin aineen- ja lämmönsiirron mallista monikomponenttisysteemin malliin, joka sisältää tasapainolaskennan. Projektissa kehitettiin seuraavat mallit, joita voidaan käyttää myös erikseen.

- yhden komponentin aineen- ja lämmönsiirron malli
- monikomponenttisysteemin kemiallisen tasapainotilan laskentamallit
- nestepuolen rajakerrosmalli usean komponentin yhtäaikaiselle kemialliselle absorptiolle
- monikomponenttisysteemin aineen- ja lämmönsiirron malli.

Tarkasteltavia kaasukomponentteja olivat SO₂, SO₃, NO, NO₂, N₂O, CO, CO₂, COS, H₂S, HCl, HF, CH₃SH, C₂H₅SH, CH₄ ja C₂H₆. Kemiallisen absorptioon tarkastelu on kuitenkin mahdollista vain osalle komponenteista. Malleissa on otettu huomioon seuraavat liuosreaktiot.





Pesuliuksena on NaOH-vesiliuos. Alkuperäisenä tavoitteena oli kehittää mallit myös CaCO₃-liuksille, mutta mallinnus osoittautui liian vaativaksi käytettävissä olleilla resursseilla.

2.1.1 Yhden komponentin aineen- ja lämmönsiirron malli

Aluksi kehitettiin yhden komponentin aineen- ja lämmönsiirtoa kuvaava malli (Härkönen & Aittomäki 1994). Mallilla lasketaan tavoitteeksi asetettuun pesutulokseen vaadittava pesurin korkeus. Kuvassa 1 on mallin rakenne. Täytekappalekerros jaetaan virtaussuunnassa viipaleisiin, joihin diskretisoidaan savukaasujen ja pesunesteen bulkkikoostumukset ja -lämpötilat. Kaasu-nestefaasirajapinnalla on osmoottinen tasapainotila. Faasirajapinnan ja bulkkivirtausten arvojen perusteella suoritetaan yhden viipaleen aineen- ja lämmönsiirron laskennat.

Bulkkiarvot päivitetään siirtyvien aine- ja lämpömäärien aiheuttamilla muutoksilla ja siirretään seuraavaan viipaleeseen.

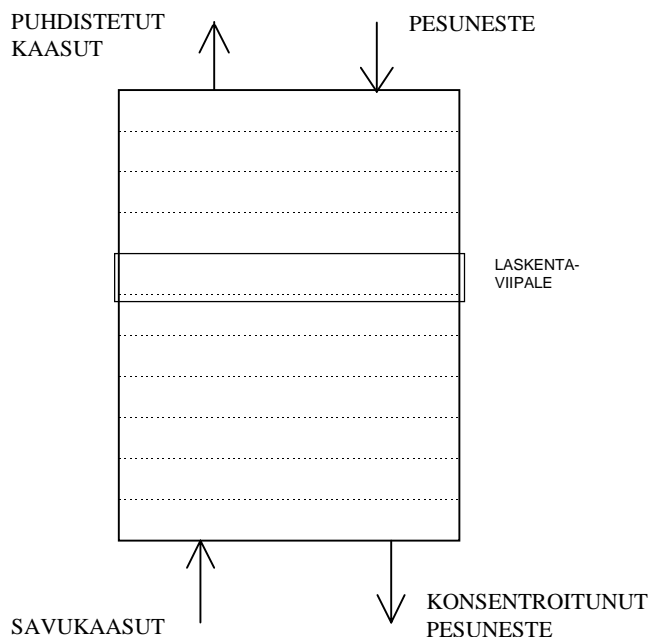
Yhden viipaleen aineen- ja lämmönsiirtoa tarkastellaan kuvan 2 mukaisella filmimallilla (Whitman 1923). Aineensiirron oletetaan tapahtuvan ajasta riipumattomana, yksidimensioisena molekulaarisena diffuusiona. Vastaavasti lämmönsiirron oletetaan tapahtuvan johtumalla.

Komponentin i moolivirtaa, \dot{N}_i , kaasu- ja nestefilmeissä kuvaavat yhtälöt

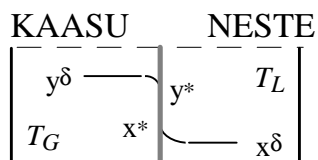
$$\frac{d\dot{N}_{iG}}{dz} = k_{iG}(y_i^\delta - y_i^*)C_G a s$$

$$\frac{d\dot{N}_{iL}}{dz} = k_{iL}E_i(x_i^* - x_i^\delta)C_L a s$$

joissa dz on laskentaelementin korkeus, k aineensiirtokerroin, C konsentraatio, a faasirajapinnan tehollinen siirtopinta-ala, s täytekappalekerroksen poikkipinta-ala ja E parannuskerroin. Parannuskertoimia käytetään kuvaamaan kemiallisten reaktioiden vaikutusta nestepuolen moolivirtaan.



Kuva 1. Mallin rakenne.



Kuva 2. Filmimalli. Merkinnät: y ja x ovat mooliosuudet kaasu- ja nestefaaseissa, T lämpötila, y läindeksi δ viittaa bulkkinesteeseen ja $*$ faasirajapintaan, alaindeksit G ja L viittaavat kaasu- ja nestefaaseihin.

Faasirajapinnan tasapainon tarkasteluun käytetään Henryn lakia.

$$y_i^* = m_i x_i^*$$

jossa m on dimensioton Henryn vakio.

Jatkuvuusehdon mukaisesti yhtälöistä saadaan ratkaistuksi laskentaelementissä absorboituva ainemäärä.

Lämmönsiirron mallintamisessa otetaan huomioon faasien välinen lämmönsiirto (Q_P), lauhtumislämpö (Q_V) ja kemiallisen absorption tapauksessa reaktiolämpö (Q_R), jotka saadaan seuraavista yhtälöistä.

$$\frac{d\dot{Q}_P}{dz} = \alpha_G (T_G - T_L) a s$$

$$\frac{d\dot{Q}_V}{dz} = w_v l a s$$

$$\frac{d\dot{Q}_R}{dz} = \sum_i \left(\Delta H_i^R \frac{d\dot{N}_i}{dz} \right)$$

joissa α on lämmönsiirtokerroin, w_v lauhtuvan vesihöyryn massavirrantiheys, l veden latenttilämpö ja ΔH reaktiolämpö.

Kaasujen ja nesteen lämpötilojen muutokset saadaan energiataseista.

$$\frac{dT_G}{dz} = - \frac{1}{C_{pG} \dot{N}_G} \frac{d\dot{Q}_P}{dz}$$

$$\frac{dT_L}{dz} = - \frac{1}{C_{pH_2O} \dot{N}_{H_2O}} \left(\frac{d\dot{Q}_R}{dz} + \frac{d\dot{Q}_P}{dz} + \frac{d\dot{Q}_V}{dz} \right)$$

joissa C_p on molaarinen lämpötilakapasiteetti.

Koska malli ei sisällä kemiallista tasapainolaskentaa, pesunesteen konsentroitumisen vaikutusta ei voida ottaa huomioon kemiallisen absorptioon tapauksessa. Näin ollen mallilla ei voida tarkastella, miten pesunesteen kierrättäminen useita liuoskiertoja vaikuttaa siirtoprosesseihin.

Malli tehtiin alunperin Matlab-koodilla, mutta käännettiin myöhemmin Fortran-kieliseksi. Mallin käännytyö suoritettiin osana diplomityötä (Saarinen 1996), johon sisältyi lisäksi mallin koodaaminen yleiseen muotoon ja datan lisäys.

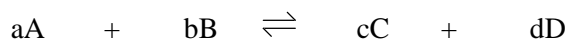
2.1.2 Kemiallinen tasapainolaskenta

Savukaasupesurin kemiallisen tasapainotilan laskennasta tehtiin aluksi diplomityö (Keikko 1994), jossa selvitettiin teorian lisäksi kaupallisten ohjelmien soveltuvuutta savukaasupesurin tasapainolaskentaan. Riittävästi liuosdataa sisältävää ohjelmaa ei ollut saatavissa. Ohjelmat sisältävät mallit epäideaalisuuksille, mutta niiden hyödyntämiseksi pitää lisätä mittaustuloksia, kirjallisuudesta löydettyä tietoa tai mahdollisesti myytävänä olevia valmiita datatiedostoja. Lähempiä tarkasteluja varten valittiin Aspen Plus -simulointiohjelmisto. Sen hyödyntämiseksi fysikaalista absorptiota tarkasteltaessa pitää lisätä Henryn lain parametrit muihin kuin vesiliuoksiin. Kemiallisen absorptioon tapauksessa aktiivisuuksien huomioimiseksi pitää lisätä mittaustuloksia tilanteista, joissa kaikkia liuoksessa esiintyviä suoloja liuotetaan pareittain veteen eri lämpötiloissa.

Saatavilla olevien kaupallisten ohjelmien puutteellisuus motivoi tekemään oman mallin kemialliselle tasapainolaskennalle. Oma malli olisi myöskin helposti liitettävissä pesurin absorptiomalliin, ja sitä voisi helposti täydentää, koska laskentamenetelmät olisivat tiedossa.

Kemiallinen tasapainotila lasketaan iteroimalla yksittäisten reaktioiden tasapainotiloja peräkkäin. Yhden reaktion tasapainotilan ainemääriä käytetään seuraavien reaktioiden ainemäärien alkuarvoina. Näin jatketaan kunnes ainemäärät eivät enää olennaisesti muutu.

Reaktio kuvataan siten, että se sisältää ainetaseen. Tarkastellaan ideaalista esimerkkireaktiota:



Komponenttien ainemäärät ovat alussa

$$N_A \qquad N_B \qquad N_C \qquad N_D$$

ja reaktioiden jälkeen

$$N_A - adN \qquad N_B - bdN \qquad N_C + cdN \qquad N_D + ddN$$

Tasapainotila ratkaistaan iteroimalla. Reaktiomäärää, dN , kasvatetaan kunnes

$$\frac{(N_C + cdN)^c (N_D + ddN)^d}{(N_A - adN)^a (N_B - bdN)^b} = K$$

Tässä termodynaaminen tasapainovakio, K , on modifioitu muotoon, jossa konsentraatioiden sijasta tarkastellaan ainemääriä.

2.1.3 Nestepuolen rajakerrosmalli kemialliselle absorptiolle

Kemiallisen absorptio tarkempaa tarkastelua varten tehtiin nestepuolen rajakerrosmalli, jossa otetaan huomioon yhtäaikainen aineensiirto ja kemiallisten reaktioiden tapahtuminen. Mallinnettava alue ulottuu kaasunesterajapinnalta nesteen bulkkirajalle. Bulkkinesteen koostumus tietyllä pesurin korkeudella on tasainen, eikä siinä siten tapahdu siirtoprosesseja.

Välittömästi faasirajapinnan läheisyydessä reagoivien molekyylien oletetaan olevan kemiallisessa tasapainossa kaikkialla. Näille komponenteille kirjoitetaan tasapainoyhtälöt. Muiden komponenttien ainemäärät vähenevät reaktioissa kuluvien ainemäärien verran, joten kuvaavat yhtälöt ovat seuraavaa muotoa

$$D_i \frac{d^2 C_i}{dx^2} - r = 0$$

missä r on paikallinen reaktiomäärä tilavuutta kohden. Loput tarvittavat yhtälöt saadaan aine- ja ionitaseista.

Välittömästi tapahtuvien reaktioiden tasapainoyhtälöt on sijoitettu äärellisellä nopeudella tapahtuvien komponenttien taseisiin sekä aine- ja ionitaseisiin. Muodostuva toisen asteen differentiaaliyhtälöryhmä ratkaistaan differenssi-

menetelmällä. Tällöin saadaan epälineaarinen yhtälöryhmä, joka ratkaistaan käyttäen Newton-Raphson-menetelmää.

2.1.4 Monikomponenttisysteemin aineen- ja lämmönsiirron malli

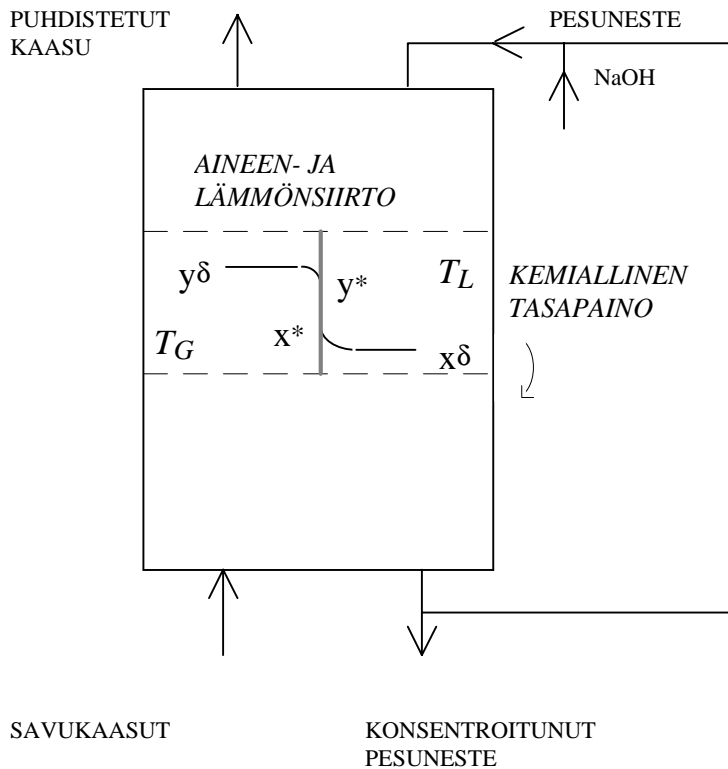
Eri osamallien avulla kehitettiin monikomponenttisysteemin aineen- ja lämmönsiirron malli, jolla voidaan tarkastella usean komponentin yhtäaikaista kemiallista absorpoitumista. Kuvassa 3 on mallin rakenne. Erona yhden komponentin laskentamalliin on kemiallisen tasapainolaskennan sisällyttäminen. Yhden viipaleen aineensiirron laskennan jälkeen lasketaan bulkkinesteen kemiallinen tasapainotila. Vasta tämän jälkeen päivitettyt bulkkiarvot siirretään seuraavaan viipaleeseen. Kemiallisen tasapainolaskennan ohjelmointi mahdollistaa mallin soveltuvuuden kiertoliuosperiaatteella toimivien pesurien analysointiin.

Malli on pyritty kehittämään siten, että sitä voitaisiin käyttää apuvälineenä pesurien mitoituksessa ja toiminnan analysoinnissa. Lähtötiedot ja tallennettavat tulokset voidaan määrittellä interaktiivisesti tai tiedostona. Rajakerrosmallia ei ole sisällytetty pääohjelmaan, koska epälineaarisen toisen kertaluvun differentiaaliyhtälöryhmän ratkaiseminen on laskennallisesti raskas muuhun laskentaan verrattuna ja vaatii hyvät alkuarvaukset.

Rajakerrosmallilla tehtyjen laskentojen tuloksia on sovellettu mallintamisessa. Monikomponenttisysteemin aineen- ja lämmönsiirron mallissa kaikki iteratiiviset laskennat suoritetaan menetelmillä, jotka eivät edellytä hyviä alkuarvauksia. Ongelmien varalta malliin on koodattu joitakin varoituksia, jotta mahdollisesti epäonnistuvan simuloinnin syyt selviäisivät käyttäjälle.

2.1.5 Mallin verifiointi

Mallin kokeellista verifiointia ei ollut mahdollista toteuttaa käytettävissä olevilla resursseilla. Koska kirjallisuudessa esitetyt korrelaatiot on määritetty laboratorio-oloissa, olisi tärkeää määrittää siirtokertoimet todellisissa pesuoloissa. Ongelmallista on, että todellisten siirtokertoimet saadaan selvitettyksi ainoastaan tekemällä mittauksia täytekappalekerroksen väliltä. Koska aineen- ja lämmönsiirtoprosessit kyllästyvät jollakin korkeudella, pesuriin sisään tulevien ja sieltä poistuvien virtausten arvojen perusteella ei nähdä mikä osa siirtopinta-alasta osallistuu prosesseihin.



Kuva 3. Mallin rakenne.

2.2 Pesuritekniiikan soveltaminen renkaanpoltto-laitokseen

Tutkimusta teki brasilialainen tutkija (Fábio Nogueira Leão). Hanke oli esitutkimus, jonka tarkoitus oli valmistella laajempaa kehitysprojektia. Kirjallisuustutkimuksella kartoitettiin vaihtoehtoja sekä tehtiin tarpeiden ja tavoitteiden kartoitus.

2.3 Turbulenssin ja hiukkasen välinen vuorovaikutus

Tutkimusta teki kiinalainen jatko-opiskelija (Lijun Bai). Hiukkasten liikkeen kuvaamisen menetelmät haettiin kirjallisuudesta. Valittu Lagrangen hiukkas-malli implementoitiin kaupalliseen numeeriseen virtausohjelmaan CFX – F3D.

Tarkoituksena oli aloittaa turbulenssin vaikutuksen tarkastelu geometrialtaan yksinkertaisissa kanavissa tapahtuvista virtauksista.

3. Tulokset

3.1 Aineen- ja lämmönsiirron mallintaminen

3.1.1 Yhden komponentin aineen- ja lämmönsiirron malli

Mallilla tehtyjen laskentojen tuloksia on esitetty diplomityössä (Saarinen 1996). Aineensiirtoon vaikuttavina tekijöinä on tarkasteltu virtausmääriä, lämpötilaa ja neste-kaasusuhdetta. Lisäksi tarkasteltiin lämmönsiirron vaikutusta pesurin absorptio-ominaisuuksiin.

Fysikaalisessa absorptiossa tarvittava pesunestevirtaus määrätään minimipesunestevirtauksen kautta. Neste/kaasu-suhteet saattavat nousta niin suuriksi, että fysikaalinen absorptio ei ole järkevää. Tarkasteltaessa lämmönsiirron vaikutusta havaitaan, että suurilla neste-kaasusuhteilla pesuria voi käsitellä isothermisenä.

Kemiallisessa absorptiossa pesunestevirtaus määrätään ja tämän avulla lasketaan pesevän aineen konsentraatio pesunesteessä. Tällöin neste-kaasusuhte saadaan halutuksi. Pesurin aineensiirron laskentojen mukaan nopeilla reaktioilla kaasupuoli rajoittaa absorptiota, ainakin absorptio-alkuvaiheessa. On kuitenkin huomattava, että laskennat on tehty absorptiolle puhtaaseen nesteeseen. Nesteen konsentroitumista on ilmeistä, että nestepuoli alkaa rajoittamaan absorptiota. Konsentroitumisen vaikutusta tarkasteltaessa myös kemiallinen tasapaino olisi huomioitava. Lämmönsiirron vaikutusta tarkasteltaessa havaitaan, että pesuria ei voi pitää täysin isothermisenä. Neste-kaasusuhteet ovat yleensä pienempiä ja myös reaktiolämmöt otetaan huomioon. Tällöin neste- ja kaasufaasin lämpötilat muuttuvat pesurissa vaikuttaen aineensiirto- ja tasapaino-ominaisuuksiin.

3.1.2 Kemiallinen tasapainolaskenta

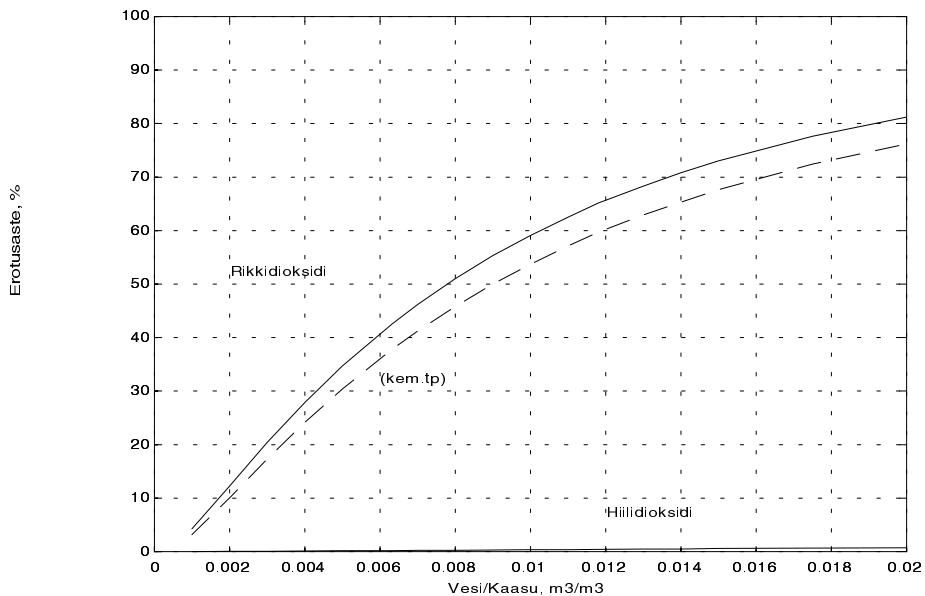
Savukaasupesurin kemiallista tasapainolaskentaa tarkasteltiin diplomityössä (Keikko 1994). Aspen Plus -ohjelmistolla tehtiin teoreettisia tarkasteluja eri tekijöiden vaikutuksesta näennäisen, kemialliseen tasapainotilaan ajautuvan pesurin erotuskykyyn. Todellisuudessa aineensiirto ja reaktiokinetiikka rajoitta-

vat sitoutumista, joten tasapainolaskennasta saaduista tuloksista tehtyjä johtopäätöksiä ei voida yleistää koskemaan absorptiomista. Tasapainotilaan vaikuttavina tekijöinä tarkasteltiin päästökomponeenttien alkupitoisuutta, painetta, lämpötilaa, vesi-kaasusuhdetta, kokonaisionikonsentraatiota, vety- ja hydroksidi-ionikonsentraatioita, liuoksen dielektrisyttä ja suolojen muodostumista. Kuvassa 4 on esimerkkinä esitetty vesi-kaasusuhteen vaikutus erotuskykyyn. Lisäksi työssä tarkasteltiin kirjallisuuden ja teorian avulla absorptiota erilaisiin liuoksiin.

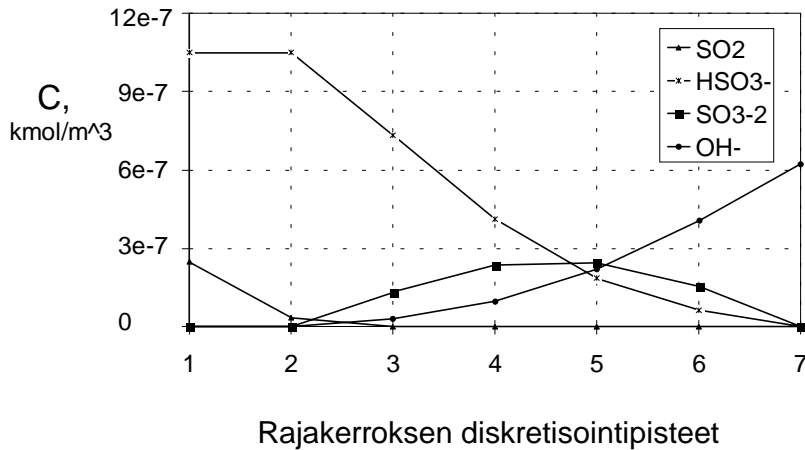
3.1.3 Rajakerrosmalli

Rajakerrosmallilla saatuja tuloksia on esitetty lisensiaatintutkimuksessa (Keikko 1997). Tarkasteluja tehtiin eri komponenttien absorptiolle sekä puhtaaseen että konsentroituneeseen pesunesteeseen. Kuvassa 5 on esimerkkinä rikkidioksidin absorptio rajakerroskennan konsentraatioiden jakaumat.

Laskentapiste 1 on faasirajapinta ja laskentapiste 7 bulkkiraja. Lisäksi tehtiin joitakin laskentoja usean komponentin samanaikaiselle absorptiolle.



Kuva 4. Erotusasteen riippuvuus vesi-kaasusuhteesta. Erotusaste on määritelty alkupitoisuuden ja tasapainopitoisuuden erotuksen suhteena alkupitoisuuteen. Katkoviiva kuvaa kemiallisen tasapainolaskennan osuutta.

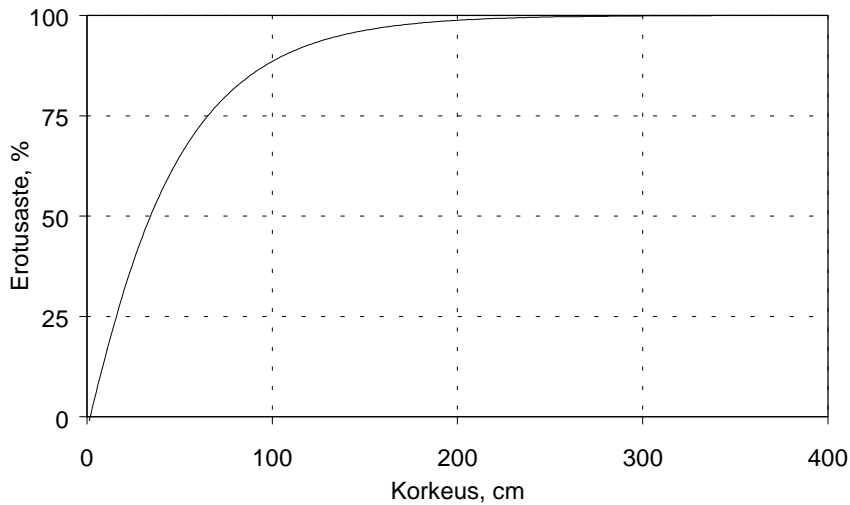


Kuva 5. Rikkidioksidin absorptioon konsentraatiojakaumat. Merkinnot: SO₂ rikkidioksidi, HSO₃⁻ vetysulfiitti-ioni, SO₃⁻² sulfiitti-ioni, OH⁻ hydroksidi-ioni.

Laskentojen avulla tarkasteltiin, miten bulkkinesteen hydroksidin suhde pestävän komponentin faasirajapinnan arvoon vaikuttaa bulkkinesteeseen siirtyvien komponenttien suhteellisiin osuuksiin, parannuskertoimeen ja sitomiseen kuluvaan hydroksidin määrään. Eri komponenttien absorptiota vertailemalla selvitetiin, miten reaktionopeuskerroin, termodynaamiset tasapainovakiot, diffuusio-kerroin ja reaktion stoikiometrinen kerroin vaikuttavat nestepuolen aineensiirtoon. Lisäksi laskentoja apuna käyttäen tehtiin teoreettinen tarkastelu, jonka perusteella määritettiin parannuskertoimille korrelaatiot erilaisissa pesutilanteissa.

3.1.4 Monikomponenttisynteesin aineen- ja lämmönsiirron malli

Laskennan tuloksena saadaan monia prosessiarvoja, joista käyttäjä voi tulostaa haluamansa. Oletusarvona aineensiirron laskennasta saadaan komponenttien erotusasteet sekä poistuvan pesunesteen tasapainokoostumus, pH, tiheys ja poistovirtauksen määrä liuoskierron välein. Haluttaessa voidaan tulostaa muitakin tietoja, kuten esimerkiksi erilaisia jakaumia tätekappalekerroksen korkeuden funktiona. Kuvassa 6 on esimerkkinä vetyfluoridin erotusasteen muuttuminen tätekappalekerroksen korkeuden funktiona.

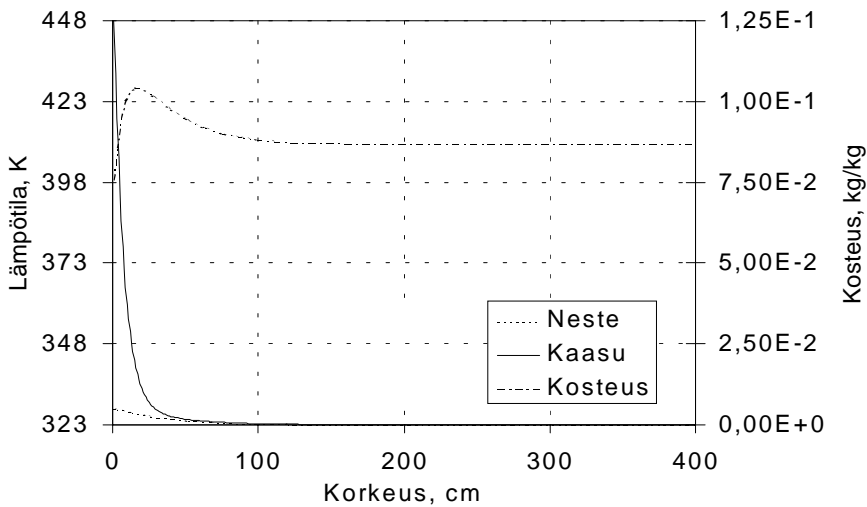


Kuva 6. Vetyfluoridin erotusasteen jakauma.

Lämmönsiirron laskennasta saadaan oletusarvona savukaasun ja pesunesteen lämpötilat, höyrystyvä massavirta ja pesunesteen entalpian kasvu liuoskierron aikana. Lisäksi voidaan tulostaa erilaisia jakaumia tätekappalekerroksen korkeuden funktiona. Kuvassa 7 esitetään esimerkkinä lämpötilojen ja kosteuden muuttuminen.

Eri komponenttien kemiallista absorptiota kuvaavien laskentojen tuloksia on esitetty lisensiaatintutkimuksessa (Keikko 1997). Tarkastelemalla erotusasteen, mooliosuuden ja absorpoituvan moolivirran muuttumista tätekappalekerroksen korkeuden funktiona voitiin selvittää millaisissa oloissa siirtoprosessit tapahtuvat tätekappalekerroksessa. Tarkastelujen perusteella arvioitiin parannuskertoimen korrelaatioiden käyppyttä erilaisissa pesutilanteissa.

Lisäksi selvitettiin eri komponenttien absorptiota rajoittavat mekanismit, kuluvan hydroksidin suhde sitoutuvaan kaasumäärään sekä muodostuvat lopputuotteet. Konsentroitumisen vaikutusta voidaan arvioida kierrättämällä samaa pesunestettä useita liuoskiertoja.



Kuva 7. Lämpötilojen ja kosteuden jakaumat..

3.2 Pesuritekniiikan soveltaminen renkaanpolttolaitokseen

Kirjallisuuskatsauksen ja tarveselvityksen perusteella todettiin olevan mahdollista kehittää suhteellisen yksinkertainen pesuri, jolla päästöjä voitaisiin vähentää merkittävästi kumin poltossa pienessä mitassa. Jatkorahoitus, jolla olisi voitu toteuttaa varsinainen kehitystyö, ei kuitenkaan järjestynyt.

3.3 Turbulenssin ja hiukkasen välinen vuorovaikutus

Tehtävä osoittautui ennakoitua vaikeammaksi. Ratkaisussa esiintyi konvergenssiongelmiä, jotka ilmeisesti olivat luonteeltaan epälineaarisen järjestelmän kaoottista käyttäytymistä ja alkuarvoherkkyyttä. Lisäksi jouduttiin tekemään huomattavia yksinkertaistuksia:

- Hiukkasten vaikutus turbulenssiin jätettiin huomiotta.
- Kertymistä pinnoille ei voitu tarkasti mallintaa johtuen ilmiön mutkikkaisuudesta ja mallien puutteellisuudesta
- Vain hitausvoimat voitiin ottaa huomioon partikkeliin vaikuttavista voimista.
- Ongelmien ratkaisu jäi osittain kesken, koska asianomainen tutkija lähti Kanadaan.

4. Raportointi

Härkönen, M., Aittomäki, A. 1994. Savukaasupesurin mallintaminen. Raportti. Tampere: TTKK.

Keikko, K. 1994. Savukaasupesurin tasapainolaskenta. Diplomityö. Tampere: TTKK.

Saarinen, J. 1996. Savukaasupesurin mitoitusohjelma. Diplomityö. Tampere: TTKK.

Keikko, K. 1997. Savukaasupesurin aineen- ja lämmönsiirron mallintaminen. Lisensiaatintutkimus. Tampere: TTKK.

Bai, L. 1997. Report about calculation of particle transport in turbulence. Raportti. Tampere: TTKK, Energia- ja prosessiteknikka.

Keikko, K. 1998. Modelling of mass and heat transfer in packed column. Doctoral thesis. Tampere: TTKK.

5. Jatkotutkimustarve

Täytekappalepesurin aineen- ja lämmönsiirron mallin luotettavuuden lisäämiseksi olisi tehtävä kokeellinen verifiointi. Käytännön kannalta tärkeintä olisi mitata kaasupuolen aineensiirtokerroin ja lämmönsiirtokerroin, jolloin laskennan tulokset olisivat luotettavia komponenteille, joiden sitoutumista rajoittaa ainoastaan kaasupuolen aineensiirto. Mittausprojektin toteuttaminen vaatii paljon aikaa, rahaa ja asiantuntemusta, sekä hyvää yhteistyötä teollisuuden kanssa. Jatko-suunnitelmia mietittäessä voisikin selvittää, olisiko mahdollista toteuttaa suu-rempi mittausprojekti, jonka tuloksia voitaisiin hyödyntää verifioitaessa useita eri pesurimalleja, joita on kehitetty SIHTI 2 -projekteina.

325T Pienhiukkasten keräytyminen ja mittaaminen pesurissa

Mukana olevat organisaatiot

Tampereen teknillinen korkeakoulu, Valtion teknillinen tutkimuskeskus

Yhteystiedot

Tampereen teknillinen korkeakoulu, fysiikan laitos
PL 692, 33101 Tampere
puh.(03) 365 2111, faksi (03) 365 2600

Vastuunalainen johtaja/tutkijat

Vastuunalainen johtaja: Jorma Keskinen, TTKK
Tutkijat: Ari Laitinen, Kati Vaaraslahti, Jukka Hautanen, TTKK

Projektin kesto

1.1.1996 - 31.5.1998

Projektin kustannukset ja rahoitus

Kokonaiskustannukset: 649 000 mk
Rahoitus: Tekes 542 000 mk.

Projektin kuvaus

Hankkeessa kehitetään malli sähköisten voimien vaikutuksesta hiukkasten keräytymiseen pesurissa. Mallien testaamista varten rakennetaan savukaasupesurin laboratorioversio.

Summary

Wet scrubbers play an important role in modern flue gas cleaning. Most of the scrubbers are intended for removing gaseous components from the flue gas but they also have the ability to remove particles. The particle removal efficiency of a conventional scrubber, however, does not match the increasing environmental demands to decrease small particle pollution. One way to enhance small particle removal in scrubbers is to use electrical forces to aid the separation process.

In our project “Theoretical analysis and measurement of fine particle removal of wet scrubbers” we tested models for different types of electrostatic phenomena in a wet scrubber. These phenomena include space charge precipitation of unipolarly charged particles and electrical forces between charged particles and charged liquid droplets. Other forces, like image charge effect between charged particles and neutral droplets are not included as their overall efficiency is small. To test these models we built a laboratory-scale wet scrubber in which different parameter governing the particle removal processes can be controlled.

We found that our model predicts quite well the space charge precipitation efficiency (see Figure 3; Mitattu = measured removal efficiency, Laskennallinen = Theoretical efficiency). The general removal efficiency for space charge precipitation is illustrated in Figure 2). It is clear that space charge precipitation is useful only up to 30 - 40% removal efficiency. Higher efficiencies would require too long resident times.

The efficiency of space charge precipitation can be increased if scrubbing liquid droplets are charged. In our measurements we found that the spraying process of scrubbing liquid in fact produces droplet that have considerable charge states.

The collection efficiency of particles on droplets can be increased if the droplets are charged oppositely to the particles. However, we did not detect this effect in our measurements. Possible explanation to this is that the droplet density inside the scrubber decreases rapidly away from the sprayers. This leads to overestimation of the removal efficiency (see Figure 5) as the model approximates the droplet density to be continuous inside the scrubber.

1. Taustaa

Nykyisen teollisen savukaasujen puhdistustekniikan perusvälineitä ovat savukaasupesurit. Savukaasupesureita käytetään mm soodakattiloiden, hajukaasukattiloiden ja dieselmoottorien poltтокаasujen puhdistamiseen. Savukaasupesureita on useita rakenteellisesti toisistaan merkittävästi eroavia tyyppisiä. Yhteisenä piirteenä niille on kuitenkin savukaasun ja pesunesteen välinen vuorovaikutus, jolla pyritään poistamaan haitallisia kaasumaisia komponentteja ja hiukkasia. Erityisesti kaasumaisia komponentteja poistamaan suunniteltujen savukaasupesureiden etuina ovat pienet painehäviöt, suhteellisen yksinkertainen rakenne ja kyky käsitellä myös hyvin aggressiivisiä kaasuja. Niiden ongelmana on kuitenkin heikko erotusaste pienhiukkasille. Ympäristön puhtausvaatimusten kasvaessa hiukkaspäästöjen raja-arvot käyvät tiukemmiksi ja myös pienhiukkasiin joudutaan kiinnittämään erityistä huomiota. Pienhiukkasten merkitys on niiden massaosuutta tärkeämpi. Tämä johtuu siitä, että pienten hiukkasten kokonaispinta-ala on suuri, jolloin niihin rikastuu haitallisia yhdisteitä. Pienet hiukkaset kulkeutuvat ilmapirtojen mukana kauas, ja hengitettäessä niillä on suuri todennäköisyys jäädä keuhkoihin. Erityistapauksena dieselmoottoreiden hiukkaspäästöistä suurin osa muodostuu pienhiukkasista, joten pelkkään massapitoisuuden pienentämiseenkin tähtäävät toimet johtavat automaattisesti pienhiukkaserotuksen lisäämiseen.

Yleisesti voidaan sanoa, että savukaasupesureiden keräystehokkuus on hyvä suurille hiukkasille, mutta heikko alle muutaman mikronin hiukkasille. Pesureiden pienhiukkasläpäisyä voidaan pienentää joko parantamalla pienten hiukkasten keräytymistä tai kasvattamalla pieniä hiukkasia suuremmiksi. Pienten hiukkasten keräytymistä voidaan parantaa lähinnä sähköisten voimien avulla. Myös Suomessa on yrityshankkeita erotusasteen parantamiseksi sähköisin menetelmin.

2. Mallinnus

Pesurien hiukkaserotusta on tutkittu ja mallinnettu, mutta vähemmän kuin esimerkiksi sähkösuodattimen toimintaa. Mallit eivät yleensä ota huomioon mahdollisia sähköisiä voimia eivätkä hiukkasen kasvamista kondensaation vaikutuksesta. Pesureiden toiminnan mallintaminen on monimutkaista useiden samanai-kaisten ilmiöiden ja faasitransitioiden takia.

Hiukkasten erotus savukaasupesureissa perustuu pääasiassa hiukkasten ja pesunestepisaroiden välisiin törmäyksiin sekä osittain hiukkasten depositioon pesurin seinämille. Pesurin hiukkaserotukseen vaikuttavat tekijät voidaan tarkemmin luokitella seuraavasti:

1. Gravitaatiolaskeutuminen

- Maan vetovoiman aiheuttamaa hiukkasten liikettä
- Hiukkasten depositiota pesurin pohjalle tai savukaasukanaviin
- Vaikuttaa vain suuriin hiukkasiin

2. Keskipakoerottuminen

- Hiukkasten inertian aiheuttamaa keräytymistä pesurin rakenteisiin
- Viittaa lähinnä suuriin muutoksiin kaasuvirran suunnassa, esimerkiksi savukaasukanavan mutkissa
- Vaikuttaa noin 5 μm hiukkaskokoon asti

3. Törmäyserottuminen

- Hiukkasten inertian aiheuttamaa keräytymistä pesunestepisaroihin ja pakkausmateriaaliin
- Viittaa kokonaisvirtaukseen nähden pienen mittakaavan häiriöihin kaasun liikkeessä
- Toimii parhaimmillaan muutaman sadan nanometrin kokoluokkaan asti

4. Sieppauserottuminen

- Hiukkasten ja pisaroiden välisien törmäysten aiheuttamaa keräytymistä
- Erotuksena edelliseen, savukaasuhiukkanen seuraa kaasuvirtauksen mukana, mutta joutuu niin lähelle pesunestepisaraa tai pakkausmateriaalin pintaa, että törmäys tapahtuu
- Toimii parhaimmillaan muutaman sadan nanometrin kokoluokkaan asti

5. Diffuusio

- Savukaasun hiukkasten lämpöliikkeen aiheuttamista törmäyksistä seuraavaa erottumista
- Vaikutus lähinnä alle 0.1 μm hiukkasiin

6. Termoforeesi

- Lämpötilagradientin aiheuttamaa hitusten liikettä kohti kylmempää lämpötilaa

7. Diffuusioforeesi

- Pitoisuusgradientin, pesureissa erityisesti vesihöyry, aiheuttama "työntävä" voima
- Pesureissa, joissa kondensoituu vesihöyryä pesunestepisaroiden pinnalle, voi diffuusioforeesin aiheuttama hiukkasen keräytyminen olla merkittävä.

8. Sähköiset voimat

- Tilavarauksen aiheuttama varautuneiden hiukkasten deposition savukaasukanavissa ja pesurin seinämällä
- Pesunestepisaroiden ja varattujen hiukkasten välisen voiman aiheuttama hiukkasten depositio pisaroiden pinnalle
- Hiukkasten ja varattujen pesunestepisaroiden välisen voiman aiheuttama hiukkasten depositio pisaroiden pinnalle
- Varattujen hiukkasten depositio täytekappalekerroksen neutraalin täytemateriaalin pinnalle

9. Hiukkasten kasvu

- Vesihöyryn tiivistyminen hiukkasten pinnalle kasvattaa niiden kokoa helpottaen törmäyksiin perustuvaa erottumista
- Hiukkasten välinen agglomeraatio kasvattaa niiden kokoa ja samalla vähentää hiukkasten kokonaismäärää helpottaen törmäyksiin perustuvaa erottumista

Voimakkaimmin vaikuttavina tekijöinä tavanomaisten savukaasupesurin tapauksessa ovat törmäys- ja sieppausmekanismit. Niin sanotut Flux force / condensation (F/C) -pesurit hyödyntävät hiukkasten koon kasvattamista ja sähköisesti tehostetut pesurit taas sähköisiä erotusvoimia.

Sähköisten voimien mallinnuksessa keskitytään hiukkasten vuorovaikutukseen pesunestepisaroiden sekä pesurin seinämien kanssa. Hiukkasten ja täytekappalekerroksen välisen vuorovaikutuksen luotettava mallintaminen on hyvin vaikeaa, eikä siihen tässä tutkimuksessa ole pyritty. Mallinnettavat voimat ovat seuraavat:

1. Coulombiset voimat pisaroiden ja hiukkasten välillä
2. Peilivaraus-voimat pisaroiden ja hiukkasten välillä
3. Peilivaraus-voimat seinämien ja hiukkasten välillä
4. Tilavaraus

Hiukkasia pesunestepisaroiden pinnalle ajavien voimien (1 ja 2) tapauksessa lähestymistavaksi valittiin efektiivisen suodatuspinta-alan laskenta, jolloin kyseiset voimat voidaan helposti liittää perinteisiin pesurien hiukkaserotusta kuvaaviin malleihin, kuten VTT:n tässä samassa projektikokonaisuudessa kehittämään. Hiukkasia pesurin seinämille ajavat voimat (3 ja 4) voidaan helpoiten mallintaa erillisinä. Kokonaisvaikutus saadaan näiden kahden tulona. Toistaiseksi peilivarausvoimat on jätetty mallin ulkopuolelle, koska niiden vaikutus kokonaiserotusasteeseen jää mallin kannalta vähäiseksi. Niiden huomioonottamiseen pyritään kuitenkin jatkoprojektien yhteydessä.

Coulombisen vetovoiman aiheuttama keräytyminen saadaan määritettyä yhdistämällä sähköinen vetovoimalaki Deuschin yhtälöön

$$dp = 1 - e^{-\left[\frac{3 \cdot L \cdot T \cdot w \cdot dh}{2 \cdot M \cdot d_d \cdot v}\right]} \quad (1)$$

$$T = -\frac{4 \cdot q_p \cdot q_d \cdot n_d \cdot C_c}{3 \cdot \epsilon_0 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d_i \cdot w} \quad (2)$$

joissa d_p on suodatustehokkuus

L	pesunesteen tilavuusvirtaus
T	pisaroiden keräysvaikutusala
w	pisaroiden ja hiukkasten välinen nopeus
dh	laskentaväli
M	kaasun tilavuusvirtaus
d_d	keskimääräinen pisarakoko
v	kaasun virtausnopeus
q_p	hiukkasten varaus
q_d	pisaroiden varaus
n_d	pisaroiden lukumäärä
C_c	Cunninghamin liukukorjauskerroin
ϵ_0	tyhjän permittiivisyys
η	ilman viskositeetti
d_i	hiukkaskoko

Tilavarausilmiön aiheuttama hiukkasten suodattuminen saadaan laskettua yhdistämällä varattujen hiukkasten aiheuttaman sähkökentän yhtälö Deuschin yhtälöön.

$$dp = 1 - e^{-\left[\frac{q \cdot e \cdot \rho \cdot R^2 \cdot C_C \cdot dh}{3 \cdot \epsilon_0 \cdot \eta \cdot d_i \cdot M} \right]} \quad (3)$$

jossa dp on suodatustehokkuus

q	hiukkasten varaus
e	alkeisvaraus
ρ	tilavaraustiheys (Cm^{-3})
R	Suodattimen säde
C_C	Cunninghamin liukukorjauskerroin
dh	laskentaväli
ϵ_0	tyhjän permittiivisyys
η	ilman viskositeetti
d_i	hiukkaskoko
M	virtaus

3. Kokeellinen tutkimus

Pesurin toimintaa tutkitaan yleensä tekemällä mittauksia täyden mittakaavan voimalaitospesureilla. Kokeita on mahdollista tehdä myös laboratoriomittakaavan laitteilla, mutta yleensä ajatellaan, että pienellä pesurilla saatuja tuloksia on vaikea skaalata isolle pesurille. Ongelmana pidetään virtauksen erilaisuutta pienessä ja isossa mittakaavassa.

Kun tutkitaan sähköisiä keräysmekanismeja, pitäisi mitata ainakin seuraavia asioita:

- varautuneiden hiukkasten depositio (tilavarausilmiö)
- vesipisaroiden “luontainen” varaus, joka syntyy ruiskutuksessa (mm. pesuliuksen vaikutus)
 - hiukkasen ja vesipisaran törmäystehokkuus eri tilanteissa
 - neutraalit/varatut hiukkaset
 - neutraalit/varatut vesipisarat

Edellä kuvailtujen kokeiden tekeminen täyden mitan pesureilla olisi käytännössä vaikeaa ja kallista. Vaikka kokeita voisi tehdäkin, eri ilmiöiden erottaminen toisistaan olisi hankalaa. Tämän vuoksi sähköisten keräysmekanismien perusilmiöitä joudutaan tutkimaan ensisijaisesti laboratoriomittakaavan laitteella.

TTKK:n fysiikan laitoksella on 1996 rakennettu laitteisto, jolla tilavarausilmiön aiheuttamaa hiukkasdepositiota voidaan tutkia kokeellisesti muiden ilmiöiden häiritsemättä. Laite koostuu varaajasta ja tilavarauskammista. Vuonna 1997 rakennettiin uusi, suuremman mitan laitteisto, jolla voidaan mallintaa todellista pesuri. Laitteisto koostuu varaajasta ja pesurista. Sillä avulla on mahdollista tutkia monipuolisesti tilavarausilmiön vaikutusta hiukkasten suodattumiseen:

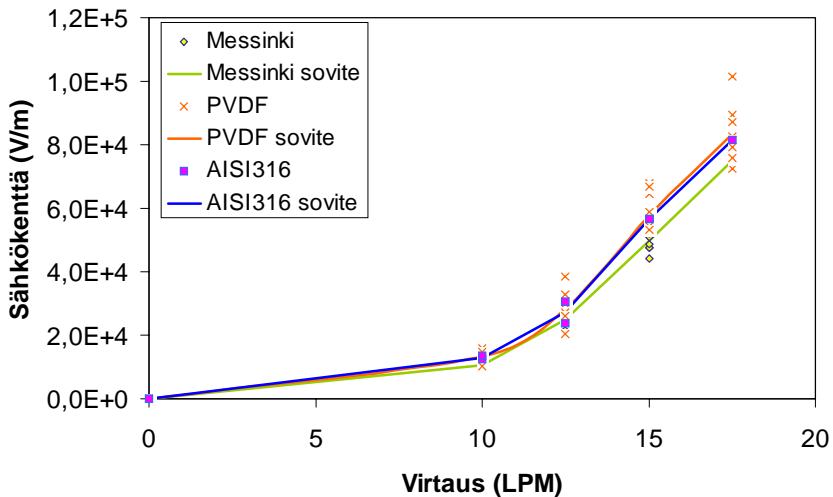
- erotusaste vs. hiukkaskoko
- pitoisuuden vaikutus
- hiukkaskokojakauman vaikutus
- varauksen vaikutus
- viipymääjan vaikutus
- pisaroiden vaikutus erotusasteeseen
- pisaroiden varauksen vaikutus
- eri pesunesteiden vaikutus
- laitteiston koon vaikutus tilavarausilmiöön.

Pesunesteen sumutuksessa syntyvän pisaroiden varautumisen tutkimiseen on rakennettu erillinen laitteisto. Laitteistossa käyttää sähköisesti eristettyä kammiota, johon sumutuksessa syntyneet pisarat ohjataan. Pisaroiden mukanaan tuoma kokonaisvaraus mitataan maadoittamalla kammion sisäpuoli herkän virtamittarin kautta. Laitteistolla voidaan tutkia pisaroiden varautumiseen vaikuttavia tekijöitä:

- suutinmateriaali
- pesuneste
- virtausnopeus
- ulkoinen induktio

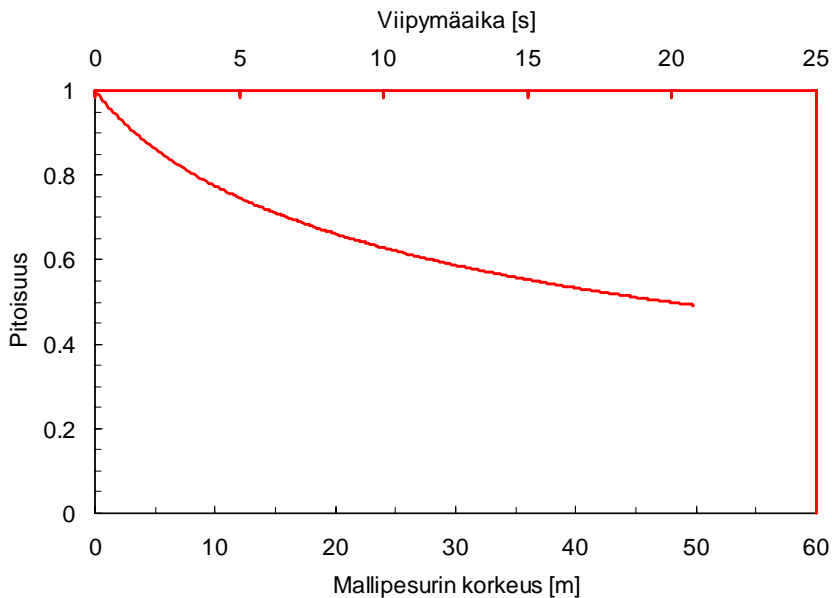
4. Tulokset

Pisaroiden varautumismittauksissa on todettu, että pisarat voivat sumutuksen yhteydessä saada huomattavia varausarvoja. Sumutettavan nesteen virtausnopeuden todettiin vaikuttavan voimakkaasti varautumisen suuruuteen, kun taas suuttimen materiaalin merkitys jäi vähäiseksi. Varautumistehokkuuden havaittiin myös olevan hyvin herkkä ulkoiselle sähkökentälle. Kuvassa 1 on pisaroiden varauksen synnyttämän sähkökentän suuruus tutkimuksessa käytetyssä laboratoriomitan pesurissa, kun savukaasuvirtaus on 100 l/s.



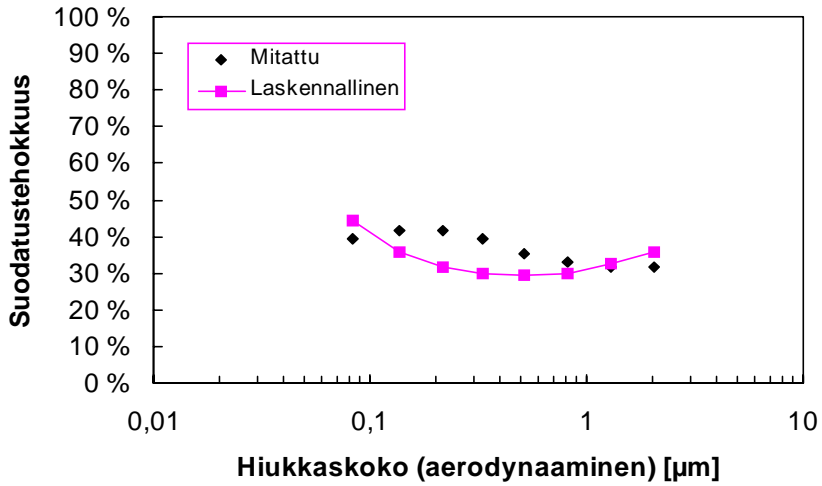
Kuva 1. Pisaroiden sumutuksessa saaman varauksen aiheuttama sähkökenttä pesurin sisällä eri pesunestevirtauksilla.

Tilavarauksen aiheuttamaa suodattumista on tutkittu sekä tilavaraussuodattimessa että laboratoriopesurissa. Tilavaraussuodattimisen teorian on todettu antavan varsin hyvin yhteneviä tuloksia mittausten kanssa. Kuvissa 2 ja 3 esitetään tilavarautumisen tehokkuus yleisessä tapauksessa (kuva 2) sekä vertailu laskennallisen ja tilavaraussuodattimella mitatun tuloksen välillä (kuva 3). Kuten kuvasta 2 havaitaan varattujen savukaasuhiukkasten aiheuttama tilavarausero ei riitä suuren erotusasteen saavuttamiseen. Suuremman erotusasteen saavuttamiseksi tarvittaisiin useimpien käytännön sovellutusten kannalta liian pitkä viipymäaika. Toinen vaihtoehto on käyttää varattuja pisaroita, jolloin suodattimistehokkuus putoaa hitaammin.

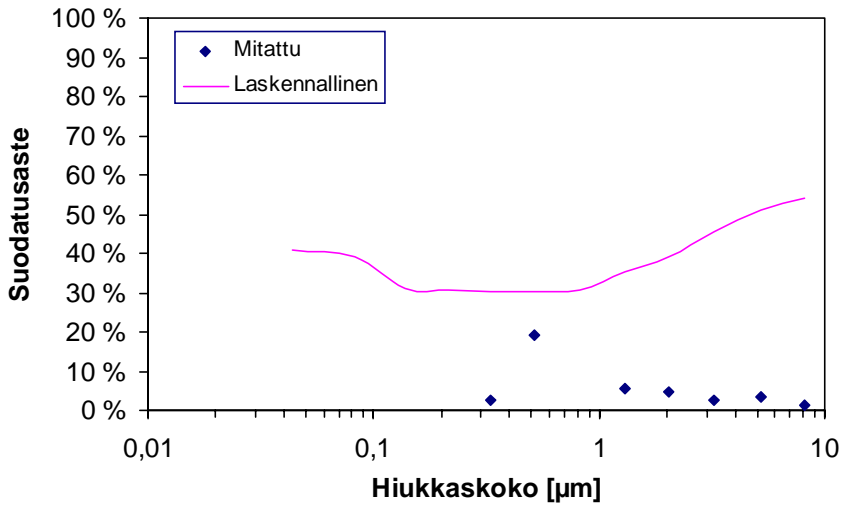


Kuva 2. Tilavaraussuodatuksen erotusaste viipymäajan funktiona soodakattilan jälkeen asennetussa pesurissa kun pesunestepisarat on oletettu varauksettomiksi. Kuvassa on myös laskettu keskimääräisellä savukaasuvirtauksella vaadittava pesurin korkeus, jos pesurin halkaisija on 7 m.

Pisaroiden ja hiukkasten välisten sähköisten voimien aiheuttamaa coulombista erottumista on tutkittu valitsemalla pesurin olosuhteet niin, että tilavaraussuodattamisen tehokkuus olisi mahdollisimman pieni. Tämä on saatu aikaan käyttämällä lyhyttä viipymäaika ja suhteellisen pientä hiukkaspitoisuutta. Tällöin sekä teorian että mittausten perusteella tilavaraussuodatuksen vaikutus on muutaman prosentin luokkaa. Kuvassa 4 esitetään sekä teoreettisen mallin antama tulos että mitattu tulos.



Kuva 3. Tilavaraussuodatuksen suodatustehokkuus hiukkaskoon funktiona. Laboratoriolaitteistolle mitattu ja laskettu tehokkuus. Viipymäaika 14 s, hiukkasmateriaalina soodakattilan lentotuhka



Kuva 4. Coulombisen suodatuksen tehokkuus hiukkaskoon funktiona. Laboratoriolaitteistolle mitattu ja laskettu tehokkuus. Hiukkasmateriaalina laktoosipulveri.

Kuten kuvasta 4 nähdään, laskennallinen malli antaa selvästi korkeamman erotusasteen kuin mittauksissa on saavutettu. Syynä tähän on todennäköisesti pisaroiden epätasainen jakautuminen pesurin sisällä niin, että pisaratiheys suuttimien lähellä on huomattavasti korkeampi kuin muualla pesurissa. Mallia voidaan parantaa määrittämällä ensin pisaratiheysprofiili pesurin sisällä ja laskemalla erotusaste sen avulla.

Pesurilla on myös tehty mittauksia VTT:n hiukkasten ja pisaroiden välisten törmäysten aiheuttamaa erotusastetta kuvaavan mallin verifioimiseksi. Näiden mittausten tuloksista raportoidaan erikseen VTT:n SIHTI II -projektin yhteydessä.

5. Yhteenveto

Projektin yhteydessä on kehitetty ja testattu savukaasuhiukkasten sähköisiä erotusmekanismeja kuvaavia teorioita sekä rakennettu koelaitteistoja teorioiden testaukseen. Tilavaraussuodatuksen osalta teorian ja käytännön kokeet antavat yhteneviä tuloksia. Coulombisten voimien osalta teoria yliarvioi erotusastetta. Lisää tutkimuksia tarvitaan pisarajakauman selvittämiseksi pesurin sisällä, jotta varattujen pisaroiden synnyttämä sähkökenttä voidaan ottaa malleissa paremmin huomioon. Tutkimuksessa on myös mitattu pisaroiden sumutuksen yhteydessä saamaa varausta ja todettu sen olevan sähköisten erotusmekanismien kannalta merkittävää suuruusluokkaa.

326T Optimising the flue gas scrubber for the removal of ultrafine particles (Savukaasupesurin optimointi pienhiukkasten erottamiseksi)

Mukana olevat organisaatiot

Valtion teknillinen tutkimuskeskus

Yhteystiedot

VTT Energia, Aerosoliteknikka
PL 1401, 02044 VTT, Espoo
Puh. (09)4561, faksi (09) 456 7021

Vastuunalainen johtaja

Dosentti Jorma Jokiniemi

Projektin kesto

1.1.1996 - 31.12.1998

Projektin kustannukset ja rahoitus

Kokonaiskustannukset: 750 000 mk
Rahoitus: Tekes 450 000 mk

Projektin kuvaus

Alle mikrometrin kokoisten hiukkasten vapautuminen ilmakehään on ongelma monissa teollisuuden prosesseissa. Viimeaikaisissa tutkimuksissa onkin havaittu, että ilmakehän pienhiukkasten määrä korreloi kuolleisuuden kanssa. Savukaasuperurit ovat laitteita, joilla on periaatteessa mahdollisuus poistaa sekä savukaasun haitalliset kaasumaiset yhdisteet että pienhiukkaset Yleensä pesureiden toimintaa ei ole kuitenkaan optimoitu hiukkaserotusta silmälläpitäen.

Projektin alkuvaiheessa tehtiin kirjallisuusselvitys eri pesurityyppien kyvystä poistaa pienhiukkasia sekä mitkä fysikaaliset ilmiöt ovat merkittäviä ko. prosesseissa (ja miten niitä mallinnetaan). Eri pesurityypeistä lähinnä venturipesuri poistaa pienhiukkasia tehokkaasti, ”tornityyppinen” pesuri on kaikkein huonoiten pienhiukkasia poistava pesurityyppi. Tornityyppisessä pesurissa savukaasu virtaa alhaalta ylöspäin vasten tippuvia pesuripisaroita. Pienhiukkasten huonon erotusasteen syynä on se, että käytännössä inertiaattomat hiukkaset seuraavat tarkasti kaasun virtaviivoja sen virratessa putoavien pesunestepisaroiden ympäri. Tuloksena on, että alle noin 1 μm :n kokoiset hiukkaset eivät keräydy pisaroihin pesurissa. Vaadittava koko lähes täydelliseen keräytymiseen olisi yli 2 - 3 μm . Kirjallisuusselvityksen yhteydessä selvitettiin myös, minkälaisia malleja on aikaisemmin käytetty pisaroiden ja hiukkasten välisille törmäystehokkuuksille.

Pesurin toimintaa voidaan tehostaa kasvattamalla hiukkaset riittävän suuriksi (että ne impaktoituvat pesunestepisaroiden pinnoille), tiivistämällä hiukkasten pinnoille höyryä. Projektin yhteydessä on tutkittu siis myös hiukkasten kondensaatiokasvun teoriaa. Kondensaatiokasvu saadaan aikaan laskemalla savukaasun lämpötilaa kylmien pintojen ja pesunestepisaroiden avulla. Tällöin suuri osa höyrystä tiivistyy myös niihin (eli menee hukkaan). Alustavien, tasapainomallin avulla tehtyjen, kondensaatiolaskelmien tulokseksi saatiinkin, että hiukkasten kasvattamiseksi höyryä tarvitaan huomattavat määrät varsinkin silloin, kun hiukkaspitoisuus on suuri. Lisäksi höyryn tiivistymisen aikaan saamaa kasvua haittaa se, että tiivistymisen kinetiikka ei ole aina riittävän nopeaa, jotta kaikki käytettävissä oleva kylläinen höyry tiivistyisi. Toisaalta höyryn tiivistyminen pesunestepisaroihin ja rakenteisiin saa aikaan hiukkasten erotuskykyä lisäävän diffuusioforeesi-ilmiön. Tällöin pintoja kohti liikkuvat höyrymolekyylit ”raahaavat” hiukkasia mukanaan. Toinen mahdollisuus pesurin toiminnan tehostamiseksi on sähköstaattisten voimien hyväksikäyttö. Varattu hiukkaspilvi

laajetessaan (tilavaraus) deponoituu pesurin seinille, millä tavoin osa hiukkaspitoisuudesta saadaan poistettua. Lisäksi hiukkasten/pesunestepisaroiden varautuminen voi lisätä pisaroiden ja hiukkasten välisiä törmäystehokkuuksia, parantaen myös tällä tavoin hiukkasten erotusastetta. Sähköisten voimien vaikutusta on tutkittu erityisesti TTKK:n pesuriprojektissa.

Yksi tärkeä projektin osa oli laatia (ja testata) tietokoneohjelma TOWER-SCRUB, jolla tornityyppisen pesurin hiukkaserotuskykyä voidaan simuloida. Tavoitteena oli selkeärakenteinen, hyvin kommentoitu tietokoneohjelma, jossa on mallinnettu kaikki tärkeimmät hiukkaserotukseen vaikuttavat fysikaaliset ilmiöt, eli

- pisaroiden ja hiukkasten törmäykset; pienentävät hiukkaspitoisuutta
- hiukkasten keskinäiset törmäykset (= agglomeraatio); pienentävät hiukkaspitoisuutta ja kasvattavat hiukkasten keskimääräistä kokoa
- höyryn tiivistyminen hiukkasten pinnoille, kasvattaa hiukkasten kokoa
- höyryn tiivistyminen pesunestepisaroihin ja rakenteisiin; vähentää höyryn määrää kaasussa, höyryä ”menee hukkaan”
- hiukkasten deposition seinille; pienentää hiukkaspitoisuutta, merkittävä lähinnä mikäli hiukkaset ovat varattuja (tilavaraus).

Erityisesti ohjelma laskee hiukkasten erotuksen pesurissa käyttäen kirjallisuusselvityksen perusteella valittuja hiukkasten ja pesunestepisaroiden välisiä törmäystehokkuuksia. Ohjelman toimintaa on testattu hiukkasten ja pisaroiden välisen törmäysten osalta TTKK:n laboratoriomitan pesurilla. Alustavien tulosten mukaan reilusti yli mikrometrin kokoisten hiukkasten erottuminen pesurissa saadaan hyvin kuvatuksi kirjallisuudesta löydettyjen mallien avulla. Toisaalta, kokeiden mukaan myös noin mikrometrin kokoisten hiukkasten pitoisuudessa tapahtuu selvä väheneminen, mitä malli ei ennusta.

Projektin loppukuukausien aikana on vielä tarkoitus laskea kehitetyllä tietokoneohjelmalla tapauksia, missä hiukkaset ovat varattuja. Tätä varten ollaan TTKK:n tilavarausmallia liittämässä TOWERSCRUB-ohjelmaan. Tuloksia verrataan TTKK:n mittauksiin.

1. Background

The release of submicron particles in the atmosphere is a problem in many industrial processes. In recent studies (Dockery et al. 1993) it was found that the amount of submicron particles in urban air correlates strongly with mortality. These kinds of result have raised an increasing interest in trying to understand the dynamics of this submicron mode and its effects on human health more thoroughly.

In high temperature combustion processes the submicron mode is usually formed by the release of fuel compounds in gaseous form, followed by nucleation and subsequent condensation and agglomeration (Flagan 1988). The particle growth by these mechanisms usually leads to a mode in the size range 0.1 - 1 μm , which unfortunately is also the range of weakest performance of most particle separation devices. If the separation efficiency is to be improved, the submicron mode has to be shifted out of the undesired range or the removal mechanisms have to be strengthened.

Flue gas scrubbers are used to remove both undesirable gases and particles from flue gases. Typically scrubbers are however not optimised for submicron particle removal, which is affected primarily by particle size, composition and morphology as well as scrubber fluid dynamics and temperature profiles. The droplet size of the washer fluid along with the droplet separators are also essential parameters. The principal mechanisms for particle removal in flue gas scrubbers are inertial impaction and Brownian diffusion (Calvert 1984). Brownian diffusion is important for very small particles only (aerodynamic diameter less than 0.1 μm). Inertial impaction dominates for particles larger than 1 μm . Both mechanisms are too weak for significant particle removal in scrubbers in the range in between, hence the collection efficiency has a clear minimum.

Burkholz (1989) groups scrubbers into 5 basic categories: scrubbing towers, jet scrubbers, swirl scrubbers, rotary scrubbers and venturi scrubbers. A thorough description of the different scrubber types can be also found in Schiffner and Hesketh (1986) and Cooper and Alley (1986). How these devices separate particles from flue gases can be characterised by their fractional collection curves. Figure 1 shows typical fractional collection curves for the above mentioned

scrubber types. It can be clearly seen that all scrubbers work well for particles of several micrometers in diameter. However, around one micrometer and less the performance becomes weak. In this study we will concentrate on one scrubber type, namely the scrubbing tower, and especially the case in which washing liquid is sprayed from above and the flue gas moves upward vertically. The scrubbing tower is very simple in design and works well for vapour removal but has the weakest performance of the different scrubber types, if particle removal is considered. Hence one part of this project is to study systematically the different ways proposed to improve the performance of the scrubbing tower, e. g., by growing the particles by condensation or by the assistance of electrostatic forces.

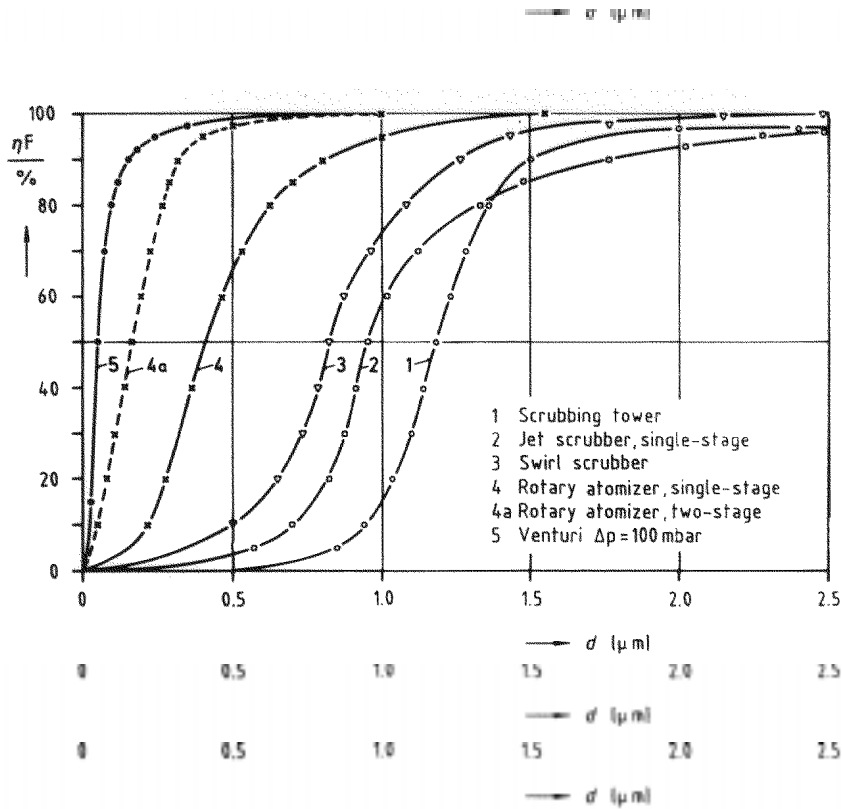


Figure 1. Fractional collection curves for different scrubber types (Burkholz 1989).

2. Scrubber theory

2.1 Aerosol dynamics in a scrubber

There are several aerosol dynamic processes, which affect the collection of aerosol particles in a scrubbing tower. First of all, the mechanism which causes the reduction in particle concentration is *coagulation*. The liquid scrubbing droplets fall with their terminal settling velocity and thus collide with aerosol particles travelling in the opposite direction along with the flue gas. This mechanism caused by gravity is more specifically called gravitational coagulation. In addition to drop/particle collisions, the aerosol particles can collide with each other, typically caused by their Brownian movement (Brownian coagulation). Each collision reduces the particle concentration and increases the average particle size, thus altering the particle size distribution.

When the flue gas cools in the decreasing temperature gradient of a scrubber, the vapours therein typically reach supersaturated conditions. This causes the vapours to condense. *Condensation* occurs onto the particles, walls as well as the scrubbing droplets. Condensation is the main mechanism (in addition to gravitational coagulation with the scrubbing droplets) which changes the aerosol particle size distribution in scrubbers. In addition, vapour condensation onto the scrubber walls and droplets causes the flue gas particles to migrate towards the walls and droplets, along with the vapour. This phenomenon is called *diffusion phoresis*.

The particle concentration can also decrease by particle *deposition* onto the walls. This is especially important when the particles are charged. Then they are drawn onto the walls by the so-called space charge effects (Laitinen et al. 1998). Electrical charging can also affect the droplet/particle and particle/particle collision rates dramatically.

2.2 Penetration of particles through a scrubber

Calvert (1984) derived an approximate analytical expression for the penetration P_t of aerosol particles through a scrubber tower:

$$P_t = \exp\left(-\frac{3\varepsilon(d,D)u_t(D)Q_L z}{2D(u_t(D)-u_g)Q_g}\right) \quad (1)$$

where ε is collision efficiency between droplet of diameter D and particle of diameter d

u_t terminal settling velocity of droplet

u_g gas velocity

z height of scrubbing section

Q_L volumetric liquid flow rate

Q_g volumetric gas flow rate

Some important assumptions are required to arrive at this simple equation. First of all, all flue gas particles are assumed to be of the same diameter d and all scrubber droplets of diameter D . Also it is assumed that all of the liquid flow rate is transformed into the droplets, which are evenly distributed over the flow cross-section, reach their terminal settling velocity at once and do not coalesce. These are very strong assumptions, since typically the droplets are injected into the gas stream through the spray nozzles with a high velocity. This means that it takes a while until the terminal settling velocity is reached and in addition, much of the scrubbing liquid is lost onto the walls. Calvert (1984) mentions that typically as little as 20 % of the liquid remain effective in suspension as droplets, depending on scrubber size.

An essential part of this expression is the collision efficiency function $\varepsilon(d,D)$. It takes into account the curvature of the streamlines around the falling droplets as well as the inertial impaction of the flue gas particles (see Figure 2). It is clearly obvious that the falling droplets do not sweep the whole geometrical cross section below them, the curvature of the streamlines causes the swept volume to be much smaller, especially if the particles are too small to have enough inertia. Flagan (1988) and Powers and Burson (1993) present approximate correlations for the calculation of the collision efficiencies. One such model from Powers and Burson (1993) is presented in Figure 3. It is based on solving the collision efficiencies for impaction, interception and diffusion separately and adding up.

Diffusion dominates below 0.1 μm , interception around 1 μm and impaction above approx. 2 μm . The picture clearly shows why particle removal by a tower-type scrubber is so difficult: in the problematic 0.1 - 1 μm range the particles are too large for diffusion and too small for impaction. Thus the area that the droplets sweep is less than 1/100 of the geometrical cross-section beneath them.

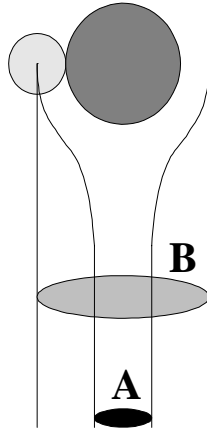


Figure 2. The collision efficiency ε is defined as the ratio of the effective collision cross section to the geometrical collision cross section: $\varepsilon = A/B$.

Since it seems that impaction is the only mechanism efficient enough for particle removal, Calvert has developed a simple but useful expression for the collision efficiency base on impaction only:

$$\varepsilon = \frac{St}{St + 0.35}; \quad St = \frac{C_c \rho d^2 v_t}{18\mu D} \quad (2)$$

where St is Stokes number of particles
 C_c slip correction factor
 ρ density of particles
 μ viscosity of gas.

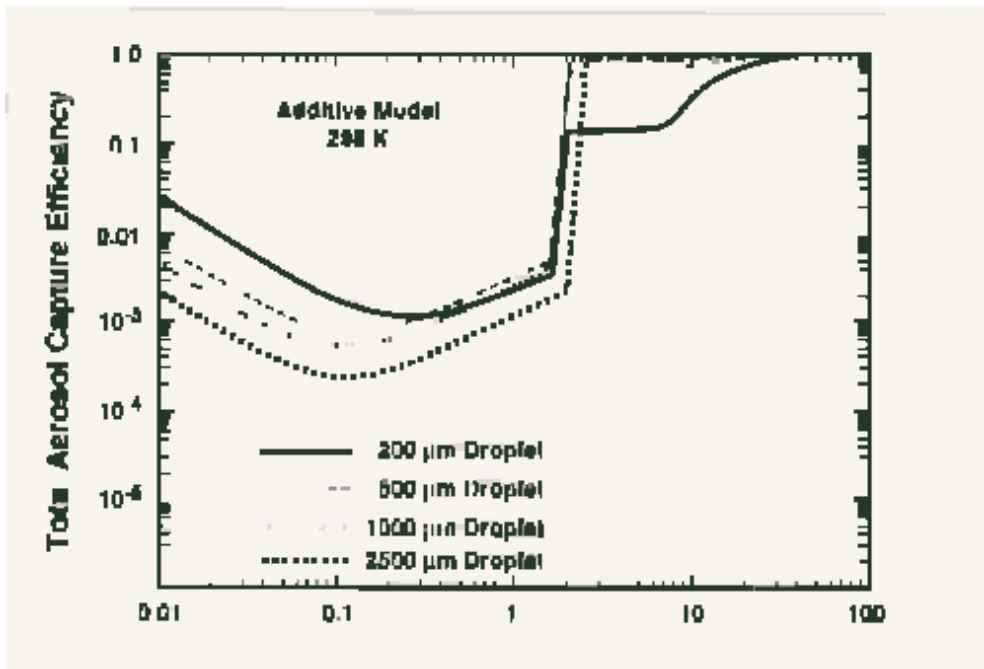


Figure 3. Collision efficiencies between scrubber droplets and flue gas particles of different sizes (Powers & Burson 1993).

The collision efficiency described by equation 2 is illustrated in Figure 4. The sizes of the particles are selected to be in the range (1 - 7 μm) where the change in collision efficiency is most dramatic. Indeed, particles of diameter 2 μm are collected with an efficiency an order of magnitude higher than 1 μm particles.

The determination of collision efficiencies between droplets and particles has been active among atmospheric physics, in which it is important to study the effect of raindrops on atmospheric aerosols. A review of this work can be found from e.g. Pruppacher and Klett (1997). From this work and the studies on containment sprays it can be concluded that particle sizes for which diffusion (very small particles) or impaction (large particles) clearly dominate, the collision efficiencies are well known. However, for the 'interesting range' from 0.1 μm to about a few micrometers there is some scatter in available models and experimental results.

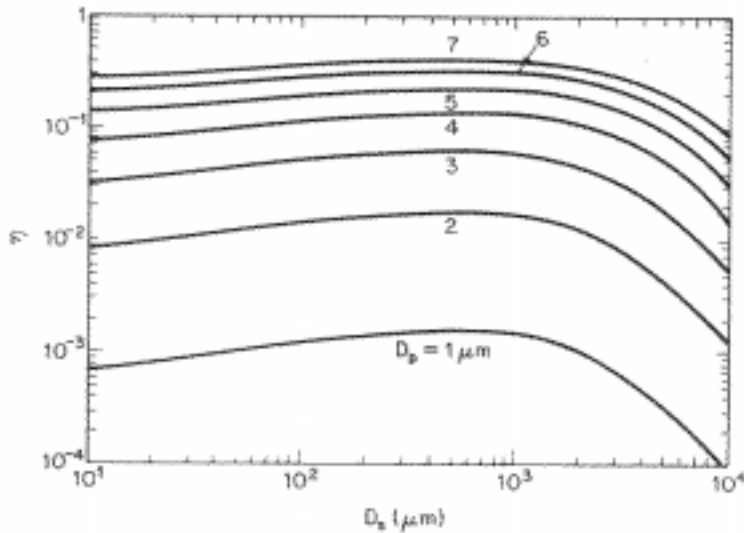


Figure 4. Collision efficiency of spherical particles of various sizes and scrubber droplets (equation 2, Flagan 1988).

3. Improving particle removal by condensation

Based on Figures 1, 3 and 4, an intuitively straightforward way to improve the collection efficiency is to increase the size of the particles to a range where the collection efficiency is higher. This might be obtained by condensation (of water vapour, for example). In the scrubber, when the hot and saturated flue gas comes in contact with cold water or surfaces, the saturation vapour pressure gets lower and the water vapour condenses onto the particles and the surfaces. While condensation occurs, there will be diffusion-phoretic (and thermophoretic because of the temperature gradients) deposition on the cold particles and surfaces. This particle growth by condensation together with diffusion phoresis and thermophoresis is usually referred to as flux force/condensation scrubbing.

The effect of condensation is illustrated by a simple equilibrium calculation, the results of which are shown in Figure 5. In this calculation we assume that an aerosol of monodisperse particles and saturated with vapour enters the scrubber. The initial temperature is assumed to be 150°C and at the end of scrubbing section at room temperature. The final particle size is calculated assuming that 25% of the vapour condenses evenly on the particles, varying the number of concentration and initial particle size. Even from this simple calculation it is obvious that particle concentration is a very important parameter in determining condensational growth. If the concentration is very high, there is not enough vapour for the particles to grow into the range where the scrubber performance is good enough. This was also experimentally shown by Johannesen et al. (1996). Their scrubber, however, consisted of a packing material (Raschig rings), but the overall performance compared with a spray scrubber is very similar. As seen in the previous chapter, the collision efficiencies between the droplets and particles depend strongly on particle size. Thus it is important to deal with condensational

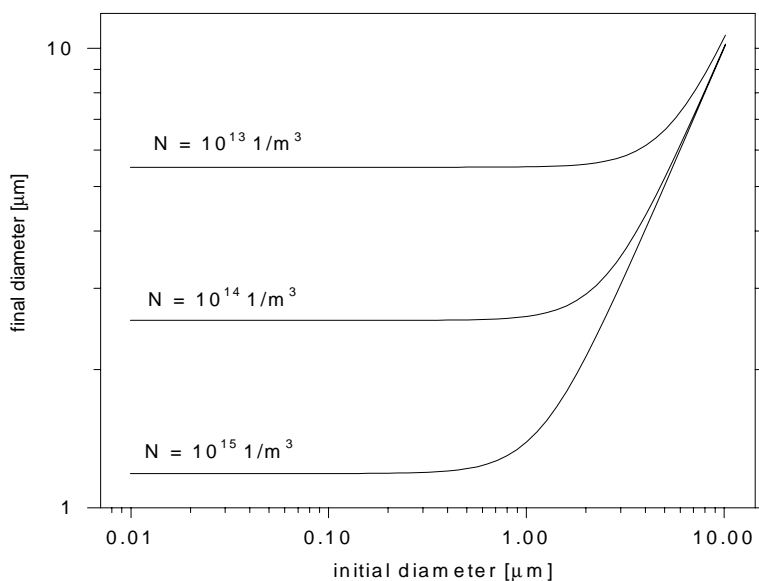


Figure 5. Condensational growth of particles using equilibrium assumption.

growth carefully (equilibrium calculations are not sufficient) when estimating particle penetration through scrubbers. Fortunately, the dynamics of condensation is very well understood and verified through a multitude of experimental data.

4. TOWERSCRUB - computer code

As was already discussed in chapter 2, the simple model by Calvert (equation 1) has many restricting assumptions. Thus a numerical model was constructed in which the penetration of a polydisperse distribution of aerosol particles is calculated in a scrubbing tower with a polydisperse distribution of scrubbing droplets. The user can input variable scrubber geometries and temperature profiles, but the primary aim of this code development was to model the experiments of Laitinen et al. (1998).

Instead of equation 1, we then solve numerically the following stationary integro-differential equation (in the absence of coagulation among the flue gas particles) for the particle size distribution $n(v,x)$:

$$\frac{\partial}{\partial x}(un) + \frac{\partial}{\partial v}(\dot{v}n) = -\frac{P}{A}u_{dep}n - \int_0^{\infty} \beta(v^*, v)n^d(v^*)n(v)dv^* \quad (3)$$

in which u is the flow velocity, P the wetted perimeter and A the cross-sectional area of the scrubber. The second term on the left hand side of the equation represents the change in the particle size distribution due to condensation, in which \dot{v} is the volumetric growth rate. The first term on the right hand side is the removal rate caused by particle deposition (u_{dep} = deposition velocity) on the walls, which in the experiments of Laitinen et al. (1998) is caused mainly by the space charge effect. Finally, the last term is the reduction in particle concentration due to collisions with the scrubber droplets, having a number distribution $n^d(v)$. The kernel $\beta(v^*, v)$ is the gravitation coagulation kernel:

$$\beta(v^*, v) = \left(\frac{3}{4}\right)^{2/3} \pi^{1/3} \left(v^{*\frac{1}{3}} + v^{\frac{1}{3}}\right)^2 u_T(v^*) \quad (4)$$

in which u_T is the terminal settling velocity of a droplet of volume v^* . In the absence of interparticle coagulation, equation 2 can be conveniently solved using a moving sectional technique (Gelbard 1990). This technique is adopted in the TOWERSCRUB code since it eliminates the numerical diffusion phenomenon present in conventional fixed grid methods (Jokiniemi et al.1994).

The modelling of gravitational coagulation in TOWERSCRUB was tested by calculations using constant conditions and monodisperse particle and droplet concentrations. The results were then compared with equation 1. It was found that the results were always identical. Comparisons with the scrubber experiments of Laitinen et al. (1998) are presented in the next chapter.

Condensational growth of the particles is modelled using the well known Mason equation (see Jokiniemi 1990) for \dot{v} , the volumetric growth rate. The code's predictive capabilities were tested by comparing it with the experimental results of Wagner (1982). He studied droplet growth in atmospheric conditions by using an expansion chamber. The results obtained matched the modelling results of Wagner almost identically and the experimental results within reasonable margin.

5. Theory vs. experiments

As a sample calculation, the evolution of the aerosol size distribution is simulated in a laboratory scale scrubber tower of height 2 m (see Laitinen et al. (1998) for details). The aerosol of interest is "lactose-dust", the number size distribution of which can be seen in Figure 6 (solid line). The gas flows with velocity 0.86 m/s upwards and the volumetric flow rate of the scrubbing liquid is 20 l/min, sprayed downwards through two Lechler nozzles. The size distribution of the droplets is approximately lognormal, with NMD = 370 μm and MMD = 1070 μm . The measured particle and droplet size distributions were used in TOWERSCRUB as input and the evolution was the calculated numerically from equation 2. The results can be seen in Figure 6. The dotted line represents the measured size distribution after the scrubber and the dashed line the calculated result. In the calculation, it was assumed that 30% of the liquid is effective i.e. is not sprayed directly onto the scrubber walls etc. (see Calvert 1984).

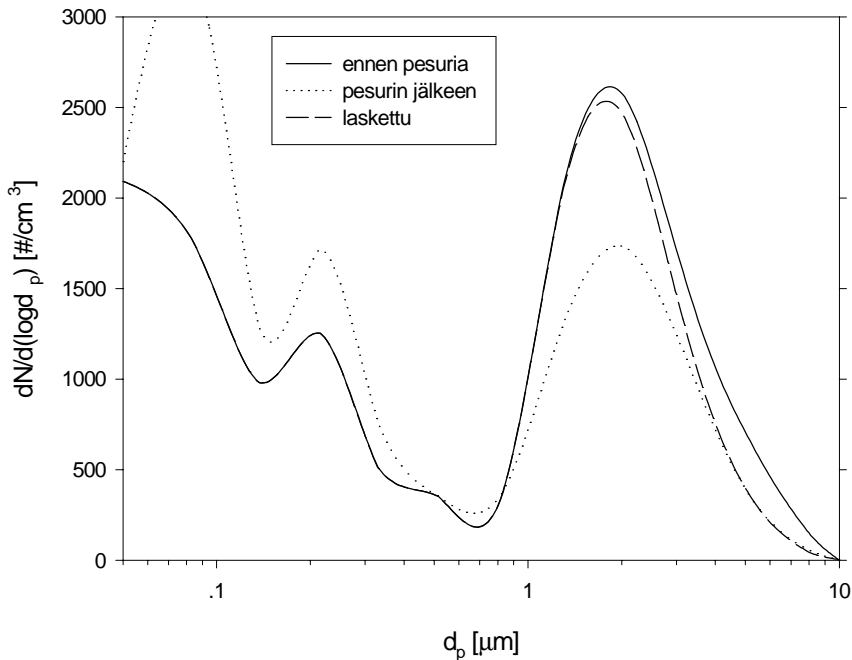


Figure 6. Evolution of lactose aerosol size distribution in a laboratory scale scrubber.

The total particle mass removal efficiency is roughly 35% in both the calculation and the experiments. However, the final number size distribution looks very different. The model predicts significant particle removal only above 2 μm , as was expected. The measurements, however show removal also between 1 - 2 μm . This is, as previously explained, the range in which there is most scattering in the existing modelling techniques and experimental results. The experimental results also show an increase in concentration in the submicron particles. This may be attributed to experimental accuracy or formation of new particles from the spray nozzles.

6. Discussion

A literature search was done on how different process parameters affect particle removal in flue gas scrubbers. It seems that the basic mechanistic theory of spray tower scrubbers is quite well understood, a major part of which is knowing the collision efficiencies between washing fluid droplets and flue gas aerosol particles. This part of the modelling can be mostly completed by referring to correlation-type models from the existing literature. There is however some scatter in the existing results around the particle size of 1 μm .

Condensational growth is also a much studied phenomenon. In this report we have only shown equilibrium calculations for condensation that are upper approximations for the true condensation rates. The results show that it is not easy to grow the particles to desired size, especially if the particle concentrations are high. The developed computer code TOWERSCRUB can simulate growth in much more detail. Such more accurate calculations are however useful only if detailed thermohydraulical data of a scrubber is available. The most crucial information in calculating growth by condensation is knowing the temperature profile. By performing such a simulation in real scrubber conditions, it would be possible to estimate how much of the vapour actually condenses on the particles and thus, it might be possible to find the optimal process conditions for the overall collection efficiency. In this report, we concentrated in modelling the experiments of Laitinen et al. (1998) at TTKK, in which condensation is not important.

There are still many remaining uncertainties which require further studies. First of all, the droplets are sprayed into the flue gas with much higher velocities than their respective terminal settling velocities. Thus their collection efficiency near the nozzles can be much higher than presented in this report. This means also that much of the spraying liquid is lost to the scrubber walls. In modelling the collection efficiency of a scrubber it is essential to quantify both of these effects, which has not been done here. Finally, the electrical effects were not considered in this report. They are studied in detail in the final report of Laitinen et al. (1998). What remains to still be done during the rest of the year are comparisons of the TOWERSCRUB model predictions with their experiments, in which particle removal consists of both scrubbing and space charge precipitation.

References

- Burkholz, A. 1989. Droplet separation. VCH Verlagsgesellschaft.
- Calvert, S. .(1984. In: Calcert & Englund (eds.). Handbook of air pollution technology. Wiley.
- Cooper, C. D. & Alley, F. C. 1986. Air pollution control: a Design approach. PWS Publishers.
- Dockery, D. W. et al. 1993. New England J. of Medicine, vol. 329, p.1753.
- Flagan, R. C. & Seinfeld, J. H. 1988. Fundamentals of air pollution engineering. Prentice Hall.
- Gelbard, F. 1990. Modelling multicomponent aerosol particle growth by vapour condensation. Aerosol Sci. Tech., vol. 12, pp. 399 - 412.
- Johannesen, T., Christensen, J. A., Simonsen, O. & Livbjerg, H. 1996. The dynamics of aerosols in condensational scrubbers. Submitted to Chem. Eng. Sci.
- Jokiniemi, J. K. 1990. The effect of airborne hygroscopic matter on aerosol behaviour in severe nuclear power plant accidents. Espoo: VTT. (VTT Publications 59.)
- Jokiniemi, J. K., Lazaridis, M., Lehtinen, K. E. J. & Kauppinen, E. I. 1994. Numerical simulation of vapour-aerosol dynamics in combustion processes. J. Aerosol Sci., vol 25, pp. 429 - 446.
- Laitinen et al. 1998. Collection and measurement of fine particles in flue gas scrubbers. SIHTI 2 Project No. 325T.
- Powers, D. A. & Burson, S. B. 1993. A simplified model of aerosol removal by containment sprays. NUREG/CR-5966 U.S. Nuclear Regulatory Commission.
- Pruppacher, H. R. & Klett, J. D. 1997. Microphysics of clouds and precipitation. Kluwer Academic Publishers.
- Schiffner, K. C. & Hesketh, H. E. 1986. Wet scrubbers. Lewis Publishers Inc.
- Wagner, P. 1982. Aerosol growth by condensation. In: Marlow, W. H. (ed.). Aerosol microphysics II. Berlin: Springer Verlag.

327T A chemical model for gas-liquid reactions for flue gas scrubbers and Kraft recovery liquors

Mukana olevat organisaatiot

Åbo Akademi

Yhteystiedot

Åbo Akademi, Combustion Chemistry Research Group
Lemminkäisenkatu 14-18 B, 20520 TURKU
Puh. (02) 15 4455, faksi (02) 15 4780

Vastuunalainen johtaja/tutkija

Vastuunalainen johtaja: Rainer Backman, Åbo Akademi
Tutkija: Kristoffer Sandelin, Åbo Akademi

Projektin kesto

1.3.1996 – 31.10.1998

Projektin kustannukset ja rahoitus

Kokonaiskustannukset: 700 000 mk
Rahoitus: Tekes 520 000 mk

Project summary

General equilibrium models describing the gas-liquid-solid reactions for flue gas applications has been developed at Åbo Akademi University. The result of this work has been utilized in general scrubber applications predicting the solubility of potentially hazardous gases such as sulphur dioxide, ammonia, and nitrogen oxides. In addition, result has been used in predicting and understanding process- and scaling problems in wet scrubber applications. A special model for alkali and earth-alkali salts has been programmed and tested. The model includes an accurate description of the temperature dependency of the solubility of salt mixtures of the Na-K-Ca-Cl-SO₄-H₂O system. Modelling of the solubility of burkeite (2Na₂SO₄·Na₂CO₃), that is of special interest in formation of deposits in black liquor evaporators, has also been done. During 1998, Kristoffer Sandelin has finalised his licentiate thesis, which is almost a complete summary of the whole project.

1. A thermodynamic description for the solubility of flue gas components in alkaline scrubber solutions

The purpose of this study was to develop an equilibrium model that describes simultaneous absorption of flue gas components in sodium salt solutions. In this work, results obtained from an earlier work, by Sandelin (1996), were utilized, and the description developed here (Sandelin & Backman, 1997) was extended to include sodium. The description includes 14 gases, 27 aqueous, species and 16 solid phases. The non-ideality of the solution was taken into account using Pitzer's method, and the model was parameterized with constants from the literature (Harvie et al. (1984), Edwards et al. (1978), Rosenblatt (1981), Heinonen (1995), Pitzer (1991), and Sandelin 1996)).

The model developed within this study was applied on the absorption of an exhaust gas from a typical diesel engine. As a result from this prediction, we conclude that H₂SO₄(g), SO₂(g), and NH₃(g) can be absorbed without excessive carbon dioxide co-absorption. The absorption of these gases is, however, sensitive to pH that is adjusted by addition of sodium salts into the solution. The prediction showed that the absorption of nitric oxide and nitrous oxide is low and that these species can not be absorbed to a large extent unless they are

oxidized or reduced. A brief “qualitative” description on the absorption of nitrogen (IV) oxides is also given in Sandelin (1998).

2. Equilibrium analysis of aluminium-fluoride complexes in wet limestone desulphurisation processes

This work is related to process problems occurring in wet limestone flue gas scrubbers. In the process, limestone is added to the slurry, to increase the alkalinity of the solution. The dissolution rate of limestone is in this respect of great importance to the process. It has been found that aluminium together with fluorine decrease the dissolution rate of limestone in the processes. Fluorine, present in coal, is during combustion released to the flue gas as gaseous hydrogen fluoride and is downstream in the process dissolved in the absorber vessel. Aluminium, on the other hand, enters the process as a main fly ash component. In full-scale power plants, aluminium is removed to a large extent in an electrostatic precipitator, before the absorber vessel. Oxides of aluminium are sparingly soluble in water. In the presence of fluorine, however, the element may dissolve as fluoride complexes. These species may then be transported to reactive sites on the crystal surface of a limestone particle. The mechanism leads to process problems since it decreases the dissolution rate of limestone. In this work (Sandelin et al. 1997) we focus on a thermodynamic description of the aluminium-fluoride system relevant to lime/limestone scrubber applications. The model describes the system Al-F-Ca-S-C-H-O-e⁻ including 8 components, 4 gases, 27 aqueous species, and 8 solid phases.

In Sandelin et al. (1997) it is suggested that negatively charged aluminium fluoride-complexes are likely to interact with the positively charged limestone surface and may thereby decrease the dissolution rate of limestone. The method developed makes it possible to predict the equilibrium amount of negatively charged aluminium fluoride complexes. It can in this respect be used in predicting the likelihood of formation of aluminium fluoride complexes on the limestone surface. The work has been submitted to an intentional journal on the field of power plant technology (Sandelin et al. 1998).

3. Solubility of alkali and earth-alkali salts

The solubility of alkali and earth alkali salts has been studied for a broad temperature range 0 - 250 °C. The model developed is based on previous work by Greenberg and Møller (1989). The solubility of calcium sulfate (anhydrite) is of particular interest since it is involved in scaling problems in scrubber- and other industrial applications and the model have been used in understanding such problems. The solubility of burkeite ($2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$) has also been of special interest since this compound has shown to form deposits when evaporating black liquor. A chemical model for predicting the solubility of this salt has been developed for the temperature range 50 - 150 °C. In fact sodium sulfate and sodium carbonate is proposed to form salts of variable composition and a solid solution (Schroeder et al. 1936). The chemical formula, suggesting that there is two times more sulfate than carbonate is however a good approximation. The temperature effect on the solubility of burkeite was determined by fitting equilibrium constants to experimental solubilities of the salt. Five experimental data points were taken from the literature (Linke 1965) and five data points were obtained with an experimental method described below.

Aqueous solutions were prepared with different composition in respect to sodium sulfate and sodium carbonate. The solution was placed in a laboratory vessel of glass with a thermometer and a magnetic stirring rod. The opening of the vessel was then sealed with a plastic lid and laboratory film to prevent evaporation and a consequent change in the concentration. The vessel was then placed on a heated magnetic stirrer and the temperature slowly increased and the point when precipitate occurred was observed visually. The visual detection of the precipitation point required some practice but after obtaining some routine the precipitation point could be easily detected. The formation of the precipitate was sudden and a large amount of crystals could be seen when the precipitation temperature was reached. The form the precipitate was a white powder like salt, which corresponded well to the composition of $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$. This was also verified by analyzing a dried sample with x-ray diffractometry. The solubility of burkeite as a function of temperature is shown in Figure 1.

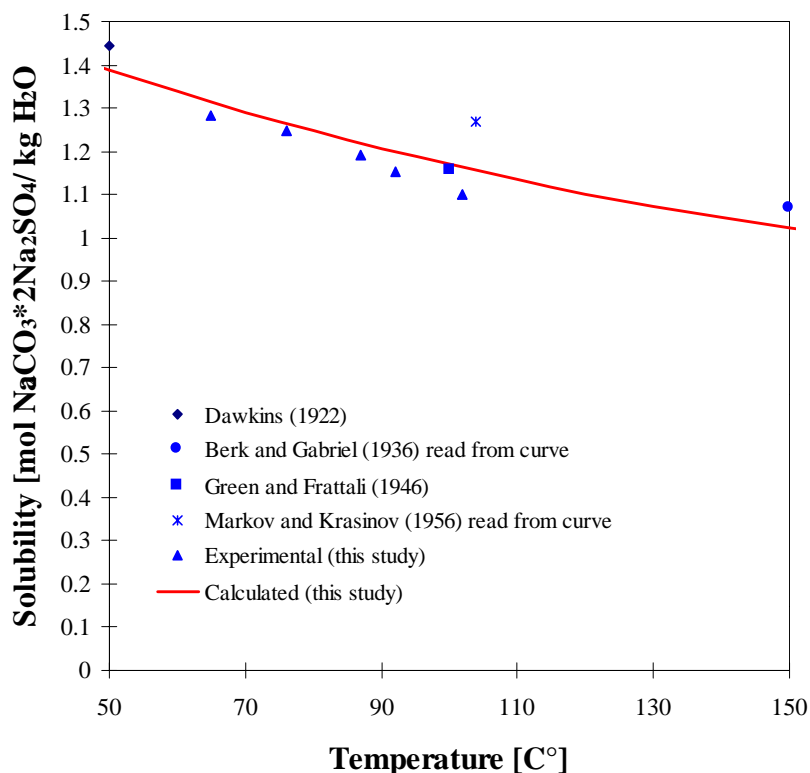


Figure 1. Solubility of burkeite as function of temperature. Calculated versus experimental data (Sandelin, Backman & Kullberg 1998).

4. Results

In summary, general equilibrium models describing the gas-liquid-solid reactions for flue gas scrubber applications have been developed. Thermodynamic descriptions for the solubility of flue gas components in alkaline scrubber solutions as well as the solubility of solid phases in aqueous solutions have been presented. The fundamental results obtained within the project have been used in scrubber applications for understanding the chemistry of absorbing flue gas components simultaneously. In addition, the results have been used in predicting and understanding process and scaling problems of industrial applications. Kristoffer Sandelin has finished his licentiate thesis within the scope of this project.

Publications during 1997 - 1998

Sandelin, K. & Backman, R. 1997. Solubility of flue gas components in NaOH bases scrubber solutions. Åbo: Åbo Akademi University, Combustion Chemistry Research Group. (Report 97-2.)

Sandelin, K., Backman, R., Wärnström, U. & Siikavirta, H. 1997. Equilibrium analysis of aluminum-fluoride complexes in wet limestone desulfurization Processes. Åbo: Åbo Akademi University, Combustion Chemistry Research Group. (Report 97-6.)

Backman, R. & Sandelin, K. 1997. A chemical model for flue gas scrubbers, technical meeting about scrubber technology. 25.2 1997, hosted by Wärtsilä NSD, Vasa.

Sandelin, K., Backman, R. & Kullberg, M. 1998. A chemical model for the precipitation of burkeite ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$). Project report. Åbo: Åbo Akademi University, Combustion Chemistry Research Group.

Sandelin, K. 1998. Chemical equilibrium in flue gas scrubbers and in aqueous solutions of combustion residues. Academic dissertation. Licentiate thesis. Åbo: Åbo Akademi University.

Sandelin, K., Backman, R., Wärnström, U. & Siikavirta, H. 1998. A Description of process problems caused by aluminium fluoride blinding in wet FGD systems. Submitted to VGB PowerTech/VGB KraftwerksTechnik, October.

Literature

Edwards, T. J., Mauer, G., Newman, J. & Prausnitz, J. M. 1978. Vapor-liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes. AIChE Journal, vol. 24, no. 6.

Greenberg, J. P. & Møller N. 1989. The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Cl-SO₄-H₂O system to high concentration from 0 to 250 °C. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 53.

Harvie, C. E., Møller N. & Weare, J. H. 1984. The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 48.

Heinonen, J. 1995. Removal of phosphor from green liquor. Fosforin poistaminen viherlipeästä, M.Sc. thesis. Espoo: Helsinki University of Technology. (In Finnish).

Linke, W. F. 1965. Solubilities, inorganic and metalorganic compounds. Vol II. Washington, D.C.

Pitzer, K. S. (ed.). 1991. Activity coefficients in electrolyte solutions, 2nd ed. CRC Press.

Rosenblatt, G. M. 1981. Estimation of activity coefficients in concentrated sulfite-sulfate solutions, *AIChE Journal*, vol. 27, no. 4.

Sandelin, K., J. 1997. Solubility of ash components in water - a non-ideal equilibrium model. In: Korhonen, M. & Thun, R. (ed.). SIHTI 2 Energia- ja ympäristöteknologia. Tutkimusohjelman vuosikirja 1995. Espoo: VTT. Pp. 351 - 365. (VTT Symposium 169.)

Sandelin, K. J. 1996. Temperature effect on the solubility of SO₂, NH₃, CO₂, H₂S, HCN, N₂, O₂, N₂O, and NO in water. Åbo: Åbo Akademi University, Combustion chemistry research group. (Report 96-15.)

Sandelin, K. & Backman, R. 1997. Solubility of flue gas components in NaOH bases scrubber solutions. Åbo: Åbo Akademi University, Combustion Chemistry Research Group. (Report 97-2.)

Sandelin, K., Backman, R., Wärnström, U. & Siikavirta, H. 1997. Equilibrium analysis of aluminum-fluoride complexes in wet limestone desulfurization processes. Åbo: Åbo Akademi University, Combustion Chemistry Research Group. (Report 97-6.)

Sandelin, K., Backman, R. & Kullberg, M. 1998. A chemical model for the precipitation of burkeite (Na₂CO₃•2Na₂SO₄). Project report. Åbo: Åbo Akademi University, Combustion Chemistry Research Group.

Sandelin, K. 1998. Chemical equilibrium in flue gas scrubbers and in aqueous solutions of combustion residues. Academic dissertation. Licentiate thesis. Åbo: Åbo Akademi University.

Sandelin, K., Backman, R, Wärnström, U. & Siikavirta, H. 1998. A description of process problems caused by aluminium/fluoride blinding in wet FGD systems. Submitted to VGB PowerTech/VGB KraftwerksTechnik, October.

Schroeder, W. C., Berk, A. A. & Gabriel, A. 1936. Solubility equilibria of sodium sulfate at temperatures from 150 to 350°C. II. Effect of sodium hydroxide and sodium carbonate. J. Am. Chem. Soc., vol. 58, pp. 843 - 849.

333T Mikrobiologinen savukaasujen puhdistus

Mukana olevat yritykset ja organisaatiot

Turun yliopisto

Yhteystiedot

Turun yliopisto, Biokemian ja elintarvikekemian laitos
Joint Biotechnology Laboratory
Biocity 6A, 20520 Turku
Puh. (02) 333 8066, faksi (02) 333 8504

Vastuunalainen johtaja/tutkimusryhmä

Vastuunalainen johtaja: Dos. Timo Korpela
Tutkimusryhmä: FT Sari Paavilainen, FT Mauri Mäkelä, Ph.D. Nikolai Usanov,
M.Sc. Elena Gilvanova, FM Soili Oinonen, FM Mari Saario

Projektin kesto

1.11.1996 - 30.11.1998

Projektin kustannukset

Kokonaisrahoitus: 995 000 mk, josta Tekesin osuus 485 000 mk.

Projektin kuvaus

Projektissa on eristetty sulfiittia, sulfaattia, rikkivetyä, nitraattia ja nitriittiä prosessoivia mikrobeja. Osa mikrobeista on neutraaleissa ja osa emäksisissä

olosuhteissa eläviä bakteereja. Eristettyjen mikrobin ominaisuuksia on testattu erilaisissa ioneissa ja niiden pitoisuuksissa, eri pH:issa ja lämpötiloissa. Tehokkaimmat mikrobit on valittu esikokeiden perusteella prosessikokeisiin. Immobilisointimenetelmien vaikutusta mikrobin ja prosessin tehokkuuteen on testattu. Hankkeessa on kehitetty myös typen oksideja pelkistäviä mikrobeja ja niihin perustuvia prosesseja. Aiheesta on hiljattain jätetty patenttihakemus ja siksi tuloksia ei raportoida tässä tarkemmin.

1. Tutkimuksen tausta

Fossiilisia polttoaineita poltettaessa muodostuu suuria määriä rikin ja typen oksideja. Typen oksideja muodostuu 10 - 20 % rikin oksidien määrästä riippuen polttolämpötilasta. Typen ja rikin oksidit reagoivat veden kanssa muodostaen happosateita, jotka ovat erittäin suuri uhka biosfäärille erityisesti kylmässä ja lauhkeassa ilmanalassa. Suomessa ja muissa korkean teknologian maissa rikkidioksidipäästöt ovat viime vuosina vähentyneet johtuen teollisuuden rakennemuutoksista ja energiantuotannon siirtymisestä vähärikkisempään polttoöljyyn ja maakaasuun. Rikkidioksidipäästöjä voidaan pienentää kolmessa eri vaiheessa: ennen polttoa poistamalla rikki polttoaineesta, polton aikana tai polton jälkeen poistamalla rikin oksidit savukaasuista. Kemiallisessa rikkidioksidin poistossa käytetään kalsiumoksidia, jonka valmistus kuitenkin kuluttaa energiaa ja tuottaa hiilidioksidia. Lopputuotteena syntyy kalsiumsulfidit ja -sulfaattia. Suomessa on kehitetty ns. Sulfred-prosessi, jossa rikkidioksidin sitominen perustuu pelkistämiseen nestefaasissa alkuainerikiksi. Tämän menetelmän kustannukset ovat kuitenkin korkeat.

Typpioksidien puhdistuksen tekniset ratkaisut ovat vaikeampia ja kalliimpia kuin rikkidioksin, ja ne ovat uusien tutkimusten mukaan arvioitua vahingollisempia ympäristölle. Typen oksideista suurin osa (noin 90 %) on typpimonoksidia, joka on veteen niukkaliukoinen ja muodostaa siten oman erillisen ongelmansa. Typpipäästöjä pystytään parhaiten vähentämään polttoteknisin keinoin. Kun polttoilmaa syötetään vaihteittain polttimen eri kohtiin, liekin huippulämpötilat jäävät normaalipoltinta matalammiksi ja typpioksidien muodostuminen vähenee. Savukaasuista typpioksideja on vaikea poistaa. Käytössä on lähinnä katalyyttisiä menetelmiä, joissa typpioksidit pelkistetään vedeksi ja molekulaariseksi typeksi ammoniakilla.

2. Tutkimuksen tavoitteet

Tutkimus tähtää mikrobeihin perustuvien teknologioiden kehittämiseen rikki- ja typpiyhdisteiden muuttamiseksi haitattomaan muotoon kaksi- tai kolmevaiheisella prosessilla. Pyrkimyksenä on saavuttaa pitkällä aikavälillä uuden puhtaamman bioteknisen puhdistusteknologian läpimurto teollisuuden jätekaasujen puhdistuksessa.

Tehtävä tutkimus jakautuu viiteen osa-alueeseen:

1. Sellaisten bakteerikantojen ja bakteeriassoatioiden eristäminen, jotka kykenevät tehokkaasti pelkistämään sulfiitteja rikkivedyksi orgaanisia yhdisteitä sisältävissä kasvuliuksissa.
2. Sellaisten bakteerikantojen ja bakteeriassoatioiden eristäminen, jotka kykenevät hapettamaan sulfideja alkuainerikiksi, sulfiitteja sulfaateiksi, tai pelkistämään nitraatteja alkuainetypeksi.
3. Indusoidun mutageneesin käyttö sellaisten bakteerikantojen tuottamiseen, jotka kykenevät pelkistämään ja hapettamaan sulfiitteja ja ovat samalla resistenttejä korkeille sulfiittipitoisuuksille.
4. Olosuhteiden optimointi mikrobiologiselle sulfiitin pelkistämiseksi, sulfiitin ja sulfidin hapettamiselle ja nitraatin pelkistämiseksi.
 - a) sopivien orgaanisten yhdisteiden valinta ravintoliuksia varten
 - b) maksimaalisten sulfiitti- ja nitraatti-pitoisuuksien määrittäminen reaktioseoksille
 - c) bakteerisolujen immobilisointiin sopivien kantajien valinta
 - d) optimaalisten happi-, sulfiitti-, sulfidi- ja nitraatti-konsentraatioiden määrittäminen biomassan kasvattamista varten
 - e) bakteerimassan tuotannon fysikaalis-kemiallisten parametrien optimointi bioteknologisen prosessin eri vaiheissa
5. Typpioksidien poistoon liittyvien kokeellisten tutkimusten aloittaminen Suomessa pitäen taustana rikkimikrobeilla saatuja tuloksia ja typpimikrobien sopeuttaminen vastaaviin olosuhteisiin.
6. Reaktorin testaus laboratoriomittakaavassa, jossa rikin ja typen oksidit poistetaan vesiliuoksesta mikrobiologisesti.

3. Tutkimuksen suoritus

3.1 Bakteerien eristys ja kasvatukset

Rikkiyhdisteitä pelkistäviä ja hapettavia bakteereja eristettiin maaperästä, jätevesistä ja siperialaisesta alkalisesta soodajärvestä. Kasvuliuoksina käytettiin erilaisia neutraaleja ja alkaalisia suolaliuoksia, jotka sisälsivät hivenaineliuoksen lisäksi hiilihydraattilähteen ja rikkiravinteena sulfiittia, sulfaattia, tiosulfaattia tai sulfidia. Denitrifioivia mikrobeja eristettiin samoista näytteistä kuin rikkimikrobeja. Eristysmediumina käytettiin ravintoliuosta, johon lisättiin nitraattia tai nitriittiä.

Eristämisen jälkeen ionien määrän, pH:n ja lämpötilan vaikutusta bakteerien kasvuun ja kykyyn tuottaa rikkivetyä tai rikkiä tai käyttää nitraattia/nitriittiä testattiin koeputki- ja -pullokasvatuksissa. Eri ioneja lisättiin rikin tai typen suhteen ekvivalenttiset määrät kasvatusliuokseen. Koeputki- ja pullokasvatuksista saatujen tulosten perusteella tehokkaimmat mikrobit valittiin jatkuviin kasvatuksiin.

3.2 Kasvatusnäytteiden analysointi

Kasvatuksista otettiin näytteitä, joista analysoitiin rikkivedyn määrää, sulfaatin ja sulfiitin kulutusta tai alkuainerikin muodostumista. Nitraatti/nitriittikasvatuksista analysoitiin nitraatti- ja nitriitti-ionien määrää. Lisäksi bakteerikasvatusnäytteistä mitattiin pH:ta, bakteerien kasvua eli sameutta, kuivapainoa ja bakteerien kasvuliuokseen tuottamien orgaanisten happojen määrää ja hiilihydraattien kulutusta. Kaasumaisista yhdisteistä analysoitiin CO₂, O₂, CO, NO, SO₂ ja N₂O muodostumista ja kulutusta. Joidenkin bakteerien laji määritettiin 16sRNA-analyysillä.

3.3 Imobilisointikokeet

Bakteerisolujen aineenvaihdunnan tehostamiseen pyrittiin bakteerien immobilisoinnilla eli niiden kiinnittämällä erilaisiin tukimateriaaleihin. Solut voidaan joko sulkea kantajan sisälle tai sitoa kantaja-aineen pintaan. Solut voivat myös tarttua itse sopiviin pintoihin. Bakteerisolujen immobilisoinnissa ensimmäisinä kokeiltiin alginaattia, polyakryyliamidia ja agaria. Bakteerisolut sekoitettiin immobilisoin-

timateriaalin kanssa. Kovettumisen jälkeen immobilisointiseos pakattiin kolonniin. Kolonnin läpi johdettiin ravintoliuosta, josta seurattiin ionien kulumista. Solujen aktiiviseen kiinnittymiseen perustuvassa immobilisoinnissa testattiin useita huokoisia materiaaleja, kuten tiilenpalasia, lekasoraa, polyetyleenirenkaita, bakteeriaalista selluloosakalvoa, polyamidia ja keratiinia.

4. Tulokset

4.1 Rikin oksideja pelkistävät mikrobit

Pelkistäviä mikrobeja eristettäessä käytettiin rikkilähteenä tiosulfaattia, koska sitä on yleisesti käytetty rikkibakteereita eristettäessä. Tiosulfaattilla eristetyt mikrobit pystyivät käyttämään sulfiittia, mutta eivät sulfaattia tai pyrosulfaattia, joten sulfaattia käyttäviä mikrobeja eristettäessä lisättiin kasvuliuokseen natriumsulfaattia. Rikkivetyä muodostavia mikrobeja löytyi kotimaisista maa- ja jätevesinäytteistä sekä siperialaisesta soodajärvestä. Bakteerit tuottivat rikkivetyä enimmillään 0,25 mg/ml olosuhteista riippuen. Alkalifiiliset mikrobit tuottivat eniten rikkivetyä, noin 0,16 mg/ml, kun rikkilähteen pitoisuus oli 4 g/l. Neutrofiilit tuottivat lähes yhtä paljon rikkivetyä, vaikka tiosulfaatin määrä oli puolet alkalifiileille lisäystä tiosulfaatin määrästä. pH:lla oli selvä vaikutus rikkivedyn muodostumiseen, kun verrattiin keskenään tiosulfaatti- ja sulfiittikasvatuksia. Kun pH oli korkeampi kuin kahdeksan, bakteerit tuottivat vielä rikkivetyä tiosulfaattimediumissa, mutta eivät enää sulfiittimediumissa. Tämän todennäköisesti johtuu siitä, että sulfiitti muuttuu nopeasti sulfaatiksi emäksissä olosuhteissa ja tiosulfaattimediumissa eristetyt bakteerit eivät pystyneet käyttämään sulfaattia. Tämä selittää sen, että pH:ssa 8 ja sitä emäksisemmissä olosuhteissa rikkivedyn tuotto pysähtyi kokonaan. Myös rikkivedyn muodostuminen edisti kasvuliuoksen muuttumista alkalisemmaksi, koska S^{2-} toimii emäksenä. Kasvuliuoksissa käytettiin kuitenkin pH:ta puskuroivia liuoksia pH-muutosten välttämiseksi. Emäksisestä näytteestä eristetyt mikrobit käyttäytyivät samoin kuin neutrofiilit alkalisissa olosuhteissa ts. eivät pystyneet käyttämään sulfiittia korkeassa pH:ssa, joten niitä kasvatettiin myös $pH \leq 8$ mediumissa. Kun käytettiin tiosulfaattia, alkalifiilien rikkivedyn tuotto oli selvästi emäksisellä puolella ($pH \geq 8,2$). Prosessin kannalta valittiin sellainen mikrobi, jonka tuottama rikkivedyn maksimimäärä oli pH:n 7,5 paikkeilla.

4.2 Rikkiyhdisteitä hapettavat mikrobit

Rikkiyhdisteitä hapettavia mikrobeja eristettiin aluksi myös tiosulfaatilla, koska sulfidi on herkästi haihtuva yhdiste. Bakteerien tarkempi karakterisointi suoritettiin kuitenkin sulfidikasvuliuoksissa. Rikkiyhdisteitä hapettavista mikrobeista kaksi kolmasosaa oli eristetty emäksisestä soodajärvestä. Jatkotutkimukseen valittiin kuusi kantaa, joista tehokkaimmaksi osoittautui neutraalista maaperästä löytynyt mikrobi. Tutkittujen mikrobien tuottaman alkuainerikin määrä oli enimmillään 9 µg/ml. Suurimmat määrät muodostuivat 37 °C:n kasvatuslämpötilassa. Kasvu- liuoksen pH:lla ei ollut selkeää vaikutusta muodostuneen rikin määrään, kun verrataan keskenään neutraaleista ja alkalisesta näytteestä eristettyjä mikrobeja.

4.3 Denitrifioivat mikrobit

Denitrifioivat mikrobit olivat rikkimikrobeja helpommin eristettävissä niin suomalaisesta maaperästä kuin alkalisesta soodajärvestä. Eristettyjä mikrobeja tutkittiin nitriittiä, nitraattia tai molempia sisältävissä kasvuliuoksissa. Parhaat bakteerit kuluttivat sekä nitraatin että nitriitin mediumista, mikä on tutkimuksen tavoitteen kannalta toivottava lopputulos. Kun kasvuliuokseen lisättiin typen suhteen samat määrät sekä nitraattia että nitriittiä, bakteerit käyttivät kasvuliuoksesta ensin nitraatin ja vasta sen jälkeen nitriittiä. Eräät bakteerit tuottivat nitraatista nitriittiä, mutta eivät pystyneet käyttämään sitä.

Neutrofiilien mikrobien denitrifikaatioaktiivisuudessa ei ollut suuria eroja pH-alueella 7 - 9. Alkalifiilit suosivat odotetusti emäksisiä olosuhteita. Kuitenkin eräs alkalifiili pelkisti nitraattia tehokkaasti nitriitiksi myös neutraalissa pH:ssa, mutta kokonaisuudessaan denitrifikaatio oli tehokkaampaa emäksisissä olosuhteissa. Vertailukasvatuksina käytettiin myös sekakasvustoja, jotka oli siirrostettu suoraan vesi- tai maanäytteistä.

Denitrifioivien bakteerien tuottamat kaasut molekulaarisen typen lisäksi olivat typpioksiduuli eli ilokaasu ja hiilidioksidi. Kaasujen määrät vaihtelivat niin, että kaksi kolmesta tutkitusta bakteerista tuotti vain vähän typpioksiduulia mutta enemmän hiilidioksidia ja sekakasvustot enemmän typpioksiduulia ja vähemmän hiilidioksidia. Toisaalta sekakasvustot kuluttivat nitriittiä tehokkaammin.

4.4 Immobilisointikokeet

Ensimmäiset tutkimukset jatkuvan kasvatuksen reaktoreissa perustuivat immobilisoihiin rikkivetyä tuottaviin mikrobeihin. Immobilisointimateriaaleista paras oli alginaatti, mutta alginaattipallot kestivät kulutusta huonosti. Aktiiviseen kiinnittymiseen perustuvat menetelmät eivät toimineet lainkaan, koska solut eivät tarttuneet tukimateriaaliin ja huuhtoutuivat ulos reaktorista. Kestävimmäksi immobilisointimateriaaliksi osoittautui polyakryyliamidi. Immobilisointimenetelmät eivät parantaneet rikkivedyntuottoa vaan kaikilla kolmella testatulla mikrobilla liuoskasvatus oli selvästi tehokkaampi. Polyakryyliamidia testattiin myös parhaalla rikkiä tuottavalla kannalla ja parhaalla denitrifioivalla mikrobilla. Alkalifiilinen denitrifioiva mikrobi ei kestänyt polyakryyliamidia, mutta rikkiä tuottavan neutrofiilin toimintaa polyakryyliamidi paransi lisäten sitä 2 - 3-kertaiseksi liuoskasvatukseen verrattuna. Denitrifioivien alkalifiilien immobilisoinnissa parhaita olivat polyamidi, bakteriainen selluloosa ja keratiini, jotka selvästi nopeuttivat nitraattiaineenvaihduntaa.

4.5 Reaktorikasvatukset

Reaktorikasvatuksissa yhdistettiin ensin kaksi polyakryyliamidi-immobilisointia eli anaerobinen rikkivetyä tuottava mikrobi ja aerobinen rikkiä tuottava mikrobi. Rikkilähteenä käytettiin natriumsulfiittia 0.3 g/l, pH:ta 7,5 ja lämpötilaa 25 °C. Enimmillään rikkiä muodostui 1,5 µg/ml. Immobilisoitu rikkivetyä tuottava mikrobi korvattiin kuitenkin liuoskasvatuksella, koska se oli selvästi tehokkaampi kuin immobilisoitu kasvatus. Tällöin liuoskasvatuksen ja immobilisoidun kasvatuksen välille liitettiin 75-asteinen vesihaude tuhoamaan rikkivetyä tuottavat mikrobit ennen immobilisoitua kasvatusta.

Tätä systeemiä häiritsi ensimmäisen kasvatuksen pH:n nousu sulfidin muodostumisen seurauksena, ja rikkivedyn määrä jäi matalammaksi kuin koeputkiolosuhteissa. Rikkivetyä käyttävä immobilisoitu kasvatus pystyi tuottamaan saman määrän rikkiä kuin koeputkissakin muodostui, joten pH:n muutos ei haitannut alkuainerikkiä tuottavaa vaihetta. Kuitenkin aerobisella puolella kuolleet solut aiheuttivat sakkaa, joka tukki letkuja.

Kolmen vaiheen reaktorikasvatusta testattiin liittämällä rikkiä tuottavan systeemin alkuun nitraattia/nitriittiä käyttävä prosessi. Paras denitrifioiva mikrobi oli eräs

alkalifiili, joten ensimmäistä vaihetta alettiin syöttää alkalisella nitraattia sisältävällä mediumilla. Siihen oli myös lisätty sulfiittia rikkivetyä tuottavia bakteereja varten. Tarkoituksena oli syöttää prosessille ensin nitraattia tai nitriittiä, jonka denitrifioiva bakteeri käyttää. Tämän jälkeen liuos kulki lämmittimen läpi, jossa denitrifioivat solut kuolivat ja jäljelle jäänyt sulfiitti ja kuolleet solut siirtyivät rikkivetyä tuottaville bakteereille ravinnoksi. Ensimmäisessä vaiheessa alkalifiili kulutti nitraattia, mutta kun liuos siirtyi seuraavaan eli rikkivetyä tuottavaan vaiheeseen, liuoksen pH oli niin korkea, että sulfiitti alkoi muuttua sulfaatiksi ja seuraavan mikrobin rikkivedyn tuotto hidastui. Tämä ongelma voidaan välttää eristämällä mikrobeja, jotka pystyvät käyttämään sulfaattia alkalisissa olosuhteissa.

Julkaisut

Stepanov, A. L. & Korpela, T. K. 1997. Microbial basis for the biotechnological removal of nitrogen oxides from flue gases. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, vol. 25, s. 97 - 104.

Leshcheva, N. 1997. Characteristics of sulfurbacteria from *Thiodendron* genus. Ph. D. thesis. Moscow: Laboratory of Microbial Ecology, Institute of Microbiology.

Männistö, M. 1998. Savukaasujen typen ja rikin oksidien mikrobiologinen puhdistaminen. Pro gradu -tutkielma. Turku: Turun yliopisto, Biokemian ja elintarvikekemian laitos.

Usanov, N., Paavilainen, S., Gilvanova E., Mäkelä, M. & Korpela T. 1998. Denitrifying bacteria and processes of denitrification. Finnish. Pat. Appl. 03.09.98 No. 981883.

Sähkösuodattimien toiminnan tehostaminen

Ultrafine ash emission control of pulverized coal-fired boilers with electrostatic precipitators

Participating organizations

ABB & VTT

Contact addresses

ABB Environmental Systems
Juha Mustonen and Juha Pohjala
PL 20, 00601 Helsinki, Finland

ABB Fläkt Industry AB
Kjell Porle and Christer Mauritzson
S-35187 Växjö, Sweden

ABB USPPL
Srivats Srinivasachar
Windsor, Connecticut, USA

VTT Chemical Technology, Aerosol Technology Group
Esko I. Kauppinen, Terttaliisa Lind, Bertram Schleicher, Juha Kurkela, Jorma Joutsensaari, Tuomas Valmari, Unto Tapper, Sampo Ylätalo
P.O. Box 1401, FIN-02044 VTT, Finland

Projects

- 302 T Pienhiukkasten erotusmekanismit sähkösuodattimessa (VTT)
- 328 T Optimization of the electrostatic precipitator collection efficiency for ultrafine particles (VTT)
- 317 Y ESP performance on pulverized coal fired boilers (ABB)
- 330 Y Development of ultra-high efficiency ESP (ABB)

Abstract

We have studied ash formation during the pulverized combustion of coal both at laboratory and field scale combustion systems, with special emphasis on the formation of ultrafine ash particles below 0.5 μm in diameter. In addition, we have determined ash penetration through the electrostatic precipitator (ESP) as the function of particle diameter at various ESP operation conditions, both at field scale and at pilot-scale ESP. Volatilized ash species, mainly oxides of Al and Si, form agglomerated ultrafine ash particles during char combustion. The fraction of ash volatilized and accordingly the average particle size increases as the function of char surface temperature, i.e. when increasing the oxygen partial pressure surrounding the burning char particle. In addition, the ultrafine particle size decreases when increasing the distance between the burning char particles. The size distribution of ultrafine ash formed at given combustion conditions varied from one coal to another. The maximum penetration value from 3 to 10 % was measured for particles from 0.1 to 0.5 μm in diameter at full scale industrial ESP's. Pilot-scale studies showed that ultrafine ash particle collection efficiency can be significantly improved by reducing the ion concentration within the ESP via pulsed mode operation, by increasing the gas humidity and by reducing the gas temperature within the ESP.

1. Introduction

The behavior of ash forming constituents is a matter of interest when combustion of solid fuels is used for heat and power production. Ash forming constituents have an effect on plant operation and emissions from the combustion process. The particle emissions from combustion processes depend on the combustion process, the resulting composition and size distributions of the fly ash particles, gas composition, as well as on the used particle removal device. In the atmosphere, the particles may travel long distances and eventually be inhaled by humans (Hinds 1982). The fine particles have been found to be harmful for humans already in relatively small concentrations (Pope et al. 1995). The tendency of the volatile toxic compounds to be enriched in the fine particles is expected to enhance the harmful effects of the fine particles when inhaled. Detailed information about ash formation mechanisms and subsequent transformations is de-

sirable while developing methods like electrostatic precipitators (ESP), baghouses and scrubbers to minimize emissions of ultrafine particles.

During combustion, a fraction of the ash-forming compounds is *volatilised* and released to the gas phase. The volatilised fraction depends on the fuel characteristics, combustion temperature, the gas atmosphere and the combustion technology in use (Taylor & Flagan 1982, Senior & Flagan 1984, Quann et al. 1990). The high combustion temperature and reducing atmosphere enhance volatilization. Even elements present as refractory oxides such as SiO₂, CaO and MgO with very high boiling temperatures may volatilise in the reducing conditions inside the burning char. The volatilised fraction is typically from one to a few percent of the total amount of ash during pulverized combustion of high-rank coals, and up to 10% during combustion of low-rank coals. In the biomass combustion, the volatilised fraction can be significantly higher (Christensen 1995). The volatilised ash compounds form particles in the boundary layer of the burning char particles by nucleation. Nucleation is induced when the volatile suboxides and metals are transported through the char boundary layer into the oxidizing gas conditions of the furnace. The reduced compounds are oxidized, and since the equilibrium vapor pressures of the resulting oxides are much lower than the equilibrium vapor pressures of the reduced compounds, the oxidation results in very high supersaturation ratios. The particles then grow by coagulation and condensation. The resulting ash particles are small in size, usually $D_p < 1 \mu\text{m}$. These particles form a so-called *fine particle mode* in the ash size distributions.

The compounds remaining in the char form *residual ash particles* inside the char particle and on the char surface (e.g., Markowski et al. 1980, Linak & Peterson 1986, Quann et al. 1990, Wornat et al. 1995). The formation mechanisms of residual ash particles depend on the combustion technology, fuel, and the occurrence of the ash-forming compounds in the fuel. The mineral particles which are typically abundant in the high-rank coals usually melt and coalesce inside and on the surface of the char particles. This results in the ash particles with a wide range of compositions depending on the compositions of the parent mineral particles. Low-rank coals and biomass contain a large amount of the ash-forming compounds as organically-bound in the carbon structure, and as salts. They are more mobile than the mineral-bound ash compounds and therefore, readily available for reactions inside the char particle. During low-rank coal and bio-

mass combustion, the organically-bound ash-forming compounds have been found to coalesce to form beads on the char surface which may vary from sub-micron size to diameters of several micrometers (Quann & Sarofim 1986, Wornat et al. 1995). The beads coalesce on the char surface, and are released from the char as residual ash particles during char burn-out. The fine and residual ash modes form together a *bimodal size distributions* of the fly ash, as observed in many field and laboratory studies.

ESP efficiency to collect ash particles from combustion gases depends on several parameters such as the characteristics of the size distribution of the fly ash, the composition of the particles, gas temperature and composition, as well as ESP electrical and structural design parameters. First, fine particles are believed to be more difficult to capture than coarse particles, and the ash particle composition affects the electrical resistivity of the particles and therefore, collection efficiency. Second, gas composition, especially the humidity and the sulfuric acid concentration influence the resistivity of the gas as well as the resistivity of the particles by changing particle surface characteristics via absorption and condensation. Consequently, they have an important effect on the collection efficiency of the ESP. And third, electrical parameters determine the operation of the ESP. By changing ESP current and voltage the collection efficiency of the ESP can be affected. Pulsing of the current may be used to enhance the collection efficiency of the ESP in certain occasions.

With this vast variety of parameters affecting ESP operation, it is clear that several factors interact to determine ESP collection efficiency. Excluding the ESP electrical and structural parameters, all the other parameters are determined by the combustion process and the boiler operation upstream of the ESP. Ash particle characteristics, as well as gas composition and temperature are a result of the transformations the fuel and ash undergo during combustion in the furnace, and the gas cooling in the boiler section. Each process results in a unique combination of ash characteristics and gas compositions, which both have to be taken into account while studying ESP operation. The interplay between the combustion process resulting in this unique set of ash and gas compositions with the ESP operation is of utmost importance, but presently not known.

2. Aims of this study

The aim of this study was to study experimentally i) the effect of coal characteristics and combustion process on the ash formation during pulverized coal combustion, ii) the effect of coal and combustion process, including gas cooling in the boiler, on ESP collection efficiency, iii) the effect of ESP electrical operation parameters on the ESP collection efficiency, and iv) the collection efficiency of the ESP in the full-scale boilers.

3. Experimental methods

3.1 Combustors

Studies on the effect of coal characteristics and combustion process on the ash formation and resulting size distributions as well as composition of the particles was studied using a drop tube furnace system (DTFS) (Figure 1).

The facility is capable of multi-stage fuel and air addition and is electrically heated to achieve temperatures up to 1 550 °C. The gas composition in the reactor can be varied by mixing appropriate quantities of O₂ and N₂ from the gas cylinders. The coal combustion temperature increases with both increasing gas temperature and oxygen concentration. A pulverized coal injection feeder provides a uniform feed rate ranging from 0.05 to 2 g/min. The main gas flows are preheated before being admitted to the reactor. Gas flows ranged from 20 to 30 l/min, which provided residence times of up to 5 seconds in the reactor. The DTFS was mated to a cooling and sampling section. The gas temperatures were progressively reduced in the cooling section, finally to about 175 °C. Isokinetic sampling of the flue gases and the particles was performed with a dilution-collection probe. The inner walls of the probe were made out of a porous tube through which nitrogen was introduced radially to dilute the flue gases by a factor of 8. The dilution was carried out to avoid moisture condensation, particle deposition and new particle formation in the probe. The collection probe was connected to aerosol measurement devices. With the reactor, detailed studies on the different parameters on ash formation can be carried out.

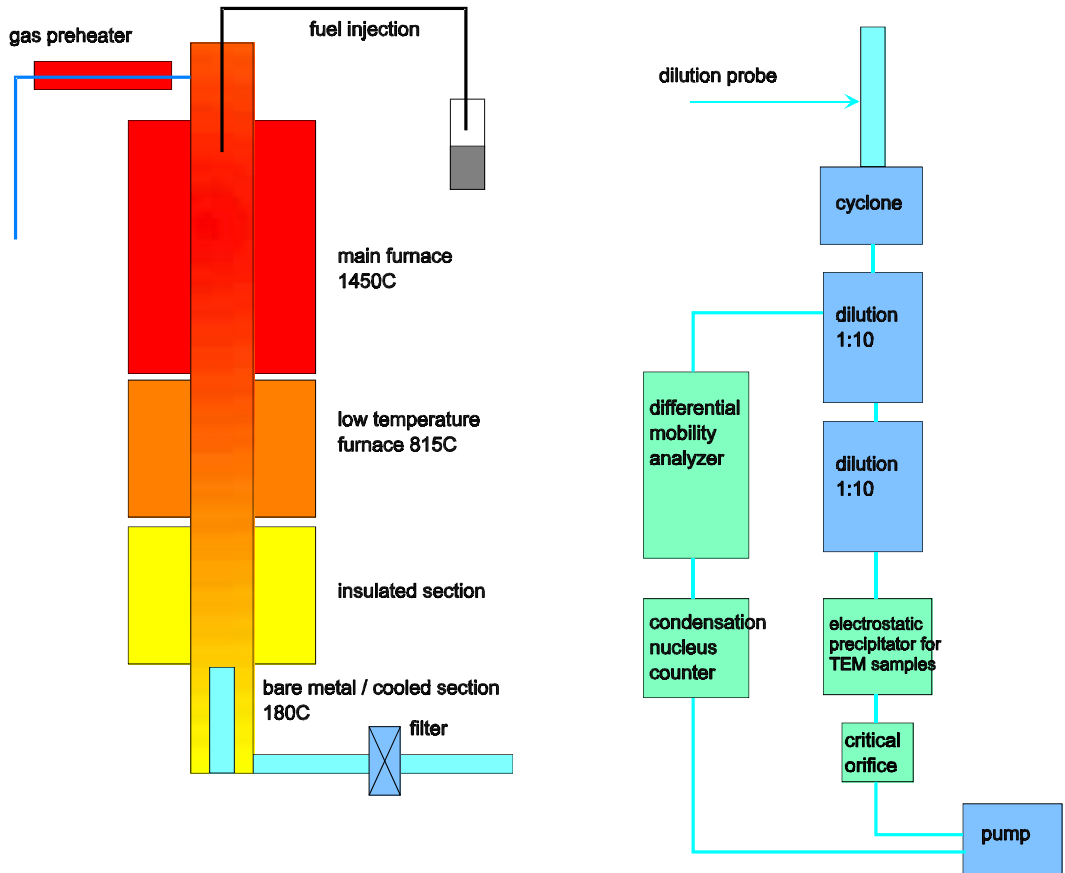


Figure 1. Schematic picture of the drop tube furnace system.

The effect of the fuel and combustion process on the ESP collection efficiency was studied by combining a pilot scale coal furnace with a pilot scale ESP (Figure 2). The system consisted of a well-controlled combustion of coal in the pilot-scale pulverized coal furnace which was followed by radiative cooling panels, convective cooling section, and flue gas cooler. An airheater was installed upstream of the ESP to enable testing with different ESP inlet gas temperatures. ESP was situated downstream of the air heater. With the system, the effect of changes in the combustion process as well as ESP operating parameters on the ESP collection efficiency could be studied. The changes in the combustion process and ESP collection efficiency were determined by carrying out simultaneous aerosol measurements at the ESP inlet and outlet.

Advanced ESP Modules Testing

- Flue Gas Cooler
- Precharger
- Switched Integrated Rectifier
- Wet ESP

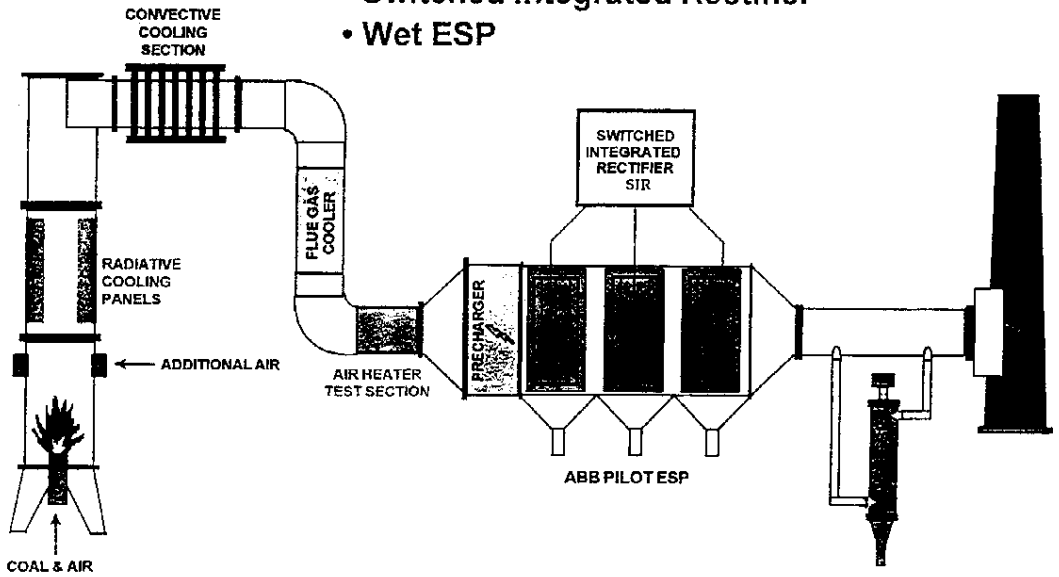


Figure 2. Schematic picture of the 1 MW furnace - pilot scale ESP test system.

The ESP collection efficiency in the full-scale pulverized coal-fired boilers was determined at two different boilers. The collection efficiency was determined by detailed, simultaneous aerosol measurements at the ESP inlet and outlet. Full-scale ESP operation data is crucial to compare with smaller scale studies in order to determine the scaling-down effects. Two coals were used in the full-scale studies. Coal A was used at both plants, and coal B only during the second test campaign (plant 1). In this way, effects of both coal and boiler characteristics could be determined.

3.2 Aerosol methods

The following methods were used to determine the aerosol particle size distributions:

Berner-type Low Pressure Impactor (BLPI) divides particles into 11 size fractions according to their aerodynamic properties (Hillamo & Kauppinen 1991, Kauppinen 1992). The finest size fraction includes particles in the size range 0.03 - 0.06 μm and the largest fraction particles coarser than 15 μm . Mass size distributions are obtained by weighing the sample collection substrates before and after sampling. Elemental analysis can be carried out from the BLPI-samples with various methods. ICP-MS was used in this study. BLPI can be located directly in the flue gas channel enabling sample collection without cooling or diluting the flue gas. BLPI can be preceded by a cyclone to prevent overloading of the upper BLPI-stages in case of high concentration of coarse particles.

A prototype version of a commercial Electrical Low Pressure Impactor (ELPI, Keskinen et al. 1992) was used for on-line monitoring of ash particle concentration and to determine their charge distribution. In the ELPI configuration, particles are first charged by a corona charger. Subsequently, particles are classified into different size fractions using a BLPI with electrical insulation between each stage. The current carried by particles to the collection substrates is monitored continuously from 9 stages (size range 0.03 - 8 μm). When operated without the corona charger, the average charge of particles as the function of particle size, i.e. particle charge distribution can be determined.

A differential mobility analyzer (DMA, TSI 3071) with an condensation nucleus counter (CNC, various TSI models were used) was used to detect particle number size concentration in the size range 0.01 - 1 μm .

3.3 Electron microscopy

Samples for scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) were collected on polycarbonate filters (located either in duct or in room temperature after dilution) or on 3 mm carbon-coated copper grids. Samples on copper grids were collected with a device based on electrostatic precipitation (Combination Electrostatic Precipitator, InTox Products) from cooled gas.

Morphology of aerosol particles and deposition samples was studied with a high resolution field-emission scanning electron microscope (FE-SEM, Leo DSM 982 Gemini). Low acceleration voltages (< 5 kV) were used for imaging in order to observe the surface morphology of particles in detail. The SEM equipped with an energy dispersive X-ray analyzer (EDS, Noran Voyager 3) was used for elemental analyses of the ash particles. Computer-controlled scanning electron microscopy (CCSEM) was used to determine compositional size distributions of individual ash particles from both DTFS and industrial scale experiments. 200 kV Jeol JEM 2010 TEM with a Link EDX system was used for high resolution imaging and compositional analyses, respectively, of ultrafine ash particles.

4. Comparison of the ash formation in the full-scale plants and the DTFS

4.1 Particle size distributions

The mass size distributions of the fly ash particles were determined in the size range 0.01 - 100 μm . The size distributions from the DTFS and the power plants 1 and 2 were very close to each other for both coals A and B with major peaks at about 15 - 20 μm . This means that large ash particle formation seemed to be similar in the DTFS and at the power plant furnaces, and that the extent of ag-

glomeration of the mineral particles to form ash particles was the same in the DTFS and the power plant.

The mass size distributions both at the DTFS and at the power plant showed a distinct submicron mode in the particle size $< 0.5 \mu\text{m}$, Figure 3. This mode was mainly formed from the vaporized ash fraction that formed new particles by nucleation. The vaporized ash fraction was assumed to be the particle concentration in the submicron mode. Table 1 shows the total particle concentrations, the particle concentrations in the submicron mode and the vaporized ash fractions at the power plant 1 and at the DTFS for the coals A and B. The total fly ash particle concentrations for both coals were higher at the power plant, because the DTFS was operated with higher stoichiometry. The oxygen concentrations in the DTFS were 8 % and 15 % with coal A, and 15 % with coal B. The air / fuel ratio at the power plant was 1.2, whereas in the DTFS it was 2.7 for coal A with 8 % O_2 , 4.7 with 15 % O_2 , and 4.4 for coal B with 15 % O_2 . The coal feed rate was 0.5 g/min with both coals.

Table 1. Total particle concentrations and vaporized ash fractions for coals A and B in the power plants and in the DTFS. DTFS test results are presented for two feed air oxygen concentrations, 8% and 15%.

Test	Total particle concentration [g/Nm ³]	Vaporized concentration [mg/Nm ³]	Vaporized fraction [%]
DTFS, feed rate 0.5 g/min			
Coal A, 8 % O_2	8.3	26	0.31
Coal A, 15 % O_2	8.8	40	0.45
Coal B, 15 % O_2	5.3	75	1.4
Power plant 1			
Coal A	18.8	68	0.36
Coal B	6.9	87	1.3
Power plant 2			
Coal A	14.4	65	0.45

The vaporized ash fraction with coal A at the power plant 1 was 0.36 % and at the power plant 2 0.45 %. In the DTFS it was 0.31 % with 8 % O_2 and 0.45 % with 15 % O_2 . The vaporized fractions for coal B at the power plant and the

DTFS were 1.3 and 1.4, respectively. Hence even though the total particle concentrations in the DTFS were lower than at the power plant due to more dilute combustion conditions, the mass fraction of the ash that vaporized during combustion was the same in both processes. In the DTFS with coal A, vaporized ash fraction was larger with higher O₂ concentration, as can be expected, because of the higher char combustion temperature. It has to be noted that even though the vaporized ash fraction for coal A was smaller than for coal B, in the full-scale power plant 1 the concentrations of the submicron particles were very close to each other, 68 and 87 mg/Nm³, respectively, because the total particle loading during the combustion of coal A was higher. More detailed description of ultra-fine ash formation mechanisms in industrial scale boilers is given by Kauppinen et al. (1996).

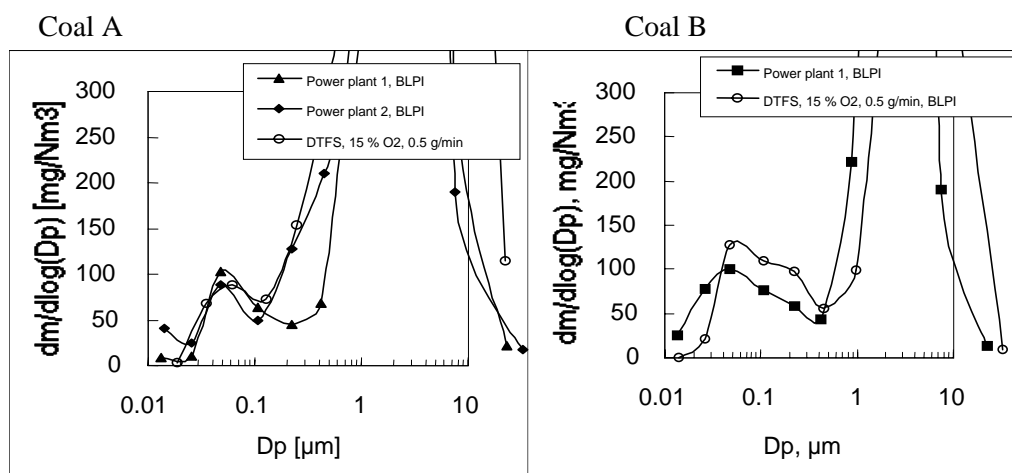


Figure 3. The submicron particle size distributions from DTFS and plants 1 and 2 with coals A and B.

4.2 Elemental composition

Table 2 shows the submicron fume composition for the DTFS and the power plant 1 as determined from low-pressure impactor samples. The elemental concentrations of the major compounds, Si, Al, Ca, Fe and Mg, in the fine particle size range (< 0.5 µm) were converted to oxides and normalized to 100%. Calcium and aluminum were clearly more abundant in the particles from the power plant than from the DTFS, and hence the relative amount of silicon was smaller

Table 2. Elemental composition of the fine particles (< 0.5 μm) with coal A. Major elements (Al, Ca, Si, Fe, Mg) converted to oxides.

Compound	Power plant 1	DTFS 15 % O ₂ , 0.5 g/min
SiO ₂ %	43	61
Al ₂ O ₃ %	24	15
FeO %	8	7
CaO %	23	14
MgO %	2	3

in the particles from the power plant. The relative amounts of iron and magnesium remained almost the same in the power plant and the DTFS.

The size distributions (Figure 4) show the abundance of Al and Ca in the power plant submicron particles as compared to the submicron particles from the DTFS with coal A. The elemental size distributions for Al and Ca from the power plant showed a distinctive submicron mode, whereas the size distributions from the DTFS mainly showed the tail of the major supermicron particle mode. Fe and Mg size distributions had clear submicron modes both at the power plant and the DTFS, even though the mode from the DTFS was in a slightly smaller particle size than from the power plant. The Si concentration in the submicron samples was close to the detection limit of the analysis, and the size distributions are not presented here.

Lind et al. (1995) discusses the mineral transformations and subsequent formation of supermicron ash particles during combustion in industrial scale boilers. Mineral transformations based on CCSEM at DTFS experiments have been discussed by Srinivasachar et al. (1995).

4.3 Particle morphology

The shape of the submicron particles formed in the DTFS and power plant were studied with SEM and TEM (Kauppinen et al. 1996). The ultrafine particles were long chain-like agglomerates as observed with SEM (Figure 5). The shape of the primary particles in neither case was exactly spherical. The primary particles in both cases seemed to be formed from smaller clusters. The cluster size in

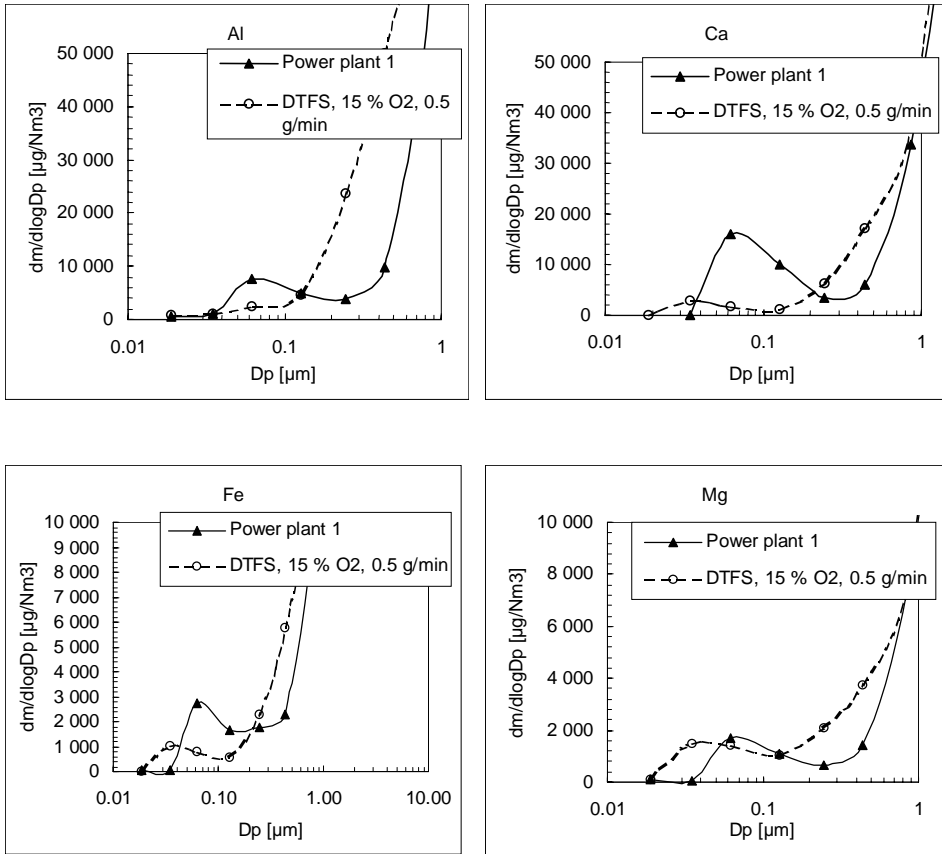
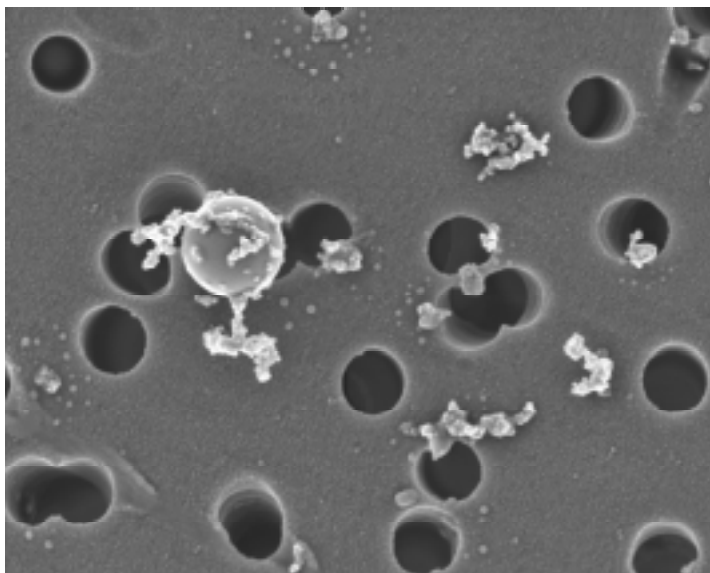


Figure 4. Submicron particle size distributions of Al, Ca, Fe, and Mg from DTFS and plant 1 for coal A.

the DTFS was around 1.5 nm and in the power plant around 5 nm. The clusters were probably formed by nucleation in the boundary layer of the burning char particle. Then they collided with each other and sintered forming larger particles. The temperature or the residence time after collision was not long enough for the total sintering to occur. This resulted in the irregular shape of the particles. These irregular particles then moved on to colder regions in the furnace and continued to collide with each other. The collisions lead to the formation of the chain-like agglomerates, when the temperature was too low for any significant sintering.

a)



b)

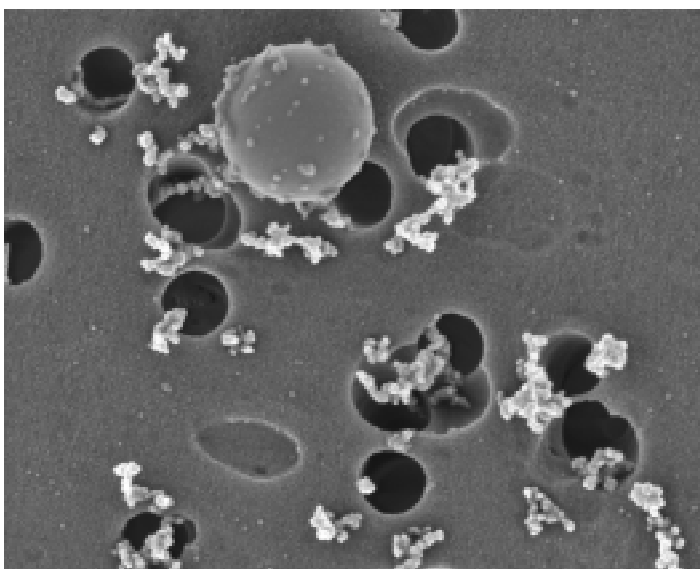


Figure 5. SEM micrographs of the fly ash particles from DTFS and power plant 1 with coal B. a) DTFS, coal B, 15 % O₂, 0.5 g/min, feed rate, b) Power plant 1, coal B.

The particle sizes of the submicron particles at both power plants and with both coals were very stable during the measurements. The submicron particle size in the power plant 1 was approximately 140 nm with both coals A and B. In the plant 2 with coal A it was approximately 90 nm. Even though the submicron particle size with coal A from the plant 1 was larger than from the plant 2, the total fraction of the vaporized ash was the same. Micrographs taken from the submicron particles from the plants 1 and 2 with coal A show that the primary particle size in both cases was almost equal, but that in plant 2 the agglomerates are shorter.

4.4 The effect of particle combustion temperature on the particle size

The size of the submicron particles in different combustion conditions was studied in the DTFS. Oxygen concentration of the feed air was varied to obtain different particle burning temperatures. Different coal feed rates were also tested. The submicron agglomerated particle size was found to be very sensitive to both varying oxygen concentration and feed rate, Figure 6. With increasing oxygen concentration in the combustion air, the size of the submicron particles grew for all the coals. The particle size dependence on the oxygen concentration and hence particle burning temperature seemed to be close to linear for all the coals. The ash vaporization and the submicron particle formation was highly sensitive to the coal characteristics, because the slope of the growth line varied for different coals.

The coal feed rate has a reverse effect as a function of stoichiometry. When air / fuel ratio increases, the coal feed rate decreases, and the submicron particles get smaller. With coal C using 15% oxygen, the feed rate 0.5 g/min gives stoichiometry 2.9 and fine particle size 35 nm. Increasing the coal feed rate to 1.0 g/min decreases the stoichiometry to 1.9 and increases the fine particle size to 68 nm. This means that the increasing oxygen concentration enhances the vaporization and submicron particle growth, which results from the increase in the particle burning temperature. On the other hand, the increase in the stoichiometry but decrease in the feed rate suppresses the vaporization. With higher feed rates, the coal / air mixture is more dense and the burning particles are close to

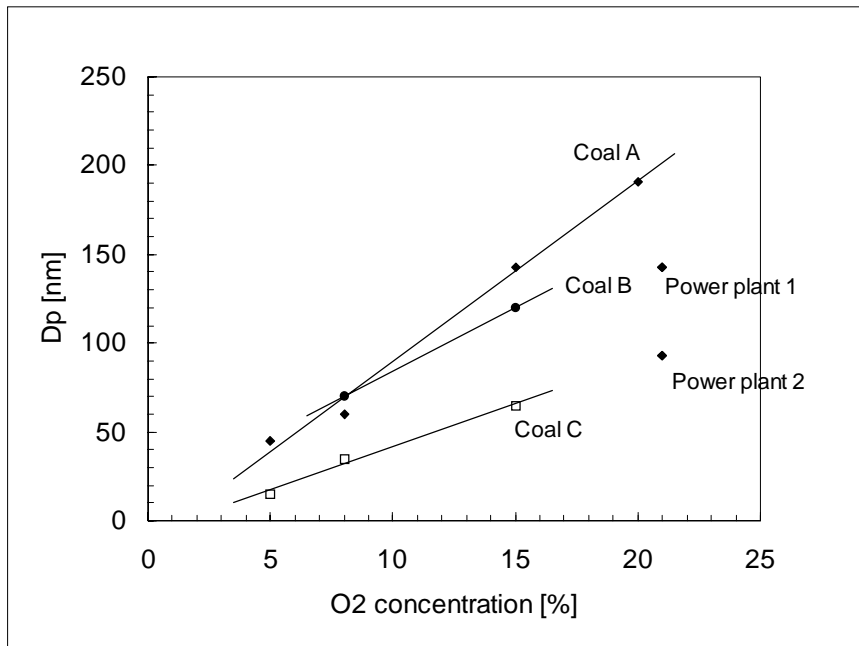


Figure 6. The effect of oxygen concentration and, consequently, combustion temperature on the fine particle size during DTFS tests. The power plant results are for comparison.

each other. Then the heat from burning particles heats also the neighboring particles and the temperature of the cloud increases. In the more dilute mixtures with lower feed rates the particles are far from each other and are less likely to be affected by the heat emitted from the other particles. Also, the gas atmosphere encountered by the particles in the dense cloud may be more reducing than the one encountered by the particles in the more dilute conditions. Clearly, according to the results of this study, the heating effect of the particle cloud must be taken into consideration when designing laboratory combustion tests.

4.5 ESP collection efficiency

ESP collection efficiency was studied both at field scale systems and at laboratory-scale pilot ESP. Figure 7 shows the penetration as the function of particle diameter as determined with the low pressure impactor (BLPI) method. Maximum penetration was found from 0.1 to 0.6 μm particle diameter. Similar

penetration curves were determined with the DMA method. The results on ultrafine ash penetration through the ESP have been discussed in detail by Mohr et al. (1996). The effect of ESP operation conditions on ESP collection efficiency is shown in Figure 8 as outlet size number size distributions measured at constant inlet size distributions but varying ESP electrical operation (pulsing) and gas humidity. Ultrafine ash collection efficiency can be significantly improved by pulsing the current into the ESP as well as increasing the gas humidity. In addition, ESP collection efficiency increased when reducing ESP operation temperature. The charge size distributions of ash particles at ESP outlet as measured with ELPI provided explanations to the observed ESP behavior. The average charge per particle was measured to be highest when operating ESP in the pulsed mode at high humidity conditions. The charge was lowest when operating ESP at constant current mode without water injection into the combustion gas upstream the ESP.

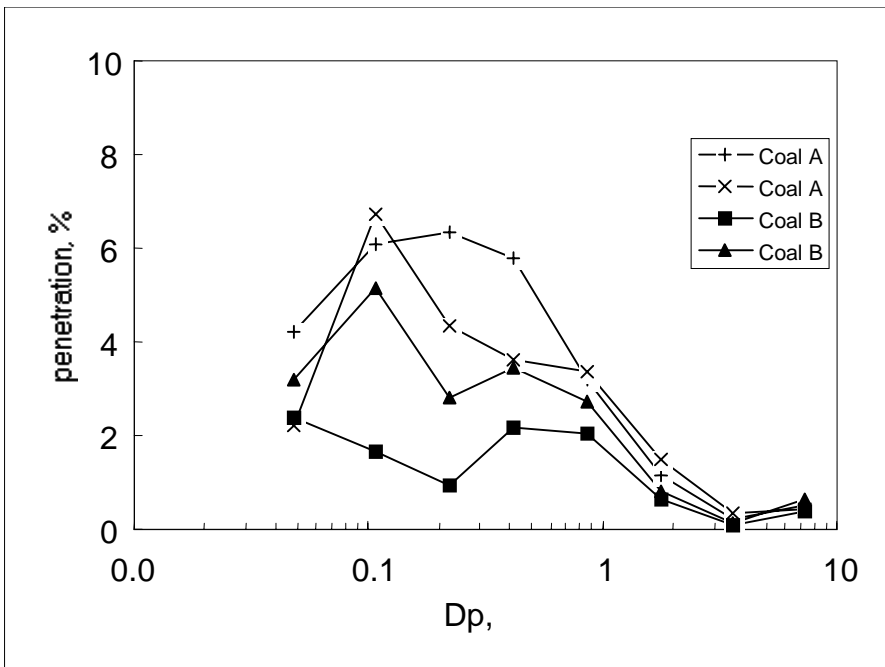


Figure 7. The ESP penetration at power plant 1 as determined with low-pressure impactors.

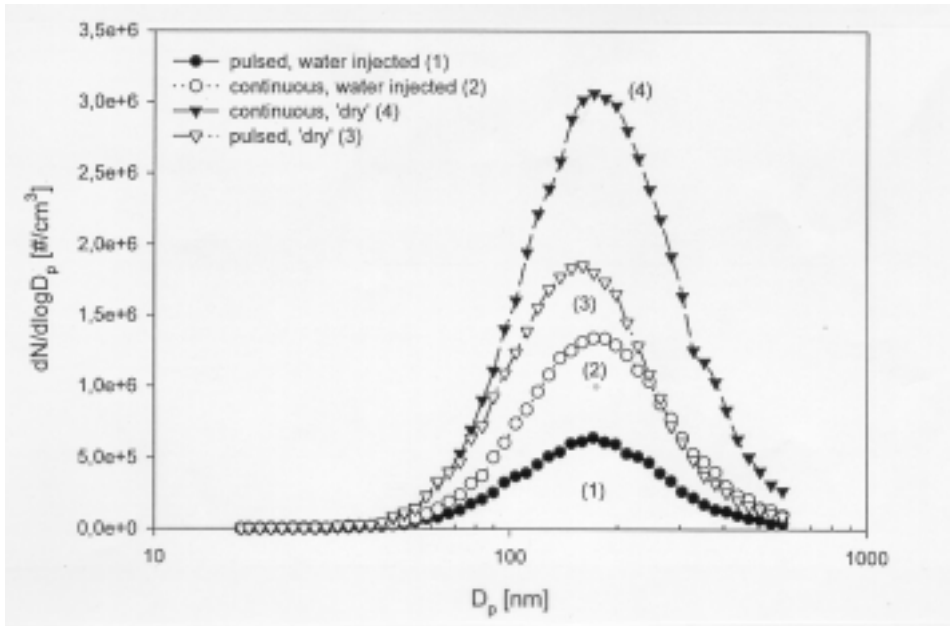


Figure 8. The effect of ESP operation conditions on ultrafine ash emissions, shown as ESP outlet number size distributions determined with DMA.

References

- Christensen, K. A. 1995. The formation of submicron particles from the combustion of straw. Ph.D. Thesis. Copenhagen: Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark.
- Hillamo, R. E. & Kauppinen, E. I. 1991. On the performance of the Berner Low Pressure Impactor. *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 14, pp. 33 - 47.
- Hinds, W. C. 1982. *Aerosol technology. Properties, behaviour, and measurement of airborne particles.* New York: John Wiley & Sons.
- Kauppinen, E. I. 1992. On the determination of continuous submicrometer liquid aerosol-size distributions with low pressure impactors. *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 16, pp. 171 - 197.
- Kauppinen, E., Lind, T., Valmari, T., Ylätaalo, S. & Jokiniemi, J. 1996. The structure of submicron ash from pulverized combustion of South African and

Colombian coals. In: Baxter L. & DeSollar. R. (eds.). Proc. Applications of Advanced Technology to Ash-related Problems in Boilers, Engineering Foundation Conference, Waterville Valley, 16 - 21 July 1995. Pp. 471 - 484.

Lind, T., Kauppinen, E., Valmari, T., Klippel, N. & Mauritzson, C. 1996. Ash transformations in the real-scale PCC of South African and Colombian coals. In: Baxter L. & DeSollar. R. (eds.). Proc. Applications of Advanced Technology to Ash-related Problems in Boilers, Engineering Foundation Conference, Waterville Valley, 16 - 21 July 1995. Pp. 437 - 449.

Keskinen, J., Pietarinen, K. & Lehtimäki, M. 1992. Electrical Low Pressure Impactor. *J. Aerosol Sci.*, vol. 23, pp. 353 - 360.

Linak, W. P. & Peterson, T. W. 1986. Mechanisms governing the composition and size distribution of ash aerosol in a laboratory pulverized coal combustor. Twenty-first Symposium (International) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Institute. Pp. 399 - 410.

Markowski, G. R., Ensor, D. S., Hooper, R. G. & Carr, R. C. 1980. A submicron aerosol mode in flue gas from a pulverized coal utility boiler. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 14, pp. 1400 - 1402.

Mohr, M., Ylätaalo, S., Klippel, N., Kauppinen, E., Riccius, O. & Burtscher, H. 1996. Submicron fly ash penetration through electrostatic precipitators at two coal power plants. *Aerosol Sci. Tech.*, vol. 24, pp. 191 - 204.

Pope, C. A. III, Thun, M. J., Namboodiri, M. M., Dockery, D. W., Evans, J. S., Speizer, F. E. & Heath, Jr., C. W. 1995. Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults. *Amer. J. Resp. Critical Care Med.*, vol. 151, pp. 669 - 674.

Quann, R. J. & Sarofim, A. F. 1986. A scanning electron microscopy study of the transformations of organically bound metals during lignite combustion. *Fuel*, vol. 65, pp. 40 - 46.

Quann, R. J., Neville, M. & Sarofim, A. F. 1990.. A laboratory study of the effect of coal selection on the amount and composition of combustion generated submicron particles. *Combust. Sci. and Tech.*, vol. 74, pp. 245 - 265.

Senior, C. L. & Flagan, R. C. 1984. Synthetic chars for the study of ash vaporization. Twentieth Symposium (Int'l) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Institute, pp. 921 - 929.

Srinivasachar, S., Porle, K., Samuelsson, I., Mauritzson, C., Kauppinen, E., Lind, T. & Ylätaalo, S. 1996. Coal ash characterization and precipitator performance. In: Proc. Powergen 1995, Anaheim, USA.

Taylor, D. D. & Flagan, R. C. 1982. The influence of combustor operation on fine particles from coal combustion. *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 1, pp. 103 - 117.

Wornat, M. J., Hurt, R. H., Yang, N. Y. C. & Headley, T. J. 1995.. Structural and compositional transformations of biomass chars during combustion. *Combust. & Flame*, vol. 100, pp. 131 - 143.

Publications

Hautanen, J., Kilpeläinen, M., Kauppinen, E., Jokiniemi, J. & Lehtinen, K. 1995. Electrical agglomeration of aerosol particles in an alternating electric field. *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 22, no. 2, pp. 181 - 189.

Lehtinen, K., Jokiniemi, J., Kauppinen, E. & Hautanen, J. 1995. Kinematic coagulation of charged droplets in an alternating electric field. *Aerosol Sci. Tech.* Vol, 23, no 3, pp. 422 - 430.

Kauppinen, E., Lind, T., Valmari, T., Ylätaalo, S. & Jokiniemi, J. 1996. The structure of submicron ash from pulverized combustion of South African and Colombian coals. In: Baxter L. & DeSollar. R. (eds.). Proc. Applications of Advanced Technology to Ash-related Problems in Boilers, Engineering Foundation Conference, Waterville Valley, 16 - 21 July 1995. Pp. 471 - 484.

Lind, T., Kauppinen, E., Valmari, T., Klippel, N. & Mauritzson, C. 1996. Ash transformations in the real-scale PCC of South African and Colombian coals. I In: Baxter L. & DeSollar. R. (eds.). Proc. Applications of Advanced Technology to Ash-related Problems in Boilers, Engineering Foundation Conference, Waterville Valley, 16 - 21 July 1995. Pp. 437 - 449.

Mohr, M., Ylätaalo, S., Klippel, N., Kauppinen, E., Riccius, O. & Burtscher, H. 1996. Submicron fly ash penetration through electrostatic precipitators at two coal power plants. *Aerosol Sci. Tech.*, vol. 24, pp. 191 - 204.

Hautanen, J., Watanabe, T., Tsuchida T., Koizumi, Y., Tochikubo, F., Kauppinen, E., Lehtinen, K. & Jokiniemi, J. 1997. Electrical agglomeration of bipolarly charged aerosol particles. Submitted for publication in *Aerosol Sci. Technol.*

Laitinen, A., Hautanen, J., Keskinen, J., Kauppinen, E., Jokiniemi, J. & Lehtinen, K. 1997. Bipolar charged aerosol agglomeration with alternating electric field in laminar gas flow. *Journal of Electrostatics*, vol. 38, pp. 303 - 315.

Hautanen, J., Kilpeläinen, M., Kauppinen, E., Jokiniemi, J. & Lehtinen, K. 1993. Electrical agglomeration of aerosol particles. In: Mikkanen, P., Hämeri, K. & Kauppinen, E. (eds.). *Proc. 5th Finnish National Aerosol Symposium, Helsinki 1 - 3 June 1993*. P. 118. (Report Series in Aerosol Science 23.).

Kauppinen, E., Jokiniemi, J., Lehtinen, K., Hautanen, J. & Kilpeläinen, M. 1993. Electrical combustion aerosol agglomeration. In: *Proc. 1993 European Aerosol Conference, Duisburg 4 - 8 October 1993*. *J. Aerosol Sci.*, vol. 24, no. S1, pp. 11 - 12.

Kauppinen, E., Ylätaalo, S., Joutsensaari, J., Jokiniemi, J. & Hautanen, J. 1993. Electrostatic precipitator penetration function for pulverised coal combustion aerosols. *Proc. 10th Particulate Control Symposium & 5th International Conference on Electrostatic Precipitation, Washington 5 - 8 April 1993*. Vol. 1. 11 p.

Lehtinen, K., Jokiniemi, J., Hautanen, J. & Kauppinen, E. 1993. Theoretical studies on electrical agglomeration of a bimodal aerosol. In: Mikkanen, P., Hämeri, K. & Kauppinen, E. (eds.). *Proc. 5th Finnish National Aerosol Symposium, Helsinki 1 - 3 June 1993*. Pp. 105 - 107. (Report Series in Aerosol Science 23.)

Watanabe, T., Tochikubo, F., Koizumi, Y., Tsuchida, T., Hautanen, J., & Kauppinen, E. 1993. Submicron particle agglomeration by an electrostatic agglomerator. *Proc. 10th Particulate Control Symposium & 5th International Conference on Electrostatic Precipitation, Washington 5 - 8 April 1993*. Vol. 1. 14 p.

Ylätaalo, S., Kauppinen, E., Joutsensaari, J. & Jokiniemi, J. 1993. Electrostatic precipitator penetration function for pulverised coal combustion aerosols at different boiler loadings. In: Mikkanen, P., Hämeri, K. & Kauppinen, E. (eds.). Proc. 5th Finnish National Aerosol Symposium, Helsinki 1 - 3 June 1993. Pp. 125 - 130. (Report Series in Aerosol Science 23.)

Ylätaalo, S., Kauppinen, E., Joutsensaari, J., Jokiniemi, J. & Hautanen, J. 1993. Dependence of electrostatic precipitator penetration function on the pulverized coal combustion conditions. In: Proc. 1993 European Aerosol Conference, Duisburg 4 - 8 October 1993. J. Aerosol Sci., vol. 24, no. S1, pp. 587 - 588.

Hautanen, J., Watanabe, T., Tsuchida T., Koizumi, Y., Tochikubo, F., Kauppinen, E., Lehtinen, K. & Jokiniemi, J. 1995. Brownian agglomeration of bipolarly charged aerosol particles. In: Proc. 1995 European Aerosol Conference, Helsinki 18 - 22 September 1995. J. Aerosol Sci., vol. 26, no. S1, pp. 21 - 22.

Hautanen, J., Watanabe, T., Tsuchida, T., Koizumi, Y., Tochikubo, F., Laitinen, A., Kauppinen, E., Jokiniemi, J. & Lehtinen, K. 1995. Aerosol particle concentration reduction by bipolar agglomeration. In: Proc. EPRI/DOE International Conference on Managing Hazardous and Particulate Air Pollutants, Toronto 15 - 17 August 1995. 10 p.

Kauppinen, E., Lind, T., Tapper, U., Valmari, T., Joutsensaari, J. & Jokiniemi, J. 1995. Fine particle size and air toxics concentration measurement down to 0.01 μm with low pressure impactors. In: Proc. EPRI/DOE International Conference on Managing Hazardous and Particulate Air Pollutants, Toronto 15 - 17 August 1995. 14 p.

Kauppinen, E., Lind, T., Valmari, T., Ylätaalo, S., Joutsensaari, J., Jokiniemi, J., Mohr, M., Riccius, O., Klippel, N., Mauritzson, C., Lehtinen, K. & Porle, K. 1995. Fly ash formation at PC boilers firing South African and Colombian coals. In: Proc. EPRI/DOE International Conference on Managing Hazardous and Particulate Air Pollutants, Toronto 15 - 17 August 1995. 15 p.

Laitinen, A., Hautanen, J., Keskinen, J., Kauppinen, E., Jokiniemi, J. & Lehtinen, K. 1995. Agglomeration of bipolarly charged aerosol particles in alternating electric field. In: Proc. 1995 European Aerosol Conference, Helsinki 18 - 22 September 1995. J. Aerosol Sci., vol. 26, no. S1, pp. 739 - 740.

Lind, T., Kauppinen, E., Valmari, T., Klippel, N. & Mauritzson, C. 1995. Compositional penetration of pulverized coal combustion fly ash through the electrostatic precipitator. In: Proc. 1995 European Aerosol Conference, Helsinki, Finland 18 - 22 September 1995. *J. Aerosol Sci.*, vol. 26, no. S1, pp. 13 - 14.

Mohr, M., Ylätaalo, S., Riccius, O. & Kauppinen, E. 1995. Formation of ultrafine particles inside an electrostatic precipitator caused by interaction of denitrification unit and corona discharge. In: Proc. 1995 European Aerosol Conference, Helsinki 18 - 22 September 1995. *J. Aerosol Sci.*, vol. 26, no. S1, pp. 871 - 872.

Porle, K., Klippel, N., Riccius, O., Kauppinen, E. & Lind, T. 1995. Full scale ESP performance after PC-boilers firing low sulfur coals. In: Proc. EPRI/DOE International Conference on Managing Hazardous and Particulate Air Pollutants, Toronto 15 - 17 August 1995. 12 p.

Watanabe, T., Tochikubo, F., Hautanen, J. & Kauppinen, E. 1995. Review of particle agglomeration. In: Proc. 1995 European Aerosol Conference, Helsinki, Finland 18 - 22 September 1995. *J. Aerosol Sci.*, vol. 26, no. S1, pp. 19 - 20.

Ylätaalo, S. & Kauppinen, E. 1995. Laboratory studies on electrostatic precipitation of pulverised coal combustion fly ash. In: Proc. EPRI/DOE International Conference on Managing Hazardous and Particulate Air Pollutants, Toronto 15 - 17 August 1995. 10 p.

Lind, T., Kauppinen, E., Srinivasachar, S., Porle, K., Gurav, A. & Kodas, T. 1996. Submicron agglomerate particle formation in laboratory and full-scale pulverized coal combustion. In: Proc. 1996 European Aerosol Conference, Delft 9 - 12 September 1996. *J. Aerosol Sci.*, vol. 27, no. S1, pp. 361 - 362.

Srinivasachar, S., Porle, K., Samuelsson, I., Mauritzson, C., Kauppinen, E., Lind, T. & Ylätaalo, S. 1996. Coal ash characterization and precipitator performance. In: Proc. Powergen 1995, Anaheim, USA.

Ylätaalo, S., Kauppinen, E., Joutsensaari, J., Jokiniemi, J., Hautanen, J. & Kilpeläinen, M. 1993. Pulverised coal combustion aerosol penetration through the electrostatic precipitator. In: Abstracts the American Association for Aerosol Research 12th Annual Meeting, Oak Brook 11 - 15 October 1993. P. 179.

Kauppinen, E., Lind, T., Valmari, T., Ylätaalo, S., Jokiniemi, J., Mohr, M., Porle, K., Gurav, A. & Kodas, T. 1995. Fly ash formation and penetration through the electrostatic precipitator at PC boilers firing South African and Colombian coals. In: Abstracts the The American Association for Aerosol Research 14th Annual Meeting. Pittsburgh 9 - 13 October 1995. P. 233.

Ylätaalo, S.: Kauppinen, E. 1995. Pulverized coal combustion fly ash penetration through the laboratory scale electrostatic precipitator. In: Abstracts of the American Association for Aerosol Research 14th Annual Meeting. Pittsburgh 9 - 13 October, 1995. P 34.

Kauppinen, E., Lind, T., Valmari, T., Ylätaalo, S., Jokiniemi, J., Powell, Q., Gurav, A., Kodas, T., Srinivasachar, S. & Porle, K. 1996. Ultrafine aerosol formation during pulverized coal combustion. In: Berglund, M. P. (ed.). Abstracts of the XXX Annual Conference of the Finnish Physical Society, Espoo 21 - 23 March 1996. P. 16. Espoo: Helsinki University of Technology. (Report TKK-F-A747.)

Lind, T., Kauppinen, E., Ylätaalo, S., Srinivasachar, S., Porle, K., Riccius, O., Gurav, A. & Kodas, T. 1996. Formation of the ultrafine particles in pulverized coal combustion: comparative study of a drop-tube reactor and a full-scale furnace. In: Abstracts of the 26th International Symposium on Combustion, Naples 28 July - 2 August 1996. 1 p.

Schleicher, B., Lind, T., Kurkela, J. & Kauppinen, E. 1997. The electrostatic precipitator - a plasma assisted device to remove dust particles from a gas stream. In: Abstracts of the Dusty Plasma Workshop, Bad Honnef 15 - 17 January 1997. 22 p.

Schleicher, B., Lind, T., Kurkela, J., Kauppinen, E., Porle, K., Mauritzson, C. & Srinivasachar, S. 1997. Determination of the collection efficiency of an electrostatic precipitator for submicron particles. In: Abstracts of the American Association for Aerosol Research 16th Annual Meeting, Denver 13 - 17 October 1997. P. 228.

331Y The effect of future recovery boiler operation conditions on ESP performance

Mukana olevat yritykset ja organisaatiot

ABB, Ahlström Machinery, VTT

Yhteystiedot

ABB Power Oy, Ympäristötekniikka

Tutkimuspäällikkö Juha Pohjala

PL 20, 00601 Helsinki

Puh, (09) 5641, faksi (09) 752 4393

ABB Fläkt Industri AB, Air Pollution Control, Technology Center

Product Technology Manager Kjell Porle

S-35187 Växjö, Sweden

Ahlstrom Machinery Corporation

Tutkimusjohtaja Esa Vakkilainen

PL 5, 00441 HELSINKI

Puh.(09) 503911, faksi (09) 562 4085

VTT Kemiantekniikka, Aerosolitekniikan tutkimusryhmä

Johtava tutkija Esko Kauppinen

PL 1401, 02044 VTT

Puh. (09) 4561, faksi (09) 456 7021

Vastuunalainen johtaja/tutkijat

Vastuunalainen johtaja: Esko Kauppinen, VTT Kemiantekniikka

Tutkijat: Piri Mikkanen & Jorma Joutsensaari, VTT Kemiantekniikka

Projektin kesto

1.1.1996 - 31.12.1998

Summary

Alkali salt ash particles with typical concentrations of 20 - 30 g/Nm³ in the flue gases are efficient sulphur capturers thus preventing SO₂ emissions, but simultaneously they are a serious particle emission problem. Eventhough an electrostatic precipitator (ESP) is an efficient emission control device for fly ash, the particle capture efficiency is the poorest for particles in a size range 0.1 - 1 µm. Furthermore, during ESP operation the particles are depositing onto the ESP collector plates and onto electrode surfaces, where the deposited particle layer may sinter and react with the passing flue gases. Accordingly, deposits may be difficult to remove via rapping and thus ESP performance may significantly deteriorate. However, not enough detailed information on the particle size, composition and morphology is available to solve these problems when designing the ESP to collect recovery boiler fly ash particles.

The alkali salt fly ash particles were studied during extensive field studies at two industrial recovery boilers in Finland. A detailed characterisation of the particles in four operational conditions was carried out. The particle size was measured for a number size distribution with a differential mobility analyser connected to a condensation nucleus counter (DMA/CNC) and for a mass size distribution with a Berner type low pressure impactor (BLPI). The BLPI samples were further analysed with ion chromatography (IC) for a composition size distribution. The composition of the particles was further studied with an X-ray diffraction method (XRD) and an X-Ray absorption fine structure spectroscopy (XAFS). Individual particles were collected for analyses with a scanning electron microscope connected with an energy dispersive spectroscopy. Simultaneously with the particle characterisation the gas composition and the boiler operation was recorded.

In the measured high sulphidity, low K and Cl boilers particle mass size distribution is bimodal with the major peak at about 2 µm and the minor peak at about 20 µm. The number size distribution peaks at about 0.4 µm. The particles consist mainly of Na₂SO₄ with minor fraction of double salt (Na,K)SO₄. The Cl is present as NaCl. According to their morphology, four particle types are detected:

- spherical single particles about 0.5 μm in size,
- small agglomerates with primary particle size about 0.5 μm ,
- large agglomerates with primary particle size about 0.5 μm , and
- spherical single particles some micrometers in size.

Three first types of particles consist of Na, K, S, and O. In the spherical individual micrometer sized particles in addition to previous elements Si is detected.

1. Introduction

Alkali salt ash particles with typical concentrations of 20 - 30 g/Nm^3 in the flue gases can cause severe fouling and corrosion problems in the heat exchangers of the recovery boiler. Even though the gas passages are continuously sootblown, massive deposit accumulation may require an unexpected shutdown of the recovery boiler in order to remove the deposits from the heat exchangers. In case deposits are corrosive, accelerated tube thinning may occur, leading eventually to tube failure. Such shutdowns may interrupt the pulp production, which means significant financial losses. Alkali salt ash particles are also of significant importance in sulphur capture in the recovery boiler. The volatilised sulphur is captured by sodium and potassium species thus preventing appreciable gaseous sulphur emissions.

Recent concern of the adverse health effects of fine particles have increased the attention of their emission control. Even though the electrostatic precipitator (ESP) is an efficient emission control device for fly ash, the particle capture efficiency decreases for particles in size range 0.1 - 1 μm (Hautanen 1995), since the electric mobility of the particles has a minimum in this size range. For the recovery boiler ESP, the poorest efficiency is found for particles of about 0.7 μm in size (Mikkanen et al. 1995). Furthermore, the particles are depositing onto ESP collector plates and onto electrodes, where the deposited particle layer i.e. dust cake may sinter and react with the passing flue gases introducing to remove the dust cake. All these mentioned phenomena are critical in ESP design. However, not enough detailed information on the particle size, composition and morphology is available.

During our earlier work, a mechanistic fume formation model was presented by Jokiniemi et al. (1994, 1996). In the proposed fume formation mechanism, volatilised sodium reacts to form NaOH, which further converts to sulphates, if any SO₂ is present, or in strongly reducing atmosphere or during combustion of low sulphidity liquor, to carbonates. The equivalent reactions apply to potassium. Fume formation is initiated either by metal oxide seed particle formation in the boundary layer of a burning particle and subsequent heterogeneous condensation of Na₂SO₄ vapour. The observations from extensive characterisation studies at four operating recovery boilers support the basic assumptions adopted for the model (Mikkanen et al. 1998).

Some papers have been published on fume particle characteristics in the recovery boiler (Bosch et al. 1971, Esplin et al. 1973, Nguyen et al. 1979), based on standard inertial impactor measurements of fume particle size distributions downstream the heat exchangers. However, the earlier studies are not detailed enough to characterise the particles thoroughly. Therefore, we have studied the alkali fly ash characteristics by carrying out advanced aerosol measurements at operating industrial scale boilers. The fume particles were measured simultaneously with gas composition at ESP inlet at about 150 °C. Furthermore, the boiler operational conditions and the black liquor properties were simultaneously recorded. The particles were extracted from the flue gas with a dilution system and size classified with a differential mobility analyser coupled with a condensational nucleus counter (Knutson et al. 1975, DMA/CNC), and a Berner type low pressure impactor (Kauppinen 1992) down to 0.01 µm particle diameter. Samples were collected on planar filters for electron microscope analyses. The particles were analysed for their chemical composition with ion chromatography (IC). The composition of the particles was further studied with an X-ray diffraction method (Cahn et al. 1992, XRD) and an X-Ray absorption fine structure spectroscopy (Shah et al. 1995, XAFS). A high resolution scanning electron microscope (SEM) along with an energy disperse X-Ray diffraction spectroscopy (EDX) was applied for the morphology and the chemical composition of the individual particles.

2. Results

2.1 Operating parameters

The aerosol characterisation measurements were carried out at the UPM-Kymmene Kaukas and Kymi recovery boilers in Lappeenranta and in Kuusankoski, Finland. The operating parameters of the Kaukas boiler are shown in Table 1 and of the Kymi boiler during our measurements are shown in Table 2. The measurements were carried out at ESP inlet at about 130 - 150 °C.

Table 1. Operating parameters of the UPM-Kymmene Kaukas recovery boiler in Lappeenranta, Finland.

Date		15.6.1995
Load		Normal load
Black liquor		Softwood
Steam	kg/s	90
Black liquor	kg/s	35
Total air	m ³ /s	80

Table 2. Operating parameters of the UPM-Kymmene Kymi recovery boiler 2 in Kuusankoski, Finland.

Date		Tuesday 5.11.1996	Wednesday 6.11.1996	Thursday 7.11.1996
Black liquor		hardwood	mixed wood	mixed wood
Time		14:00-21:00	10:00-22:00	10:00-14:00
Steam	kg/s	43	58	54
Black liquor	kg/s	17.6	24.4	22.0
Oil burners, operating time		09:00-24:00	00:00-09:00	06:30-24:00
I air	m ³ /s	26	26	26
II air	m ³ /s	26	26	25

2.2 Measurement equipment

At ESP inlet, fume particles were size classified with a differential mobility analyser coupled with a condensational nucleus counter (Knutson et al. 1975, DMA/CNC) and a Berner type low-pressure impactor (Kauppinen 1991, BLPI). During the measurement of the number size distribution with the DMA/CNC, the particles larger than 2.9 μm were extracted from the sample with a pre-cyclone and the particles larger than 0.8 μm with a pre-impactor. Due to a high particle concentration in the flue gas, the samples were diluted. The DMA/CNC sample was diluted in two stages. The first ejector type dilutor (Koch et al. 1988) was placed into the flue gas channel and the dilution was carried out with cleaned, dehumidified and preheated air. The second ejector type dilutor was located outside the flue gas channel, therefore the dilution air required no heating. The total dilution ratio for the DMA/CNC sampling was 1 : 80. The DMA/CNC sampling time was 8 min per number size distribution and 1 - 8 size distribution measurements were executed before the sampling lines began to clog. The diluted sample flow rate to the DMA/CNC system was $5.0 \cdot 10^{-6} \text{ Nm}^3/\text{s}$. During the BLPI sampling, an axial type dilutor (Mikkanen et al. 1998) and the BLPI were placed into the flue gas channel, thus the cleaned and dehumidified dilution air was heated to the flue gas temperature. The total dilution ratio for the BLPI samples was 1:5.4, the sampling time was 30 s and the sample flow rate was $4.2 \cdot 10^{-4} \text{ Nm}^3/\text{s}$. Individual particles were collected for a scanning electron microscope connected with an energy dispersive X-Ray diffraction spectroscopy (SEM/EDX) analyses with the planar polycarbonate filter for 5-10 s with a sample flow rate of $8.3 \cdot 10^{-6} \text{ Nm}^3/\text{s}$. The size classified BLPI samples were further analysed with ion chromatography (IC) for water soluble Na, K, SO_4 , and Cl. The composition of the particles was further studied with an X-ray diffraction method (Cahn et al. 1992, XRD) and an X-Ray absorption fine structure spectroscopy (Shah et al. 1995; XAFS). The schematic of the measurement equipment is shown in Figure 1.

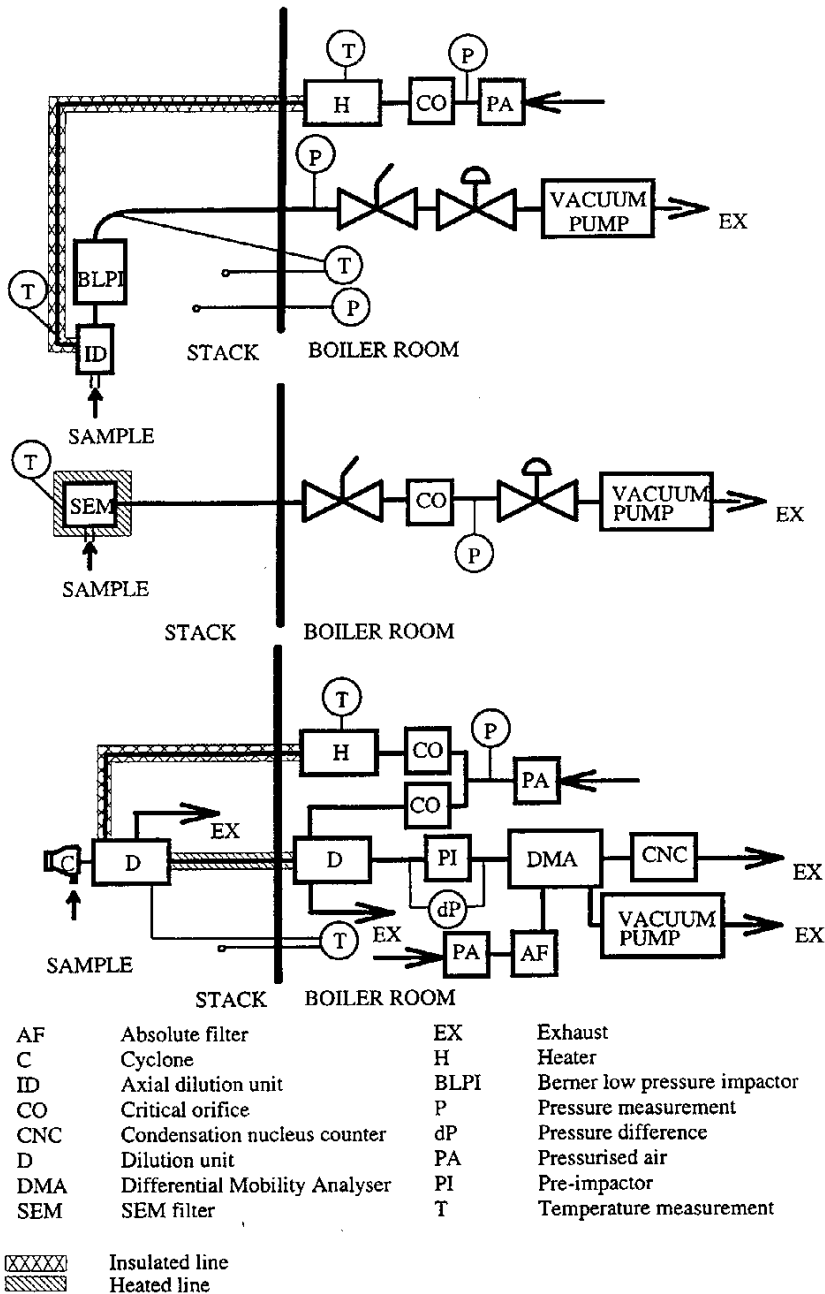


Figure 1. The measurement equipment used at ESP inlet during recovery boiler measurements.

2.3 Aerosol mass and composition size distributions at UPM-Kymmene KAUKAS recovery boiler

The mass size distribution measured with the BLPI during normal load operation at the ESP inlet is shown in Figure 2. The size distribution is bimodal with modes at about 2 μm and at about 20 μm .

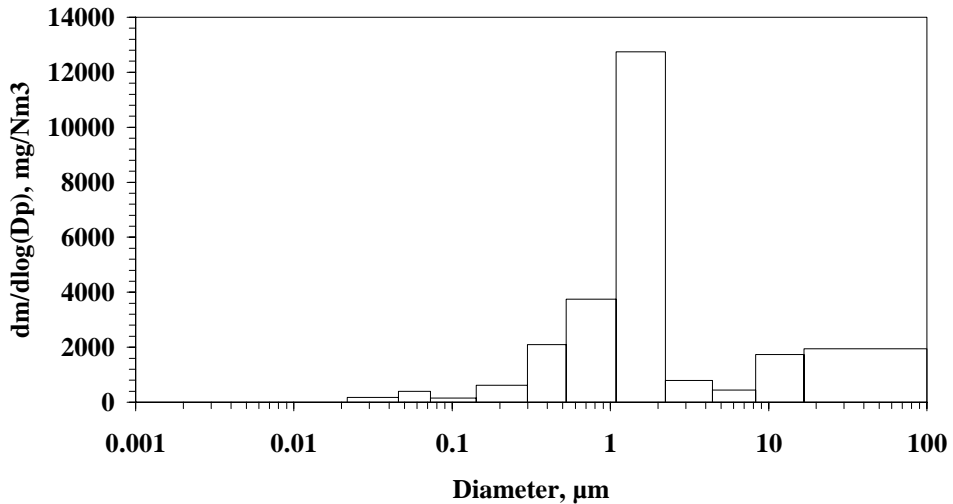


Figure 2. Mass size distribution measured at ESP inlet at UPM-Kymmene Kaukas recovery boiler during normal load operation.

The composition size distributions for water soluble Na, K, SO_4 , and Cl are shown in Figure 3. The size distributions of Na, K, and SO_4 are similar to the mass size distribution, but the Cl is enriched in particles smaller than 0.6 μm . The molar ratios of the Na and SO_4 in particles (Figure 4) indicate that the particles are mainly Na_2SO_4 in all sizes. The molar ratio of Cl and K (Figure 4) is significantly smaller than one, indicating that all potassium is not as chlorides. The Cl/K ratio increases when decreasing particle size.

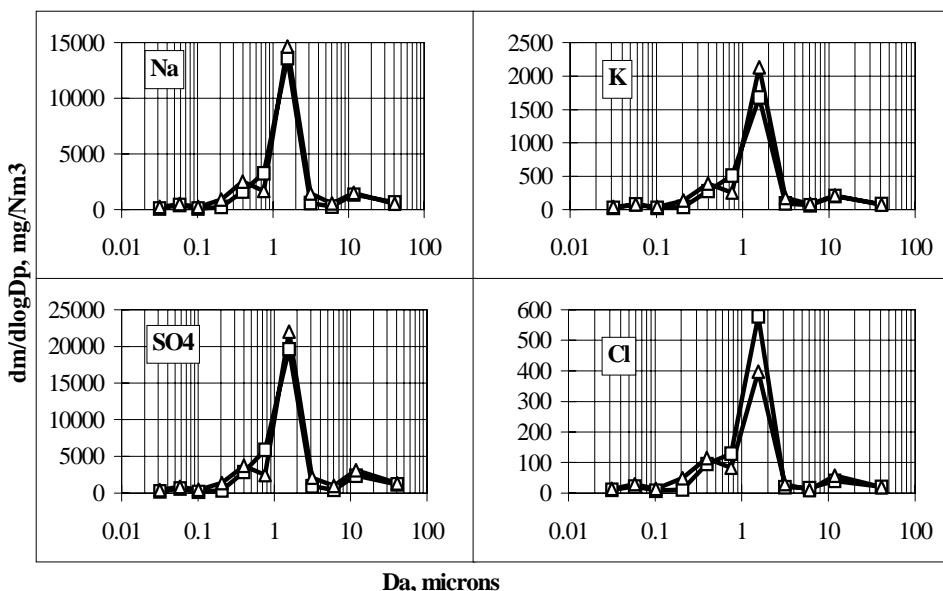


Figure 3. Composition size distribution for water soluble Na, K, SO_4 , and Cl measured at ESP inlet at UPM-Kymmene Kaukas recovery boiler during normal load operation.

2.4 Aerosol number and mass concentrations and size distributions at UPM-Kymmene Kymi recovery boiler

The total number concentration measured with the DMA/CNC and the total mass concentrations measured with the cyclone and the BLPI are given in Table 3.

Table 3. Total number and mass concentrations of particles measured at ESP inlet with DMA/CNC, cyclone, and BLPI.

			Tuesday	Wednesday	Thursday
Instrument	unit	notes	5.11.96	6.11.96	7.11.96
DMA/CNC, < 0.8 μm^*	$\#/\text{cm}^3$	average of 4 - 8 measurements	$1.6 \cdot 10^7$	$1.8 \cdot 10^7$	$1.3 \cdot 10^7$
cyclone, > 2.9 μm	mg/Nm^3	min. 20 min measurement	580	530	680
BLPI, < 2.8 μm	mg/Nm^3	30 s measure- ment	n.m.	12100 9100	e.m.

n.m. = not measured, * measured with pre-impactor

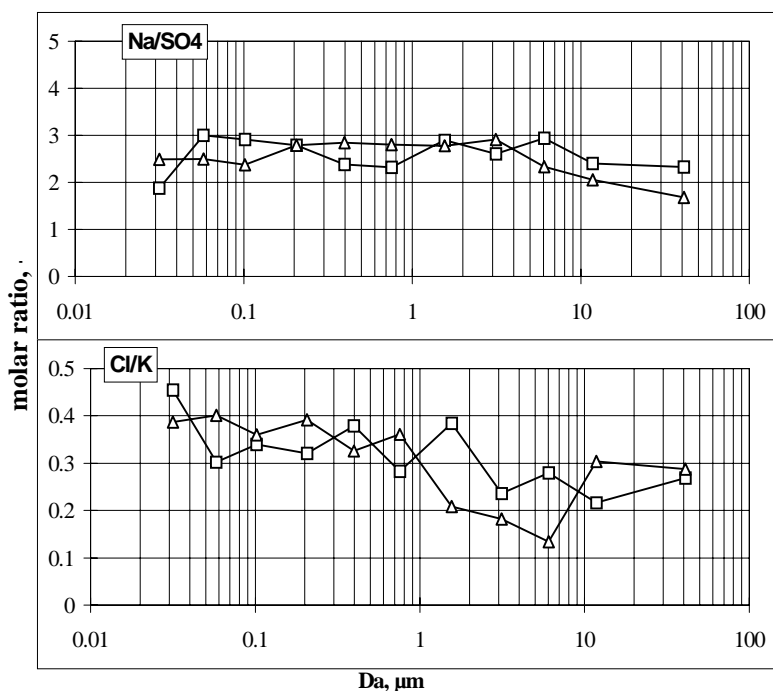


Figure 4. Molar ratios of $n\text{Na}/n\text{SO}_4$ and $n\text{Cl}/n\text{K}$ measured at ESP inlet at UPM-Kymmene Kaukas recovery boiler during normal load operation.

The number size distribution of particles measured at ESP inlet is shown in Figure 5. The results are reproducible. The pre-impactor of the DMA/CNC has significant effect on the size distribution, i.e. when sampling through the pre-impactor the concentration of the particles larger than 250 nm is significantly reduced. The geometric average particle size is slightly smaller during the co-burning of oil than during pure black liquor combustion (280 nm vs. 310 nm). Sootblowing had no effect on size or concentration of the fine particle mode.

The mass size distribution of the particles was measured during single operational condition. The mass size distribution for particles smaller than 3 μm was similar in both measurements, but the mode for particles larger than 3 μm changed radically. Similar result was obtained at Metsä-Botnia Kemi recovery boiler, during 1992 experiments due to sootblowing. The mass size distributions of the particles are shown in Figure 6.

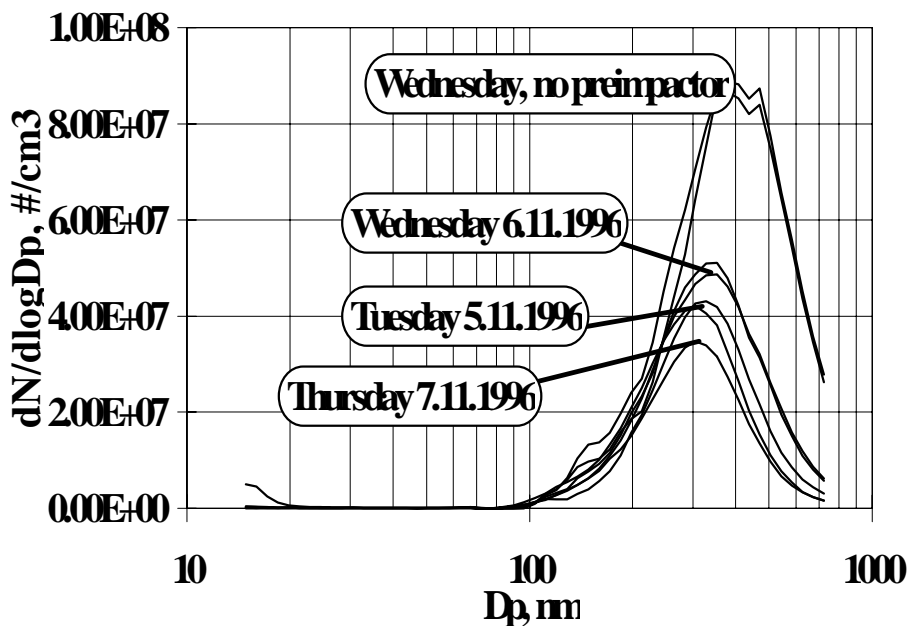


Figure 5. Number size distributions of the particles during the measurements at UPM-Kymmene Kymi recovery boiler 2.

2.5 Particle morphology

The individual particles collected on polycarbonate substrate were analysed with LEO Gemini 982 DSM field emission scanning electron microscope (SEM) connected to NORAN Voyager III X-ray analyser (EDX).

Four particle types were detected:

- spherical single particles about 0.5 μm in size
- small agglomerates with primary particle size about 0.5 μm
- large agglomerates with primary particle size about 0.5 μm
- spherical single particles some micrometers in size

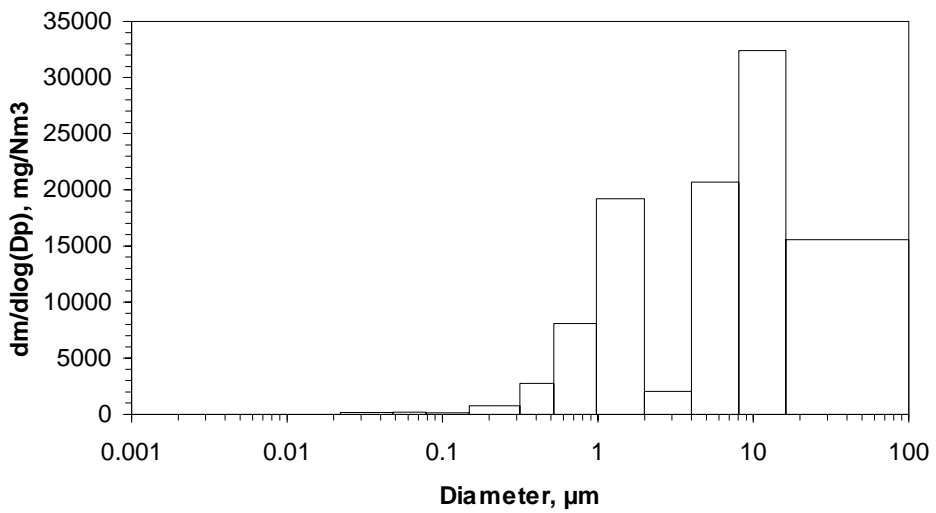
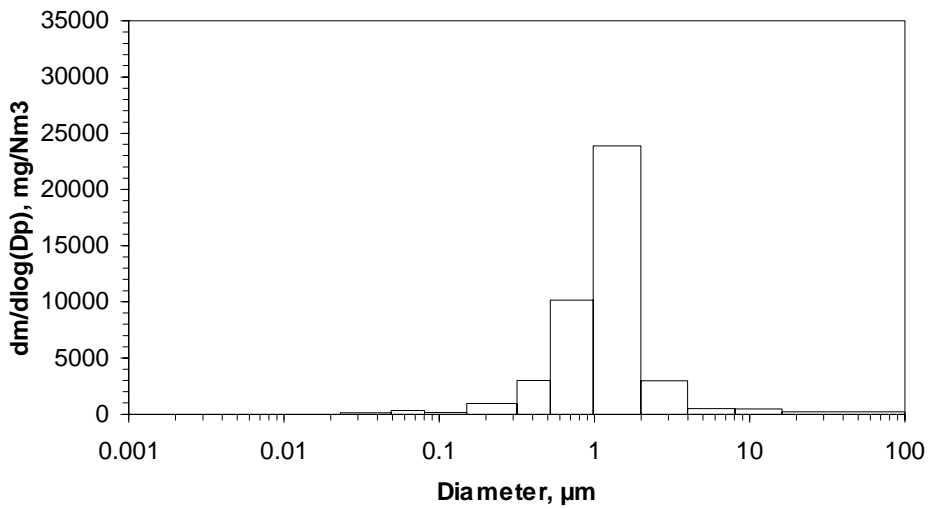


Figure 6. Mass size distributions of the particles during the measurements at UPM-Kymmene Kymi recovery boiler 2. The concentration of coarse particles in lower mass size distribution is significantly higher due to sootblowing during the measurement.

Three first types of particles consist of Na, K, S, and O. In the spherical individual micrometer sized particles in addition to previous elements Si was detected. The SEM micrographs of the single spherical particles and the small agglomerate are shown in Figure 7.

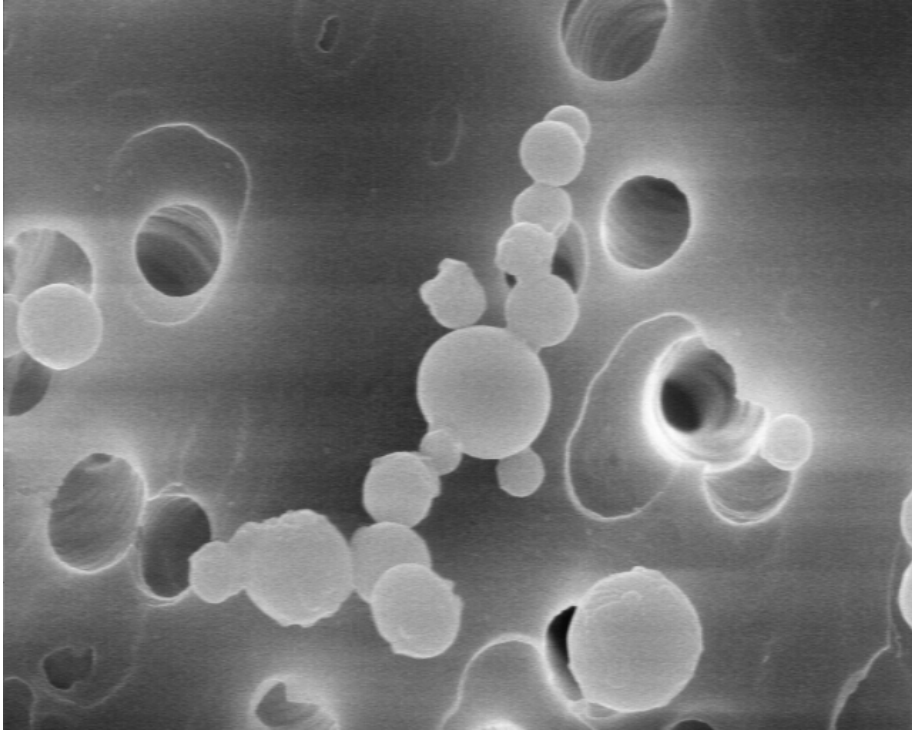


Figure 7. The SEM micrographs of the particles at the ESP inlet of the UPM-Kymmene Kymi recovery boiler 2. The size bar in the figure is 0.5 μm .

2.6 The form of alkali salt occurrence in particles

Traditionally, the composition of recovery boiler dust has been calculated based on ion concentrations analysed from the dust using an equilibrium assumption. In this study, the direct measurement of occurrence of species was applied for the first time. The molar ratio of Na/SO₄ in the particles is about 2 indicating the dominance of Na₂SO₄. This is consistent with the XRD results showing two crystalline phases of Na₂SO₄ (thenardite and sodium sulphate) and K₃Na(SO₄)₂ (aphthitalite). Since the molar ratio of potassium to sodium is about 0.1 aphthi-

talite is a minor component in the particles. Furthermore, the XAFS results demonstrate that the principal phase present in the cyclone fly ash from the UPM-Kymmene Kymi recovery boiler is sodium sulphate and a mixed Na, K sulphate, along with a minor concentration of NaCl. According to the XAFS results there is no evidence of any independent potassium compound, such as KCl.

References

Bosch, J. C., Pilat, M. J. & Hrutfiord, B. F. 1971. *Tappi*, vol. 54, no. 11, pp. 1871 - 1875.

Cahn, R. W., Haasen, P. & Kramer, E. J. (eds.). 1992. *Materials science and technology*, Vol. 2, Characterisation of materials. New York: Weinheim. ISBN 0-89573-690-X.

Esplin, G. J., Serenius, S. R. & McIntyre, A. D. 1973. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, vol. 74, no. 12, pp. 98 - 104.

Gökoglu, S. & Rosner, D. E. 1983. *Aerosol Sci. and Techn.*, vol. XX, no. 2, pp. 543 - 544.

Hautanen, J. 1995. *Agglomeration of charged aerosol particles 1995*. Academic Dissertation. Tampere: Tampere University of Technology. P. 164. ISBN 951-722-329-3. (Publications 158.)

Hinds, W. C. 1982. *Aerosol Technology*. New York: John Wiley & Sons, Inc. Pp. 153 - 157. ISBN 0-471-08726-2.

Jokiniemi, J., Lazaridis, M., Lehtinen, K. & Kauppinen, E. J. 1994. *Aerosol Sci.*, vol. 25, p. 429.

Jokiniemi, J. K., Pykönen, J., Mikkanen, P. & Kauppinen, E. I. 1996. *TAPPI Journal*, vol. 79, no. 7, pp. 171 - 181.

Kauppinen, E. 1992. *Experimental studies on aerosol size spectroscopy with multijet low-pressure inertial impactors*. Academic Dissertation. Espoo: Technical Research Centre of Finland. 40 p. + app. 94 p. ISBN 951-38-4064-6. (VTT Publications 86.)

Knutson, E. & Whitby, K. T. J. 1975. *Aerosol Sci.*, vol. 6, pp. 453 - 460.

Koch, W., Lödding, H., Mölter, W. & Munzinger, F. 1988. *Staub - Reinhaltung der Luft*, no. 48, pp. 341 - 344. (in German)

Mikkanen, P., Kauppinen, E., Ylätaalo, S., Jokiniemi, J. & Mäkinen, M. 1995. In: *Proc. EPRI/DOE International Conference on Managing Hazardous and Particulate Air Pollutants 1995*, Toronto 15 - 17 August 1995. 13 p.

Mikkanen, P., Kauppinen, E. I., Pyykönen, J., Jokiniemi, J. K., Aurela, M., Vakkilainen, E. K. & Janka, K. 1998. Submitted for publication in *Energy and Fuels*.

Nguyen, X. T. & Rowbottom, R. S. 1979. *Pulp & Paper Canada*, vol. 80, no. 10, pp. T318 - T324.

Shah, A. D., Huffman, G. P., Huggins, F. E., Shah, N. & Helble, J. J. 1995. *Fuel Processing Technology*, vol. 44, pp. 105 - 120.

329Y Sähkösuodattimen toiminnan parantaminen

Mukana olevat organisaatiot

Imatran Voima Oy

Yhteystiedot

Imatran Voima Oy, Teknologiakeskus
01019 IVO
Puh. (09) 85611, faksi (09) 563 2225

Vastuunalainen johtaja / Projektipäällikkö

Vastuunalainen johtaja: Jukka Leskelä, Imatran Voima Oy
Projektipäällikkö: Kalle Kaukonen, Imatran Voima Oy

Projektin kustannukset ja rahoitus

Kokonaiskustannukset: 1 022 500 mk
Rahoitus: Tekes 300 000 mk, IVO 720 000 mk

Projektin kesto

1.1.1996 - 31.12.1997

Tiivistelmä

Tämän kaksivuotisen projektin tavoitteena oli parantaa tuotantokäytössä olevien sähkösuodattimien toimintaa sekä kehittää analysoinnissa tarvittavia tutkimusmenetelmiä. Tarkoituksena oli selvittää käytössä olevien sähkösuodattimen heikentyneen toiminnan syitä ja tehdä ehdotukset toiminnan parantamiseksi.

Vuonna 1996 tutkittiin sekapolttolaitoksen sähkösuodatin. Tärkeimmiksi toimintaa heikentäviksi tekijöiksi todettiin virtausjakautuman epätasaisuus, sähkösuodattimen säätöjärjestelmän toiminnan heikkoudet, palamisen säädön epätasaisuus sekä polttoaineseoksesta aiheutuva suodattimen likaantuminen. - Ensimmäisissä suosituksina suodattimen toiminnan parantamiseksi olivat virtausjakautuman kuntoon saattaminen, uuden säätöjärjestelmän hankinta, palamiseen liittyvien säätäjien viritys sekä palamisilman happisäädön kunnostus.

Vuonna 1997 tutkittiin turvevoimalaitoksen sähkösuodattimeen toimintaan liittyviä korroosio- ja säätöongelmia. Tarkasteluissa havaittiin sähkösuodattimen ongelma-alueita mm. happokastepisteen alittuminen, pyörivän luvon aiheuttama savukaasuvirtauksen kanavoituminen (kylmä/kuuma), mittauksin todetut kanavistovuodot sekä savukaasun kosteuspitoisuus. - Pääasiallisina parannuskeinoina olivat savukaasun sekoittaminen ohjauslevyillä ennen suodatinta (vasen puoli kuumemmaksi), kanaviston ja luvon tiivistys, polttoaineen kosteuspitoisuuden alentaminen lisäämällä entistä kuivempaa puuperäistä polttoainetta. Sähköisen säädön (erotuskyky/sähkönkulutus) optimoinnissa löydettiin optimaaliset semipulssisuhteet kuhunkin suodatinkenttään

Projektissa saatiin runsaasti sekapolttoon ja sähkösuodattimen toimintaan liittyvää prosessi- ja mittaustietoa. Projektin painopiste oli laitekohtaisissa kenttämittauksissa sekä niistä saatavien tulosten ja näytteiden analysoinnissa. Kokeiden aikana erilaisissa ajotilanteissa tehtiin mm. useita sähkösuodatintarkistuksia sekä päästö- ja sähköisiä mittauksia ja analysoitiin happokastepisteolosuhteita, polttoaineseoksia ja lentotuhkaa. Mittausmenetelmiä ja suodatintarkistuksia saatiin kehitetyksi kokemusten perusteella.

1. Projektin toteutus

Projektissa valittiin vuonna 1996 tarkasteltavaksi sekapolttolaitoksen sähkösuodatin, joka oli 2-kenttäinen. Vuonna 1997 tarkasteltiin turvevoimalaitoksen sähkösuodatinta, joka oli 3-kenttäinen. Molemmissa sähkösuodattimissa oli esiintynyt tilapäisiä heikentyneen toiminnan jaksoja. Pääasialliset projektivaiheet kumpanakin vuonna olivat: ongelman määrittäminen, suodatintarkastukset, mittausuunnitelmat, mittaukset erilaisissa ajotilanteissa, analyysit ja raportit.

2. Tapahtumat 1996

21.5.96 Suodatinta koskevat viimeaikaiset tarkastukset käytiin läpi, lisäksi laitosrevision aikana sähkösuodatin tarkastettiin: levyt, langat, vasarat sekä 2/3 erotuskammion sisäpinnasta oli uusittu 1990 - 1991 syöpymisen takia. B-kennosta oli mennyt lankoja poikki. A-kennon langat eivät olleet katkeilleet.

3.6.-5.8.96 B-kentän katkenneet emissiolangat annettiin analysoitaviksi IVO:n materiaalilaboratorioon. Katkeamisen syynä oli pistekorrosio ja ravistelun aiheuttama väsyminen. Lankojen ohentumisen syynä oli eroosio.

15.8.96 Tarkistettiin suodattimen omat virta- ja jännitemittaukset rinnakkaismittausten avulla. Suodattimen omat mittaukset näyttivät oikein mittausepävarmuuden rajoissa. Tarkistusmittausten ohessa havaittiin, että säätöjärjestelmän toiminnassa oli puutteita: B-kentän jännitettä ei saatu nolaksi virtasäädön avulla, A-kentässä läpilyöntilaskuri toimi virheellisesti tietyllä virta-säätöalueella.

6.9.-22.9.1996 Säätäjän piirikortit tarkistettiin ja todettiin kaksi viallista piirikorttia A-kentän säätäjässä. B-kentän säätö saatiin toimimaan normaalisti korjausten avulla. B-kentän säätö toteutettiin muuttamalla piirikorttien potentiometri-asetuksia. A-kenttään vaihdettiin uudet piirikortit.

23.9. - 2.10.1996 Sähkösuodattimelle tehtiin mittaukset laaditun koeohjelman mukaisesti. Ohjelmassa tarkasteltiin suodattimen käyttäytymistä kahdella eri polttoaineseoksella, toisessa seoksessa oli kivihiiltä n. 15 % ja toisessa n. 50 %. Sähkösuodatinta käytettiin kolmella eri virtasäädöllä ja kattilakuormaa vaihdeltiin. Myös nuohouksen aikainen suodatustilanne selvitettiin.

- Hiukkaspäästö- ja savukaasumittausten lisäksi mitattiin tasasuuntaajien otto-sähkötehot sekä määritettiin läpilyöntitiheydet suodatinkentissä. Suodatin-kenttien virta-jännitekäyrät määritettiin kaikissa koepisteissä.
- Polttoaine- ja tuhkanäytteet analysoitiin, tuhkanäytteiden resistiivisyydet mitattiin. Virta-jännitekäyrät määritettiin.
- Koepisteitä oli kaikkiaan 9, kiintoainepäästönäytteitä otettiin yli 40, tuhkanäytteitä otettiin 27 ja polttoainenäytteitä 2. Mittausparametreja oli kaikkiaan 22 kpl.

21.11.-31.12.1996 Suodattimen virtausjakautuma mitattiin, mittaustulokset ja otetut näytteet analysoitiin. Tulokset raportoitiin.

3. Tulokset 1996

Sähkösuodatintarkastukset: Erilaiset korroosioauriot vaivasivat suodattimen toimintaa. Polttoaineseoksen kosteutta alennettiin mahdollisuuksien mukaan ja mahdollisuudet savukaasujen lämpötilan nostamiseksi kartoitettiin. Kaasujako-levyyn takertunut tuhka vaikutti osaltaan suodattimen virtausjakautumaa heikentävästi. Erotuskammion ja elektrodien likaantumisen riippuvuutta polttoaineseoksesta seurataan vuositarkastusten yhteydessä ja tuhkan takertumisominaisuuksiin pyritään vaikuttamaan polttoaineseoksen kautta.

Lankojen katkeaminen: Syinä ovat olleet pistekorrosio ja lankojen värähtelyn aiheuttama väsyminen. Tuhkan laatu on aiheuttanut myös lankojen eroosiota. Teoriassa kaasumaiset alkalikloridit kondensoituvat, kun lämpötila laskee alle 500 - 600 °C:n. Alkalisulfaatit tiivistyvät jo aikaisemmin. Alkalikloridit ja -sulfaatit rikastuvat lähinnä pieniin, alle 1 µm:n hiukkasiin, jotka tarttuvat erotuselektrodeille tai langoille erityisesti B-kentässä suurten hiukkasten jäädessä A-kenttään. Tällöin hyvin reaktiivinen alkali-kloridiyhdistelmä pääsee reagoimaan metallin kanssa etenkin B-kentässä ja aiheuttaa pistemäisiä korroosiovaurioita. Edellä mainittujen mekanismien kautta ovat lankojen katkeamista aiheuttavat olosuhteet mahdollisia B-kentässä. Teoriaa puoltaa se, että lankojen pinnalla olevissa kerrostumissa esiintyi materiaalianalyysin perusteella klooria ja rikkiä. Ilmiöön voidaan vaikuttaa polttoaineseoksen kautta.

Hiukkasmittaukset ja sähköiset mittaukset: tarkoituksena oli selvittää suodattimen käyttäytymistä kahdella eri polttoaineseoksella. Seosten koostumukset olivat:

Seos A: kivihiiltä 15 %, puujätettä 65 % ja paperijätettä 10 %.

Seos B: kivihiiltä 50 %, puujätettä 45 % ja paperijätettä 5 %.

Lisäksi tarkasteltiin suodattimen virtasäädön vaikutusta suodattimen toiminnan kannalta. Yhteenveto tärkeimmistä tuloksista on taulukossa 1. Taulukosta nähdään, että virtasäädöllä 500 mA suodattimen erotuskyky on paras molemmilla polttoaineseoksilla. Sekä täydellä, että osittaisella kattilakuormalla seos B on suodatuksen kannalta parempi. Nuohouksessa MP 7 suodattimen erotusaste on erittäin hyvä 99.7 % eli hiukkaspitoisuus jää suureen kiintoainekuormaan nähden suhteellisen pieneksi. - Polttoaineseoksella A tasasuuntaajien tehonsäätö ja suodattimen erotuskyky on optimissaan kun molempien kenttien virtasäätö on

Taulukko 1. Mittaustulosten yhteenveto (24.9. - 2.10.1996). Kivihiiltä on polttoaineseoksessa A n. 15 % ja polttoaineseoksessa B n. 50 %. Mittauspisteissä (MP) 0 ja 8 on täysi kattilakuorma, joissa ennen suodatinta ei mitattu hiukkaspitoisuutta (erotusastetta ei voitu määrittää), pisteessä 7 nuohoustilanne.

MP n:o	Polttoaineseos/ virtasäätö, mA	Suhteellinen hiukkaspitoi- suus, %	Erotus- aste, %	Sähköteho A/B, kW	Läpilyönti- tiheys A/B, kpl/min
0	A / 500	100	-	27.0 / 31.9	4 / 3
1	A / 500	13	98.9	25.5 / 24.9	4 / 5
2	A / 400	51	96.9	20.4 / 26.3	3 / 1
3	A / 600	41	95.9	19.4 / 34.1	7 / 2
4	B / 500	12	99.8	28.7 / 34.2	2 / 1
5	B / 400	14	98.6	24.2 / 26.4	3 / 0
6	B / 600	16	98.9	27.9 / 39.3	4 / 1
7	A / 500	82	99.7	27.7 / 34.2	2 / 1
8	B / 500	35	-	28.0 / 16.0	3 / 0

on 500 mA. Tämä koskee sekä täyttä että osakuormaa. - Seoksella B tasasuuntaajien tehonsäätö on optimissaan täydellä kattilakuormalla kun virta-asetus 500 mA. Osakuormalla virtasäädön voi molemmissa kentissä säätää 400 mA:iin ja mahdollisesti hieman alemmaksikin. Säätö 500 -> 400 mA vastaa yli 12 kW:n tehonsäätöä.

Virtajännitekäyrät ja läpilyöntitiheydet: Kokeissa määritettyjen normaalitoiminnan virta-jännitekäyrien perusteella havaittiin mm. että polttoaineseoksella A koronan syttymisjännite on luokkaa 20 kV, mikä on suhteellisen korkea. Tämä voi johtua sekä elektrodien likaantumisen että säätäjän toiminnasta. Seoksella B korona syttyy aiemmin ja tiettyä virta-arvoa vastaava jännite on suurempi kuin seoksella A. Suodatinkenttien läpilyöntitiheys oli normaali (max. 7 spm)

Savukaasuolosuhteet: Savukaasun O₂-, CO- ja SO₂-pitoisuuksista piirrettiin kuvaajat, joihin liitettiin tasasuuntaajien ottosähkötehot. Näin saatiin selville palamissäätöjen korrelaatioita suodatintimen tehonkulutukseen (liite 1). SO₂-pitoisuuden (50 - 100 ppm) perusteella arvioitu savukaasun SO₃-pitoisuus (2 - 3 ppm) on pieni, mutta savukaasujen lämpötila on keskimäärin n. 130 °C. Savukaasujen lämpötilan nostaminen suodatintimessä 135 - 140 °C:seen voisi estää

happojen kondensoitumista ja vähentää suodattimen korroosiovaurioita. O₂- ja CO-arvoista todettiin, että palaminen on epätasaista. Epätasaisen palamisen aiheuttajia ovat pääasiassa polttoaineseoksen koostumuksen ja kosteuden vaihtelut sekä palamisen säädön epätasaisuus.

Polttoaineseosten analyysituloksia on taulukossa 2.

Taulukko 2. Kokeissa käytettyjen polttoaineseosten suurimmat analyysierot.

	Polttoaineseos A	Polttoaineseos B
Kokonaiskosteus, paino-%	34.9	22.7
Tehollinen lämpöarvo, MJ/kg, vedetön	18.2	23.4
Haihtuvat aineet, paino-%, vedetön	76.4	39.7
Tuhka, paino-%, vedetön	4.4	13.9
Kokonaisrikki, paino-%, vedetön	0.06	0.65
Happi, O ₂	39.0	15.8
Kokonaishiilipitoisuus kuiva-aineessa, paino-%	50	63.9

Kivihiilen osuuden kasvattaminen polttoaineseoksessa nostaa lämpöarvoa ja alentaa kosteutta (kivihiiltä seoksessa A n. 15 paino-% ja seos B n. 50 paino-%). Lisäksi haihtuvien aineiden määrä vähenee selvästi kivihiilipitoisuuden lisääntyessä. Molempien seosten rikkipitoisuus on < 1 %. Seoksesta A muodostuu runsaasti haihtuvia aineita esim. tervoja, joilla voi olla suodatintta ja muita prosessilaitteita likaava vaikutus varsinkin jos petilämpötilat ovat alhaiset eivätkä tervat pala loppuun asti. Molempien polttoaineseosten muodostama tuhka oli korkearesistiivistä (yli 10¹² ohm-cm).

Tärkeimmät toiminnan parannusehdotukset

- 1 Virtausjakauma on mitattava puhdistetulla verholevyllä. Ellei jakauma ole tasainen, on asennettava ohjauslevyt. Mikäli virtausjakauma on tasainen, mutta tuhka tarttuu edelleen verholevyyn muuttaen ajan mittaan jakaumaa, on verholevyyn järjestettävä ravistus tai muutettava polttoaineseosta.

- 2 Uuden säätöjärjestelmän hankinta. Tuhka on korkearesistiivistä, joten sähkönsäästö voi olla suuri, samalla kun hiukkaspäästö pysyy entistä paremmin hallinnassa. Uusi säätöjärjestelmä huomioi myös pölykuormituksen vaihtelut.
- 3 Emissiolankojen materiaalin vaihtaminen kestävämpään, kun B-kentän langat seuraavan kerran uusitaan.
- 4 Palamisen säädössä oleva happimittaus tulisi vaihtaa, säätimien toiminta tarkistetaan ja niiden viritys käydään läpi erillisen mittausprojektin.

4. Toteutus 1997

Vuoden 1996 aikana tutkittiin Rauhalahden turvevoimalaitoksen voimalaitoksen sähkösuodattimen toimintaa, suodattimen pääasiallisena ongelmana on korrosio. Toteutuksessa tehtiin sähkösuodatintarkistuksia, päästö- ja sähköisiä mittauksia sekä analysoitiin korrosio-olosuhteita, polttoaineseosta ja lentotuhkaa.

Tärkeimmät toteutetut toimenpiteet lyhyesti

- Sähkösuodattimen tilanne selvitettiin toukokuussa Rauhalahdessa pidetyssä kokouksessa. Sähkösuodattimen pääasiallisena ongelmana oli korrosio, joka ajan mittaan on aiheuttanut hetkellisiä toimintaongelmia. Kokouksen pohjalta laadittiin toimintasuunnitelma, joka sisälsi mm. sähkösuodatintarkastukset, lämpökamerakuvaukset, pintalämpötilojen mittaukset, sähkö- ja päästömittaussuunnitelmat, polttoaine- ja tuhkanäytteiden ottamiset sekä laitostiedonkeruut.
- Revision alussa sähkösuodatin tarkastettiin, suodattimesta otettiin analysoitavat materiaali- ja kerrostumanäytteet. Verholevyn alaosa uusittiin, samoin useita erotuslevyjä. Sähkösuodattimen virtausjakautuma saatettiin kuntoon ja suodattimen sisälle asennettiin korrosiotutkimusta varten koepaloja sekä 4 lämpötila-anturia, joita käytettiin hyväksi projektin mittauksissa.
- Varsinaiset mittaukset tehtiin 22.10.-20.11.97. Koepisteitä oli kaikkiaan yli 50. Mittauksissa selvitettiin eri ajotilanteissa ja erilaisilla polttoaineilla mm. savukaasun koostumusta ja jakautumia eri mittauskomponenttien suhteen eri kohdissa savukaasukanavaa. Sähkösuodattimen tasasuuntaajien sähkönkulutus minimoitiin päästötaso huomioon ottaen. Mittauksissa tarkkailtiin myös

palamisen säätöä ja tehtiin laitokselle ajo-ohjeita sähkösuodattimen toiminnan optimoimiseksi ja korroosion minimoimiseksi. Suodattimen läpilyöntimäärät ja virta- ja jännitekäyrät määritettiin.

- Kokeissa tarkasteltiin suodattimen käyttäytymistä kahdella eri polttoaineseoksella, kattilakuormaa ja palamisolosuhteita vaihdeltiin.

5. Tulokset 1997

Sähkösuodattimen korroosio-ongelman pääsyynä oli savukaasun kanavoituminen sähkösuodattimessa lämpötilan ja hapen suhteen ja lämpötilan alittuminen tietyissä osissa sähkösuodatinta. Tästä syystä happokastepisteen alittuminen oli mahdollista, vaikka mitattu rikkidioksidipitoisuus olikin polttoaineseoksesta johdun pieni. Laitoksen pyörivä luvo kylmensi kanaviston ja sähkösuodattimen vasenta puolisko. Kanavoituminen ei muuttunut kuormanvaihtelujen seurauksena.

Kokeiden avulla sähkösuodattimen säätäjään löydettiin optimaaliset pulssisuhdeasetukset. Toimintavarmimat semipulssiasetukset olivat A-kentässä 1:1, B-kentässä 1:3 ja C-kentässä 1:3. Sähkönkulutuksen kannalta löydettiin parempia-kin vaihtoehtoja, mutta polttoaineen vaihtelevuuden takia edellä mainittu asetus oli varmatoimisin.

Happi- ja lämpötilaverkkomittauksilla ja taselaskelmissa todettiin luvossa ja kanavistossa ilmavuotoja, joista aiemmin ei oltu tietoisia. Lämpötilat ja happipitoisuudet eri kohdissa savukaasukanavistoa mitattiin verkkomittauksena täydellä kuormalla ja todettiin lämpötilan lasku luvon jälkeisellä ja ennen sähkösuodatinta olevalla osuudella olevan noin 10 °C.

Luvon jälkeinen kanavan vasen reuna (menosuunnassa) oli keskimäärin 119 °C ja oikea reuna 134 °C. Ennen sähkösuodatinta vasen reuna oli keskimäärin 110 °C ja oikea 123 °C. Ero on huomattava koska savukaasuluvon jälkeiseen kanavaan yhtyy rinnakkaisekonomaiserin savukaasua, joka mitattiin keskimäärin 140 - 150-asteiseksi maksimiteholla. Savukaasujen jakautuminen rinnakkaisekonomaiserin ja savukaasuluvon välillä määritettiin rinnakkaisekon entalpiataseesta sekä luvon lämpötaseesta. Savukaasujen jakaumaksi saatiin, että rinnakkaisekon kautta kulkee noin kolmasosa savukaasusta. Näin ollen lämpötilan ennen sähkösuodatinta pitäisi olla maksimikuormalla yli luvon jälkeisen lämpö-

tilan. Mittaukset osoittivat siis kanavavuotoa ja laitoksella löydettiinkin muutamia vuotokohtia. Itse sähkösuodatin ei vuotanut.

Palamiseen liittyvissä kokeissa tarkkailtiin palamattoman määrää ja sen korrellointia päästötasoon. Laitoksen kattilaa ajettiin erilaisilla ilmajaoilla ja polttoaineseoksilla. Päästötaso pysyi optimaalisilla pulssisuhteilla alhaisena ja vaikutukset näkyivät tästä johtuen marginaalisina. Palamattoman määrää saatiin kuitenkin minimoiduksi.

Happokastepisteisiin liittyen tehtiin mittaukset savukaasun SO₂ -, H₂O- pitoisuudesta sekä lämpötilasta (mittaukset n. 1 kk). Yhteenveto on taulukossa 3..

Taulukko 3. Savukaasun mitattuja SO₂- ja vesipitoisuuksia.

Mitattu/analysoitu suure	Vaihteluväli, 10-11.97	Keskikimäärin
Savukaasun SO ₂ -pit. ppm, kostea	66 - 190	125
Savukaasun H ₂ O-pit. t-%	16 - 24	20

Sähkösuodattimen B- ja C-kenttien väliin revisiossa asennetuilla neljällä lämpötila-anturilla todettiin, että sähkösuodattimen sisälämpötilat pysyivät vasemmalla puolella 8 - 9 °C alempana kuin oikealla puolella. Kattilaa ajettiin täydellä kuormalla, ja tuorehöyrymäärä on tasainen 110 kg/s. Taulukossa 4 on tilanne taulukoituna (arvot keskimääräisiä).

Savukaasuvirtaus pysyi kanavoituna ennen sähkösuodatinta kuormavaihteluista huolimatta. Haappokastepisteen muodostumisen kannalta, voidaan todeta seuraavaa:

Taulukko 4. Sähkösuodattimen mitattuja sisälämpötiloja täydellä kuormalla.

	Tilanne 1	Tilanne 2
Tuorehöyrymäärä, kg/s	110	110
Piipun lämpötila, °C	138	120
Vasen yläreuna, °C	115	110
Vasen alareuna, °C	120	105
Oikea yläreuna, °C	125	115
Oikea alareuna, °C	132	130

- 1 SO₂-pitoisuuden perusteella määritetty SO₃-pitoisuus on noin 4 ppm. Lämpötilassa max 130 °C ja savukaasun kosteudella 20 til-% happokastepiste alittuu selvästi.
- 2 Jos happokastepiste halutaan ylittää, lämpötilan tulisi olla keskimäärin 135 °C sähkösuodattimen sisällä, kun SO₃- ja H₂O-pitoisuudet pysyvät nykyisellään.
- 3 Puujätettä lisäämällä voitaisiin muodostuvaa rikkipitoisuutta pienentää ja alentaa sitä kautta muodostuvan rikkihapon määrää.
- 4 Savukaasun kosteus on keskimäärin huomattavan suuri (n. 20 %), mikä vaikuttaa yksittäisenä tekijänä voimakkaimmin korroosioon. Polttoaineen kuivaaminen olisi paras yksittäinen tapa alentaa happokastepistelämpötilaa.

Metallin pinnalla oleva rikkihappo lauhtuu eri nopeuksilla kun lämpötila vaihtelee ja korroosion nopeus on analoginen lahtumisnopeuden kanssa. Tarkastelujen perusteella syöpymisnopeus laskisi, kun lämpötila laskee 40:stä 80 °C:seen. Välillä 80 - 120 °C syöpymisnopeus puolestaan kasvaisi saavuttaen huippukohtan noin 120 °C:n kohdalla ja välillä 120 - 150 °C syöpymisnopeus jälleen alenisi.

Lämpötilan lisäksi toinen korroosionopeuteen vaikuttava tekijä on metallipinnalle muodostuvan rikkihapon väkevyys, joka riippuu osaltaan myös savukaasun vesipitoisuudesta. Voimalaitosten savukaasukanavissa rikkihapon pitoisuus vaihtelee välillä 1 - 50 ppm. Savukaasun lämpötilavälillä 100 - 140 °C ja rikkihapon pitoisuudella 1 - 50 ppm on lauhteen rikkihappoväkevyys välillä 65 - 80 % (IVO Teknologiakeskus, Dernjatin 1990). Tätä väkevyysaluetta käytettiin arvioitaessa sähkösuodattimen korroosionopeutta. Lopputuloksena päädyttiin johtopäätökseen, että piipun lämpötilaa laskemalla sähkösuodatinkorroosio ei nopeutuisi. Sen sijaan muissa kanaviston osissa korroosionopeus saattaisi kasvaa.

Puujätteen kosteuspitoisuus vaihteli erittäin paljon toimittaja- ja autokohtaisesti. Seuraavassa on polttoainekomponenttien kosteustietoja.

Analysoitu suure	Vaihteluväli, 10-11.97	Keskimäärin
Puujätteen kosteus, paino-%	4 - 65	55
Turpeen kosteus, paino-%	41 - 49	45

Laskennassa todettiin, että siirtyminen 30 %:n puujäteseoksesta 50 %:n seokseen suurentaisi savukaasun kosteutta noin yhden prosentin ja pienentäisi SO₂-

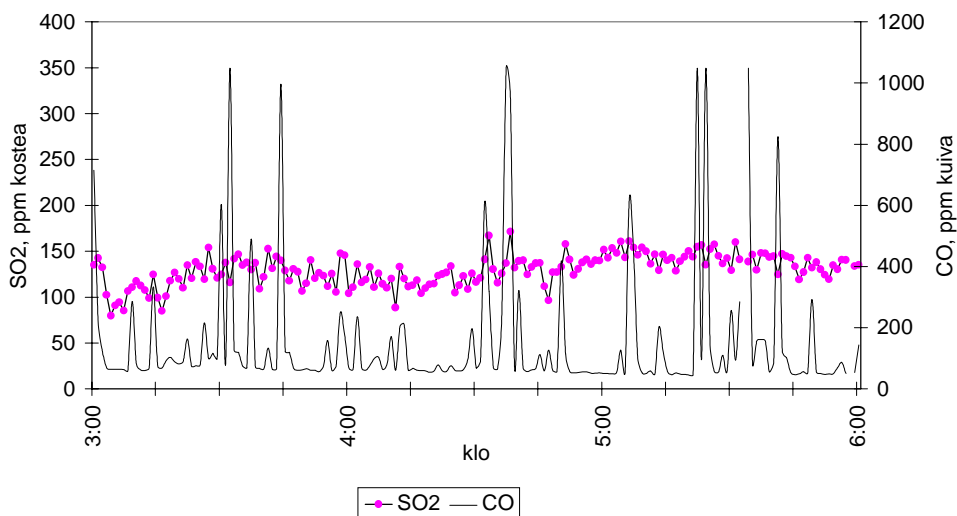
pitoisuutta noin 30 ppm. SO₃-pitoisuus pienenesi tällöin noin 1 ppm. Rikkihappokastepiteen lämpötila ei juuri nousisi muutoksen seurauksena. Molemmat seospolttoaineet (30 % ja 50 %) tuottavat yhtä paljon kosteaa savukaasua polttoainekiloa ja energiayksikköä kohti. Selkeimmät erot ovat savukaasun kosteuden nousussa ja rikkidioksidin alenemisessa.

Yhteenveto tärkeimmistä tuloksista

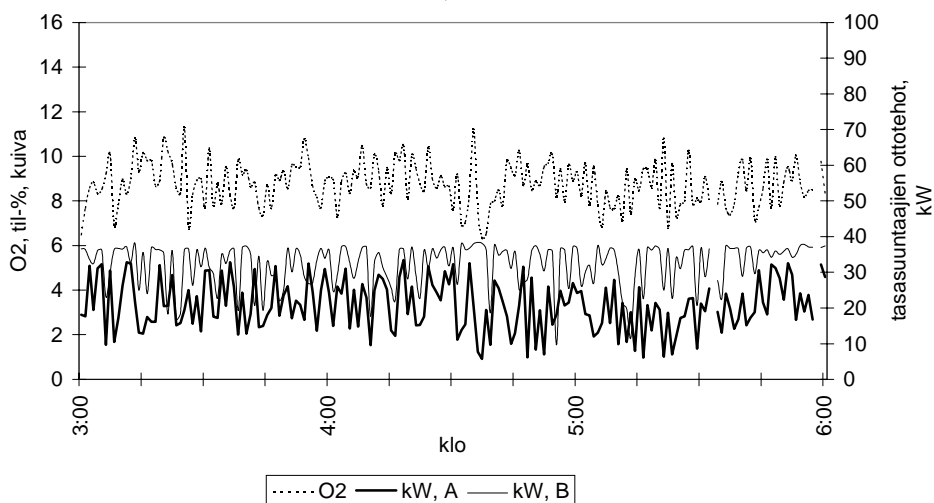
- 1 Savukaasun kanavoituminen lämpötilan ja hapen suhteen oli pääsyy esiintyvälle korroosio-ongelmalle. Lämpötila tietyissä osissa suodatinta oli matala vaikka savukaasun loppulämpötilaa nostettiin. Korroosion aiheuttama levyjen rikkoutuminen oli vaikuttanut hetkellisesti päästötasoon. Savukaasun virtausta pyritään sekoittamaan ennen sähkösuodatinta. Taselaskelmien perusteella löydettyt kanava- ja luvovuodot eliminoidaan.
- 2 Laitoksen polttoaineseoksen kosteus on suhteellisen suuri, 40 - 50 %. Polttoaineen kuivaamisen mahdollisuudet kartoitetaan.
- 3 Sähkösuodattimen säätöjärjestelmän suhteen voidaan kehitystä tehdä lähinnä sähkönkulutuksen suhteen, päästötason suhteen parannusta on vaikeampi saada aikaan. Uusi säätölaitteisto kannattaa hankkia, jos nykyiseen järjestelmään tulee selviä toimintavikoja. Tällöin säätö mukautuisi savukaasuolosuhteiden ja virta/jännitetasojen kautta paremmin kuhunkin ajotilanteeseen ja toiminta-arvojen seuranta helpottuisi.
- 4 Nykyistä paremmin toimiva jatkuvatoiminen hiukkaspäästön mittauslaitteisto on ajankohtainen. Sen avulla voidaan tarkkailla kokeissa saatujen optimaalisten pulssisuhteiden toimivuutta pitemmällä aikajaksolla.

Liite 1.

Kiertoleijupeti, sekapoltto SO2 ja CO,
1.10.96, klo 3.00 - 6.00



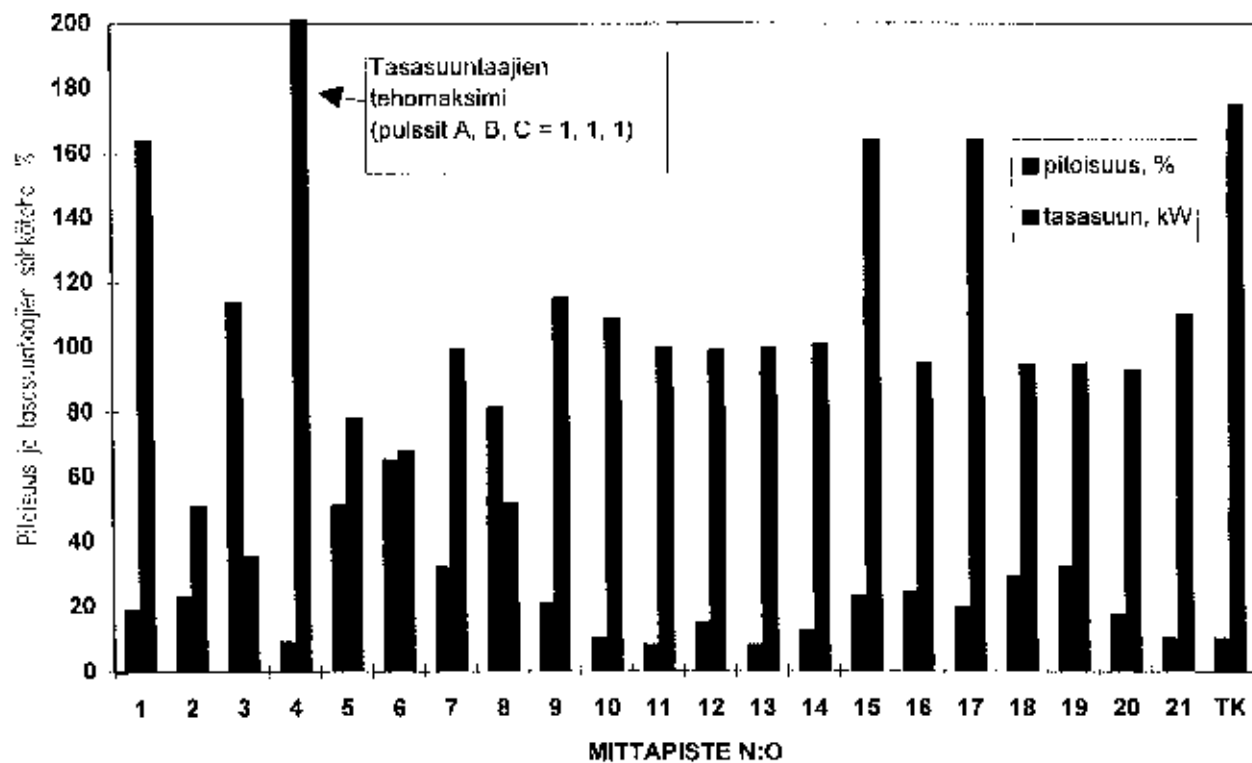
Kiertoleijupeti, sekapoltto O2 tasasuuntaajien ottotehot,
1.10.96, klo 3.00 - 6.00



Liite 2

Liite 2

SÄÄTÄJÄN OPTIMOINTI



Voimalaitosten päästöt ja jätteet

516T Sekapolton vaikutus turvevoimalaitoksen ainevirtoihin

Mukana olevat organisaatiot

VTT Kemianteekniikka, Imatran Voima Oy, Vapo Oy, Pohjolan Voima Oy

Yhteystiedot

VTT Kemianteekniikka, Ympäristötekniikka
PL 1403 (Betonimiehenkuja 5, Espoo), 02044 VTT
Puh. (09) 4561, faksi (09) 456 7022

Projektin vastuunalainen johtaja/tutkijat

Vastuunalainen johtaja: Merja Tolvanen, VTT Kemianteekniikka
Tutkijat: Tiina Harju (projektipäällikkö), Margareta Wahlström ja Esa Mäkelä,
VTT Kemianteekniikka; Pia Salokoski, Eliisa Hatanpää, Jouko Helenius ja
Jukka Leskelä, IVO; Jaakko Lehtovaara ja Leena Siltaloppi, Vapo Oy; Matti
Tiilikka ja Juha Hiipakka, PVO.

Projektin kesto

1.1.1996 – 15.10.1998

Projektin kustannukset ja rahoitus

Kokonaiskustannukset: 2 250 000 mk
Rahoitus: Tekes 820 000 mk, IVO 350 000 mk, VTT 410 000 mk, Vapo 90 000
mk, PVO 50 000 mk. Lisäksi työosuutena IVO 300 000 mk, Vapo 130 000 mk,
kohdelaitokset yhteensä 100 000 mk.

Projektin kuvaus

Tutkimuksen tavoitteena oli määrittää kokeellisesti hivenainetase turvevoimalaitoksella, kun kierto-leijupetikatilassa poltetaan turvetta ja sen seassa puutähdettä tai purua ja sellutehtaan kuorikatilalla, kun kuplivassa leijupetikatilassa poltetaan kuorta ja sen seassa sellutehtaan jäteveden käsittelyn lietettä. Tutkittaviksi komponenteiksi valittiin ympäristövaikutusten kannalta merkittävät As, Cd, Cr, Hg, Mn, Mo, Ni ja Pb. Vuonna 1998 kokeellisten taseiden määrittämisen lisäksi tutkittiin kokeellisesti lentotuhkan liukoisuusominaisuuksia hyötykäyttömahdollisuuksien selvittämiseksi maarakentamisessa.

Taulukossa 1 on yhteenveto kohdelaitoksista ja polttoaineseoksista koejaksojen aikana.

Taulukko 1. Kohdelaitokset ja polttoaineseokset hivenainetasemäärityksessä..

	Vuosi 1996	Vuosi 1997	Vuosi 1998
Polttoaineseos 1	puun kuori	turve	turve
Polttoaineseos 2	Puun kuori (93 paino-%) + jätevesiliete (7 paino-%)	turve (70 paino-%) + puutähde (30 paino-%)	turve (73 paino-%) + puru (27 paino-%)
Kattilatyyppi	kupliva leijupeti	kierto-leijupeti	kierto-leijupeti
Nimellinen polttoaineteho, MW	104 MW	314 MW	332 MW
Savukaasujen puhdistustekniikka	ESP (2 x 2) ¹⁾	ESP (3 x 3)	ESP (2 x 4)

1) ESP (2 x 2) = sähkösuodatin, jossa kenttien suppiloita 2 x 2

1. Tausta

Uudet kattila- ja puhdistuslaitetekniikat antavat erinomaisen mahdollisuuden polttaa erilaisia tähdemateriaaleja turpeen tai kuoren seassa siten, että sen sisältämä lämpöenergia saadaan mahdollisimman tehokkaasti hyödynnettyä. Sekapoltto voi kuitenkin muuttaa palamisolosuhteita niin, että mm. ympäristölle haitallisten raskasmetallien pitoisuudet voimalaitoksen eri virroissa muuttuvat. Jotta voimalaitosprosessia voitaisiin optimoida kokonaisvaltaisesti ottaen

samanaikaisesti huomioon sekä energiatalous että ympäristönsuojelu, edellyttää se voimalaitosten ainevirtojen ja niiden sisältämien ympäristölle haitallisten komponenttien käyttäytymisen tuntemista. Tässä projektissa on määritetty kokeellisesti voimalaitoksen hivenainetaso, kun kierto/kupliva leijupetikattilassa poltettiin turvetta tai kuorta ja näiden seassa puutähdettä tai purua tai sellutehtaan jäteveden käsittelyn lietettä. Tutkittaviksi komponenteiksi valittiin ympäristövaikutusten kannalta merkittävät As, Cd, Cr, Hg, Mn, Mo, Ni ja Pb.

2. Tasemittaus

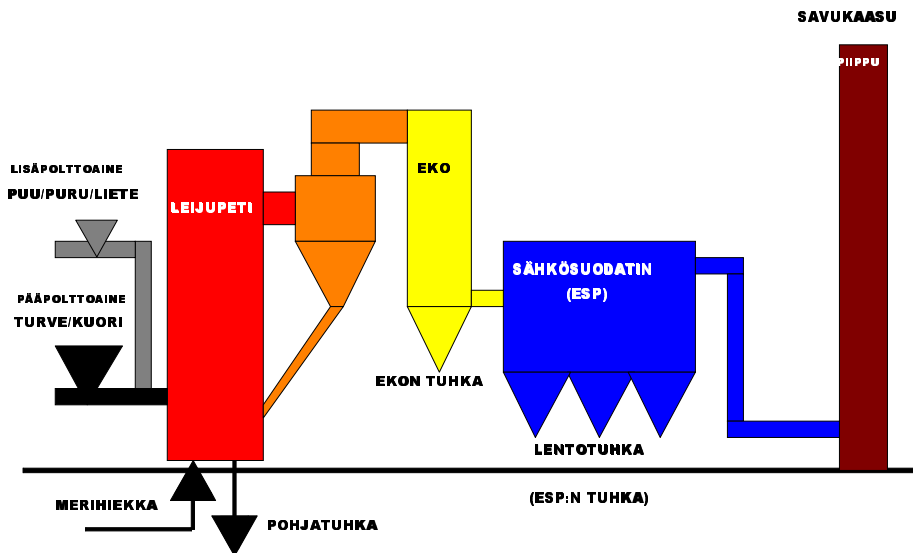
Tutkimuksen kohteiksi valittiin kaksi turvevoimalaitosta ja sellutehtaan yhteydessä oleva kuorikattila, joissa kaikissa oli leijepetipoltteknikka ja sähkösuodattimet. Laitosten pelkistetty rakennekuvaus esitetään kuvassa 1 ja toimintaparametrit taulukossa 2.

Tasemittauksen aikana laitoksia ajettiin mahdollisimman suurella ja tasaisella kuormalla. Päivittäisen näytteenottojakson pituus oli 5 - 6 h. Näytteenottojakso toistettiin 2 - 3 kertaa kullekin polttoaine- ja polttoaineseostyypille. Näytteet otettiin samanaikaisesti (tai prosessin viiveellä vaiheistettuna mm. polttoainenäytteet seospolton aikana) kaikista kattilan sisään menevistä ja ulostulevista ainevirroista. Savukaasuista määritettiin lisäksi peruskaasut ja hiukkaspitoisuus piipussa (ks. taulukko 2).

Savukaasujen raskasmetallipitoisuuksien näytteenottolaitteisto on kuvassa 2.

Laitoksissa TB ja UB raskasmetallien hiukkasfaasi kerättiin kvartsikuituiselle kuppisuodattimille ja laitoksessa VB, jossa oli pienempi hiukkaspitoisuus, taso-suodattimille. Suodattimelta näytteenottolinja jakaantuu höyrymäisten raskasmetallien nesteabsorptioyksikköön (38 p-% HNO₃: As, Cd, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb), höyrymäisen elohopean absorptioyksikköön (4 p-% K₂Cr₂O₇/20 paino-% HNO₃) ja sivulinjaan, jonka avulla näytteen virtaus voidaan säätää isokineettiseksi. Näytteenottojakso oli 5 - 6 h päivittäin.

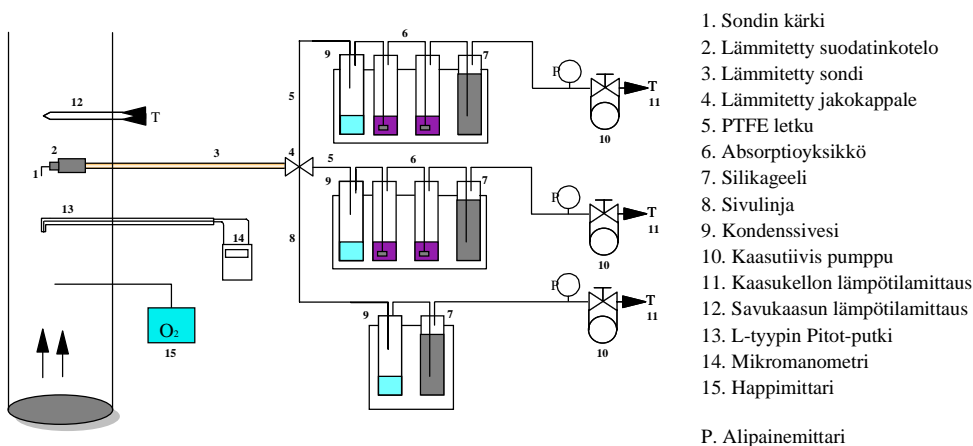
Kiinteät näytteet otettiin tunnin välein ja yhdistettiin päivittäisiksi kokoomänäytteiksi. Laitoksessa TB ja VB kaikki polttoainenäytteet otettiin polttoainekuljettimilta ennen kuin eri polttoainetyypit yhdistyivät seospolttokokeissa.



Kuva 1. Pelkistetty kaaviokuva kohdevoimalaitoksista, joissa leijupetipolttotekniikka ja sähkösuodatin..

Taulukko 2. Kohdelaitosten toimintaparametrejä tasemittausten aikana.

	TB		UB		VB	
Leijupetikattila	kierto		Kupliva		Kierto	
Sähkösuodatin	3 x 3		2 x 2		2 x 4	
Polttoaineteho MW	314		119		332	
Hyötysuhde (%)	91,5		87,7		90,0	
Tasemittaukset						
Polttoaine (kuiva) t/h	turve 60	turve 43	kuori 15	kuori 12	turve 64	turve 49
- sekapoltto t/h	puutähde 18		liete 0,9		puru 18	
Polttoaineteho MW	313	313	101	95	332	334
Kuorma %	91,6	91,6	84,9	79,8	100	100
Polttoaine (kuiva)						
LHV MJ/kg	21,1	20,8	20,8	20,4	20,2	20,0
Tuhkapitoisuus %	6,1	4,3	1,8	3,4	4,1	2,6
Haihtuvien osuus %	68	74	80	78	69	74
Rikkipitoisuus %	0,22	0,15	0,03	0,08	0,14	0,11
Savukaasut						
Virtaus, kuiva 1000 m ³ /h	450	400	150	145	465	470
Lämpötila °C	140	140	177	178	135	135
Hiukkaspitoisuus mg/m ³	25	29	14	13	5	6
SO ₂ , kuiva ppm	180	170	< 5	7	122	94
NO _x , kuiva ppm	106	89	73	87	107	100
H ₂ O til-%	19	26	18	22	17	20



Kuva 2. Savukaasunäytteiden raskasmetallien näytteenottolinja.

Polttoaineseosnäytettä ei ollut mahdollista saada edustavasti. Laitoksessa UB kuori- ja seospolttoainenäytteet otettiin sulkusyöttimen etupuolelta juuri ennen kattilaan menoa ja kuorinäyte kuljetinhihnalta ennen kuin se kohtasi lietevirran. Lietenäyte otettiin suotonauhapuristimelta. Jokaisen polttoainetyypin päivittäinen kokoomanäyte oli noin 40 l.

Leijupettiin ei lisätty hiekkaa laitoksissa TB- ja VB-koejaksojen aikana, joten niistä ei otettu näytettä. Laitoksen UB käyttämä hiekka oli vastaavaa kuin aiemmin määritetyssä turvelaitoksessa (ks. SIHTI vuosikirja 1995), joten näytettä ei otettu, vaan käytettiin aiemmin määritettyjä pitoisuuksia.

Kattilan pohjatuhkasta otettiin näyte tuhkan pudotessa siirtolavalle. Päivittäinen kokoomanäyte oli noin 7 l. Ekonomaiserin tuhkasta otettiin näytteet tuhkasuppilosta laitoksella TB ja VB (noin 1 l/päivä). Sähkösuodattimen alitteesta otettiin näyte siiloon menevästä virrasta laitoksella UB (noin 10 l/päivä). Laitoksella TB ja VB ei ollut mahdollista ottaa näytettä siiloon menevästä virrasta, joten näytteet otettiin samassa linjassa olevista suppiloista ja yhdistettiin myöhemmin. Näytemäärät vaihtelivat siten, että ensimmäisistä kentistä otettu näytemäärä oli noin 7 l/päivä ja viimeisistä kentistä alle 0,5 l/päivä.

3. Analyysimenetelmät

Kiinteät näytteet ilmakeivattiin, jauhettiin ja jaettiin kahteen tai kolmeen analyysilaboratorioon, jossa ne saatettiin liuosmuotoon hivenaineiden määrittämistä varten. Laboratorioissa näytteet hajotettiin teflonpommissa mikroaaltouunissa erilaisia happoliuoksia käyttäen (sisältäen $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$) lisäten hajotuksen jälkeen H_3BO_3 -happoa yhtä laboratoriota lukuunottamatta. Elohopean määrittystä varten tuhkanäytteet keitettiin HNO_3 ja H_2SO_4 –seoksessa (laitos UB ja TB). Hiukkassuodattimet keitettiin HNO_3 ja HCl –seoksessa. Hivenaineet analysoitiin pääosin grafiittiuuniabsorptiospektrometrilla (GFAAS). Liek-kiatomiabsorptiospektrometria (FAAS) käytettiin muutamien hivenaineiden analyysiin (mm. Mn) ja elohopea analysoitiin kylmähöyryatomiabsorptiospektrometrilla (CVAAS).

4. Hivenainetaseet

Hivenainetaseet määritettiin analysoitujen hivenainepitoisuuksien ja laitoksen raportoimien ja näytteenottojaksojen aikana mitattujen massavirtojen avulla. Savukaasujen virtaus mitattiin näytteenottojaksojen aikana. Polttoainevirrat laskettiin polttoaineen lämpöarvon ja tuotetun tehon avulla (korkeapainehöyrystä laskettu). Seospolttokokeissa seoksen eri komponenttien osuudet määritettiin rikkitaseen avulla.

Pohjatuhkan määrä määritettiin punnitsemalla tuhkalava ennen ja jälkeen näytteenottojakson. Lentotuhkan ja ekonomaiserin tuhkan osuudet tuhkasiilossa laitos oli ennalta määrittänyt. Tuhkasiilossa oli pinnankorkeus/siilon painonmittaus. Siilo tyhjennettiin aina ennen kunkin polttoainetyypin kokeiden alkua ja koesarjan loppuksi. Näin saadussa painossa on mukana purkuvaiheessa käytetty vesi, joten veden osuus jouduttiin arvioimaan muissa paitsi laitoksessa VB, jossa kostutukseen käytetty vesi kulki virtausmittarin kautta. Analysoitua polttoaineen tuhkapitoisuutta käytettiin punnitukseen perustuvien tuhkamäärien tarkistukseen.

Laitoksessa UB näytteenottojaksojen aikana käytetyn merihiekan määrä saatiin siilon painon muutoksista.

Hivenainepitoisuudet laitosten eri virroissa esitetään taulukossa 3. Hivenaineta-
seet ja osa massavirroista, jotka ovat rinnakkaismittausten keskiarvoja, ovat tau-
lukossa 4.

5. Tasetulosten tarkastelu

Kun ulos tulevien hivenainevirtojen kokonaismäärät eroavat sisään menevien
virtojen kokonaismäärästä alle 30 %, voidaan katsoa, että tase on onnistuttu sul-
kemaan kokeellisesti. Cd-, Mn-, Pb- ja Ni-taseen sulkeminen onnistui
laitoksessa UB sekä poltettaessa pelkkää kuorta että lietteen sekapolton aikana.
Cr- ja Hg-taseet sulkeutuivat sekapolton aikana, kun pitoisuudet olivat
suurempia.

As-, Cd-, Hg-, Mn- ja Pb-taseiden sulkeminen onnistui laitoksessa TB sekä pol-
tettaessa pelkkää turvetta että puutähteen sekapolton aikana. Sekapolton aikana
ulostulevat Cr-, Ni- ja Pb-virrat olivat noin 50 % suuremmat kuin sisään mene-
vät virrat. Molybdeenitasetta ei saatu suljettua lainkaan.

Laitoksessa VB As-, Cr-, Mn-, Ni-, Pb-taseiden sulkeminen onnistui sekä poltet-
taessa pelkkää turvetta että purun sekapolton aikana. Sekapolton aikana ulostu-
leva Cd oli vain 60 % sisään menevästä. Ulostuleva Hg oli noin puolet sisään
menevästä ja Mo-tasetta ei saatu suljettua lainkaan.

Massataseiden perusteella voidaan todeta, että haitalliset hivenaineet poistuvat
pääosin lentotuhkassa, sähkösuodattimen erottamana. Laitoksen UB savukaa-
suissa Cd, Mn, Ni ja Pb ovat pääosin hiukkasfaasissa, mikä osoittaa, että pienet
hiukkaset, joihin metallit ovat rikastuneet, läpäisevät sähkösuodattimen. Laitok-
sen TB savukaasuissa Cr ja Mn esiintyy pääosin hiukkasfaasissa. Cd, Ni, ja Pb
osalta on todettava, että niiden höyryfaasin määritysraja on samaa luokkaa tai
suurempi kuin hiukkasfaasin analysoitu pitoisuus. Laitoksen VB savukaasuissa
Mn esiintyy pääosin hiukkasfaasissa. Höyryfaasin määritysraja on jäänyt suu-
remmaksi kuin hiukkasfaasista analysoitu pitoisuus seuraaville hivenaineille:
As, Cd, Mo, Ni ja Pb. Tämän vuoksi niiden osuudet savukaasun eri faaseissa on
epäselvää. Turpeen poltossa ja sekapoltoissa savukaasun Hg esiintyy
pääsääntöisesti höyryfaasissa.

Taulukko 3. Hivenainepitoisuuksia kohdelaitosten UB, TB, VB eri virroissa. Merkinnot: A) kuori (UB) tai turve (TB, VB), B) kuori+liete (UB) tai turve + puutähde (TB) tai turve + puru (TB).

	As			Cd			Cr		
	UB	TB	VB	UB	TB	VB	UB	TB	VB
Polttoaine ⁽¹⁾ A	< 0,1	1,4	0,93	0,37	0,10	0,08	0,80	9,0	4,1
B	0,1	1,8	0,7	0,67	0,09	0,08	3,2	5,5	2,8
Merihiekka ^(1,2)	1,1	-	-	0,035	-	-	6,7	-	-
Pohjatuuhka ⁽¹⁾ A	2,0	7,3	< 1	0,17	0,26	0,05	35	49	30
B	1,9	6,7	< 1	0,10	0,39	0,06	38	50	30
EKOn tuhka ⁽¹⁾ A	1,4	7,3	xx)	2,3	0,33	xx)	30	68	xx)
B	1,7	7,5	xx)	1,8	0,47	xx)	80	71	xx)
ESP tuhka ⁽¹⁾ A	5,0	18	31	18	0,9	2,1	50	102	101
B	3,7	16	21	15	1,2	1,8	69	106	97
Savukaasu ⁽³⁾ A	< 0,2	1,4	0,93	0,34	0,07	0,06	2,7	4,2	0,97
/hiukkaset B	0,23	1,1	0,82	0,47	0,07	0,06	0,42	2,5	1,07
Savukaasu ⁽³⁾ A	< 1,0	< 2,9	< 1,6	0,05	0,17	< 0,32	0,53	0,75	5,6
/kaasufaasi B	< 0,9	< 3,1	< 1,9	0,04	< 0,15	< 0,37	0,85	1,3	0,40
	Hg			Mn			Mo		
	UB	TB	VB	UB	TB	VB	UB	TB	VB
Polttoaine ⁽¹⁾ A	0,02	0,03	0,04	430	103	35	-	0,61	< 0,5
B	0,03	0,03	0,04	710	120	26	-	0,50	< 0,5
Merihiekka ^(1,2)	< 0,05	-	-	160	-	-	-	-	-
Pohjatuuhka ⁽¹⁾ A	< 0,04	< 0,07	< 0,06	4500	605	245	-	< 0,5	< 0,5
B	< 0,04	< 0,07	< 0,06	5080	670	310	-	< 0,5	< 0,5
EKOn tuhka ⁽¹⁾ A	< 0,04	< 0,07	xx)	5010	785	xx)	-	1,2	xx)
B	< 0,04	< 0,07	xx)	14000	950	xx)	-	1,9	xx)
ESP tuhka ⁽¹⁾ A	0,16	0,13	0,18	19000	1170	1100	-	4,2	6,7
B	0,18	0,18	0,14	21000	1550	1420	-	4,9	5,5
Savukaasu ⁽³⁾ A	< 0,04	0,46	< 0,02	240	46	13	-	0,59	0,15
/hiukkaset B	< 0,04	0,35	< 0,02	144	57	19	-	0,33	17
Savukaasu ⁽³⁾ A	0,92	1,5	2,8	1,3	0,84	< 0,9	-	< 2,9	< 1,9
/kaasufaasi B	1,5	2,4	2,3	4,3	1,44	< 0,7	-	< 3,0	< 0,7
UB	Ni			Pb			1) mg/kg kuiva-ainetta 2) analyysitulokset aiemmin tutkitun laitoksen i analyys tuloksia 3) µg/m ³ kuivaa kaasua kohti normitilassa xx) yhdistetty ESP tuhkaan		
	UB	TB	VB	UB	TB	VB			
Polttoaine ⁽¹⁾ A	0,57	4,1	3,5	0,80	2,9	2,9			
B	2,3	3,1	2,7	1,3	1,9	1,6			
Merihiekka ^(1,2)	5,0	-	-	7,1	-	-			
Pohjatuuhka ⁽¹⁾ A	20	20	21	7,5	13	15			
B	20	22	20	6,5	14	15			
EKOn tuhka ⁽¹⁾ A	22	27	xx)	11	15	xx)			
B	71	32	xx)	6,9	18	xx)			
ESP tuhka ⁽¹⁾ A	45	46	84	45	30	90			
B	64	52	74	30	37	59			
Savukaasu ⁽³⁾ A	3,6	2,0	1,2	2,3	1,6	1,8			
/hiukkaset B	0,98	2,2	1,5	1,6	1,7	1,3			
Savukaasu ⁽³⁾ A	0,37	< 3,0	< 1,9	0,77	< 3,0	< 1,4			
/kaasufaasi B	0,28	< 3,1	< 2,2	0,56	< 3,0	< 1,6			

Taulukko 4. Kohdelaitosten UB, TB, ja VB hivenainetaseet. Sisään menevien ja ulostulevien hivenaineiden kokonaisvirrat, polttoainevirrat, lentotuhkavirrat, savukaasujen hiukkasfaasit ja höyryfaasit sekä ulostulevien virtojen osuus sisään menevistä virroista eri hivenaineille. ¹⁾ massavirrat ovat yksikössä t/h paitsi savukaasuvirta 1 000 m³/h.

Laitos UB A = kuori B = kuori+liete	Massa- virta ¹⁾	As	Cd	Cr	Hg	Mn	Ni	Pb
Polttoaine A	15,3	< 1500	5600	12000	300	6600000	8800	12000
Polttoaine B	13,3	2600	8900	42000	360	9500000	30000	17000
Yhteensä sisään A		< 1,6	5,6	12	0,31	6600	9,2	13
(g/h) B		2,6	8,9	43	0,36	9500	30	17
ESP tuhka A	0,31	1500	5400	15000	48	5800000	14000	14000
ESP tuhka B	0,42	1600	6300	29000	76	8800000	27000	13000
Savukaasu/hiukkaset A	150	< 30	51	410	< 6,0	18000	540	340
Savukaasu/hiukkaset B	145	33	69	62	< 6,0	21000	140	230
Savukaasu/kaasufaasi A	150	< 150	6,3	79	140	190	56	110
Savukaasu/kaasufaasi B	145	< 130	5,2	120	210	640	41	80
Yhteensä ulos A		1,8	5,7	20	0,18	6500	17	16
(g/h) B		1,9	6,5	37	0,29	10000	32	14
Ulos/Sisään A		-	1,01	1,67	0,59	0,98	1,89	1,22
B		0,62	0,75	0,87	0,86	1,05	1,07	0,82

Laitos TB A = turve B=turve+puutähde	Massa- virta ¹⁾	As	Cd	Cr	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb
Polttoaine A	59,7	86000	6000	537000	2000	6180000	36200	245000	173000
Polttoaine B	61,4	11000	5700	339000	2100	7400000	<30700	187000	120000
Yhteensä sisään A		86	6,0	540	2,0	6200	36	250	170
(g/h) B		110	5,7	340	2,0	7400	< 31	190	120
ESP tuhka A	4,4	78600	3900	450000	560	5180000	18600	203000	134000
ESP tuhka B	4,8	76900	5700	511000	850	7620000	23800	253000	178000
Savukaasu /hiukkaset A	450	630	31	1900	200	20700	260	880	720
Savukaasu /hiukkaset B	400	440	30	2000	140	23100	130	880	690
Savukaasu /kaasufaasi A	450	<1320	< 78	340	660	380	<1310	< 1330	< 1320
Savukaasu /kaasufaasi B	400	<1230	< 61	540	980	570	<1220	< 1230	< 1320
Yhteensä ulos A		86	4,2	510	1,4	5840	19	230	150
(g/h) B		82	6,0	550	2,0	8170	24	270	190
Ulos/Sisään A		1,01	0,71	0,94	0,72	0,95	0,53	0,92	0,85
B		0,75	1,05	1,63	0,96	1,10	-	1,45	1,58

Taulukko 4. Jatkuu

Laitos VB A = turve B = turve+puru	Massa- virta ¹⁾	As	Cd	Cr	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb
Polttoaine A	64,2	57000	5100	260000	2600	2200000	<32000	220000	190000
Polttoaine B	67,4	44000	5700	190000	3100	3200000	<34000	180000	110000
Yhteensä sisään A		57	5,1	260	2,6	2200	< 32	220	190
(g/h) B		44	5,7	190	3,1	3200	< 34	180	110
ESP tuhka A	1,8	55000	3700	181000	320	2000000	12000	150000	160000
ESP tuhka B	1,9	40000	3500	188000	270	2800000	11000	140000	110000
Savukaasu /hiukkaset A	465	430	26	450	< 8	6000	70	560	830
Savukaasu /hiukkaset B	470	390	26	500	< 8	8800	80	700	610
Savukaasu /kaasufaasi A	465	< 750	< 150	2600	1300	< 350	< 850	< 850	< 630
Savukaasu /kaasufaasi B	470	< 880	< 170	190	1100	< 330	< 1000	< 1000	< 750
Yhteensä ulos A		55	3,8	210	1,7	2200	12	170	170
(g/h) B		40	3,5	200	1,4	3000	11	150	120
<i>Ulos/Sisään A</i>		<i>0,96</i>	<i>0,73</i>	<i>0,80</i>	<i>0,65</i>	<i>0,97</i>	-	<i>0,75</i>	<i>0,92</i>
<i>B</i>		<i>0,91</i>	<i>0,63</i>	<i>1,08</i>	<i>0,45</i>	<i>0,91</i>	-	<i>0,85</i>	<i>1,12</i>

Lietteen lisäyksellä kuorikattilaan (laitos UB) ei ole vaikutusta savukaasujen kokonaishiukkaspitoisuuteen. Sen sijaan savukaasujen hiukkasfaasin Cr-, Mn-, Ni- ja Pb-pitoisuudet pienenevät lisättäessä lietettä kuoren sekaan. Höyrymäisen elohopean osuus kasvoi lietteen lisäyksen vaikutuksesta. Lietteen lisäys suurensi merkittävästi sekä sisään meneviä että ulos tulevia Cr-, Mn ja Ni-virtoja, esimerkiksi lentotuhkan Cr- ja Ni-pitoisuudet kasvoivat kaksinkertaisiksi.

Puutähteen lisäyksen vaikutus ei ole merkittävä turvevoimalaitoksen (laitos TB) savukaasujen kokonaishiukkaspitoisuuteen eikä hiukkasfaasin hivenainepitoisuuksiin. Sen sijaan tuhkien (pohjatuhka, ekonomaiserin tuhka, lentotuhka) hivenainepitoisuudet kasvoivat hieman sekapoltoissa.

Tarkasteltaessa purun lisäyksen vaikutusta turvevoimalaitoksella (laitos VB), voidaan todeta, että sillä ei ole vaikutusta savukaasujen kokonaishiukkaspitoisuuteen, sen sijaan hiukkasfaasin Mn-pitoisuus kasvaa ja Pb-pitoisuus pienenee hieman, samoin höyryfaasin Cr- ja Hg-pitoisuus. Sekapolton vaikutuksesta As-, Cr- ja Pb-virrat ovat pienentyneet sekä Hg- ja Mn-virrat kasvaneet.

6. Tuhkan liukoisuustestit

Tutkimuksen tavoitteena oli tutkia sekä turvelentotuhkan että turpeen ja purun sekapoltoissa syntyneen tuhkan (laitos VB) liukoisuusominaisuuksia ja arvioida käsittelemättömän tuhkan ympäristökelpoisuutta tie- ja maarakentamisessa. Lisäksi selvitettiin laadunvalvontaan soveltuvaa pikatestiä ja sen korrelaatiota liukoisuustesteihin. Laadunvalvontatestillä seurataan tuhkan tasalaatuisuutta jatkossa, kun lentotuhkan sijoituskelpoisuutta on ensin arvioitu perusteellisilla testeillä.

Sekapolton tuhkassa on jonkin verran arseenia, kromia, molybdeenia, seleeniä ja vanadiinia. Näiden liukoisuutta on turpeen tutkia tuhkien sijoituskelpoisuuden arviointia varten. Liukoisuutta tutkittiin liukoisuustestillä (kolonnitesti, pH-staattinen testi, CEN-testi,).

Kolonnitestillä, jossa jätekerroksen läpi sadetetaan vettä ja läpi suotautuneet vedet analysoidaan, simuloidaan liukoisuutta sijoituspaikalla lyhyellä ja keskipitkällä aikavälillä. Kolonnitestiä käytetään erityisesti arvioitaessa teollisuuden sivutuotteiden ympäristökelpoisuutta maarakentamisessa. PH-staattisella testillä, jossa jätettä sekoitetaan veteen ja veden seoksen pH-arvo pidetään vakiona valitulla pH-alueella, seurataan pH-muutosten vaikutusta liukoisuuteen. CEN-pikaravistelutestillä, jossa on yksi tai kaksi ravistelua, selvitetään karkeasti liukenevien aineiden määrä.

CEN-pikaravistelutestissä liukeni hyvin pieniä pitoisuuksia arseenia, kadmiomia, kromia, elohopeata, mangaania, nikkeliä, lyijyä, vanadiinia ja sinkkiä. Ainoastaan molybdeeniä ja seleeniä liukeni merkittäviä määriä. Molybdeenin ja seleenin liukoisuus vaihteli suuresti eri näytteissä. Molybdeenin liukoisuuteen vaikuttaa erityisesti lioksen pH-arvo. Usein liukoisuus pienenee, kun pH-arvo on yli 11. Tässä tapauksessa todettiin, että usein suurin osa tuhkan molybdeenisällöstä on liuennut liukoisuustestissä.

Ravistelutestitulosten perusteella päätettiin tutkia vain molybdeenin, seleenin, vanadiinin ja kromin liukoisuus kolonnitestissä kerätyistä vesifraktioista. Alustavien tulosten mukaan kolonnitestiä ja ravistelutestien tulokset korreloivat huonosti molybdeenin suhteen. Kolonnitestissä havaittiin huomattavasti suurempi molybdeenin liukoisuus.

Tulosten mukaan lähinnä molybdeenin ja mahdollisesti seleenin liukoisuus tulee huomioida tuhkien ympäristökelpoisuuden arvioinnissa.

Lähde

Tolvanen, M., Harju, T., Salmikangas, T., Jormanainen, P. & Lehtovaara, J. The effect of sludge mixed fuel burning on mass flows in a bark-fired power plant. 11th World Clean Air and Environment Congress and Exposition, Durban, South Africa, 13 - 18 September 1998.

517T Kivihiilen pölypoltossa syntyvien lentotuhkan palamattomien riippuvuus hiililaadusta - karakterisointimenetelmä

Mukana olevat organisaatiot

Imatran Voima Oy, Helsingin Energia, VTT

Yhteystiedot

VTT Energia
PL 1601 (Biologinkuja 5), 02044 VTT, Espoo
Puh. (09) 4561, faksi (09) 460 493

Vastuunalainen johtaja

Erikoistutkija Antero Moilanen, VTT Energia

Projektin kesto

1.6.1996 – 30.9.1998

Projektin kustannukset ja rahoitus

Kokonaiskustannukset: 355 000 mk

Rahoitus: Tekes 180 000 mk

1. Johdanto

Tutkimuksen lähtökohtana oli kivihiilen pölypolton lentotuhkan hyötykäyttö: Palamatonta hiiltä liikaa sisältävän lentotuhkan käyttö tuotteena vaikeutuu huomattavasti, 5 %:n enimmäispitoisuutta pidetään yleensä käyttökelpoisuuden ra-

ja-arvona. Joissakin tapauksissa voimalaitokselle toimitettujen kivihiililaatujen väliset erot tässä suhteessa voivat olla suuria huolimatta optimaalisesta polttamisesta. Jopa samassa laadussa (esim. Kuznetsk-hiili) voi olla siinä määrin vaihtelua, että toisinaan palamattomia syntyy liikaa. Palamattomien määrä korostuu low-NO_x-poltossa. Liikaa palamattomia sisältävän lentotuhkan jatkokäsittelyä parempana vaihtoehtona pidettiin mahdollisuutta valita sopiva hiililaatu.

Aikaisemmissa kivihiilen laadun valintaan tähtäävissä tutkimuksissa on pölypoltossa syntyvän palamattoman aineksen määrää pyritty arvioimaan erilaisin suoraan kivihiilelle tehtävien analyysien ja testien avulla (1). Tällaisina ovat esimerkiksi termogravimetriset testit, joissa on määritetty palamisen reaktiivisuutta (palamisprofiileja). Lisäksi kivihiililaadulle ominaista palamattomien määrää on yritetty määrittää pudotusputkiuunkokeiden ja petrografisten ominaisuuksien perusteella. Kuitenkaan näillä menetelmillä ei ole saatu käytäntöä vastaavia tuloksia. Yksi tämän lähestymistavan heikkous on ollut se, että määritykset ovat perustuneet menetelmiin, joissa on käytetty pölypolttoon nähden liian matalia lämpötiloja. Uusimmat tutkimustulokset ovat osoittaneet, että korkeissa lämpötiloissa hiiliaines voi muuntua niin, että laboratoriolaitteella määritetty reaktiivisuusjärjestys muuttuu. Korkea lämpötila vaikuttaa kivihiileen periaatteessa kahdella tavalla, joilla molemmilla on vaikutusta palamisessa. Toisaalta se vaikuttaa hiiliaineksen rakenteeseen ja toisaalta tuhka-/mineraaliaineksen käyttäytymiseen. Korkeissa lämpötiloissa hiiliaines voi muuntua niin, että reaktiivisuus alenee huomattavasti (2, 3, 4). Toinen vaikutusmekanismi on, että tuhka sulaessaan ja jäähtyessään voi kapseloida hiiltä sisälleen, jolloin palaminen hidastuu. Tuhkan sulamiseen vaikuttaa tuhkaa muodostava aines, ts. kivihiilen mineraaliaines ja sen ominaisuudet. Erityisesti rautapitoisten mineraalien (tavallisesti pyriitti) on todettu lisäävän tuhkan sulamistaipumusta (5, 6).

Mainittuun kahteen tekijään vaikuttavat seuraavat kivihiilen ominaisuudet yhteisvaikutuksineen:

- petrografinen koostumus
- paisuvuus
- hiililymisaste (hiilipitoisuus, tai FR -suhde)
- tuhkapitoisuus ja tuhkan koostumus
- mineraaliaineksen koostumus ja jakaantuminen
- jauhautuvuus

2. Tavoite

Tutkimuksen päätavoitteena oli kehittää karakterisointimenetelmä, jonka avulla kivihiilen pölypoltossa syntyvää palamattomien määrää voidaan ennustaa ja valita polttoon paremmin sopivia kivihiililaatuja. Lisäksi tulosten avulla toivotaan saatavan tietoutta palamattomien syntyyn vaikuttavista tekijöistä ja näin lisätä polttoteknisiä mahdollisuuksia vaikuttaa niihin.

3. Toimenpiteet

Palamattomien syntymistäipumuksen karakterisoimiseksi käytettiin kahta menetelmää :

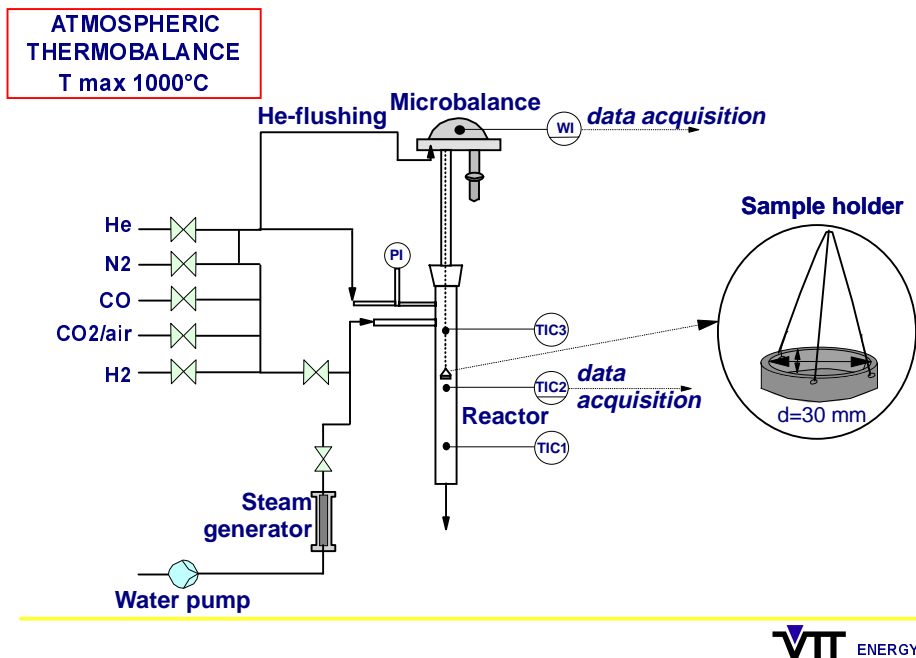
- Kivihiilen korkealämpötilakoksaus ja koksien termogravimetriset palamisprofiilimittaukset
- CCSEM (Computer Controlled Scanning Electron Microscopy) -määritykset kivihiilen sisältämän mineraaliaineksen kemiallisen koostumuksen ja raekoon määrittämiseksi ja tätä kautta tuhkan kapselointivaikutuksen karakterisoimiseksi.

Ensiksi mainitulla menetelmällä pyrittiin karakterisoimaan kivihiililaatujen koksien palamista. Kokseja valmistettiin kahta lämpötilatasoa edustavalla menetelmällä: haihtuvien aineiden määräyksestä saatava koksi (ns. kiinteä hiili), lämpötila noin 900°C ja koksaus 1 370 °C:ssa laboratorion rikkimääritysanalysointilaitteistossa (so. kuumennus tyyppikehässä ko. lämpötilassa 3 minuuttia). CCSEM-mittaukset tehtiin suoraan kivihiilestä Microbeam Technologies Incorporated'ssa Yhdysvalloissa.

Näyttemateriaaliksi valittiin Suomessa käytettävät relevantit kivihiililaadut, ja määritykset tehtiin 14 näytteelle (taulukko 1).

4. Tulokset

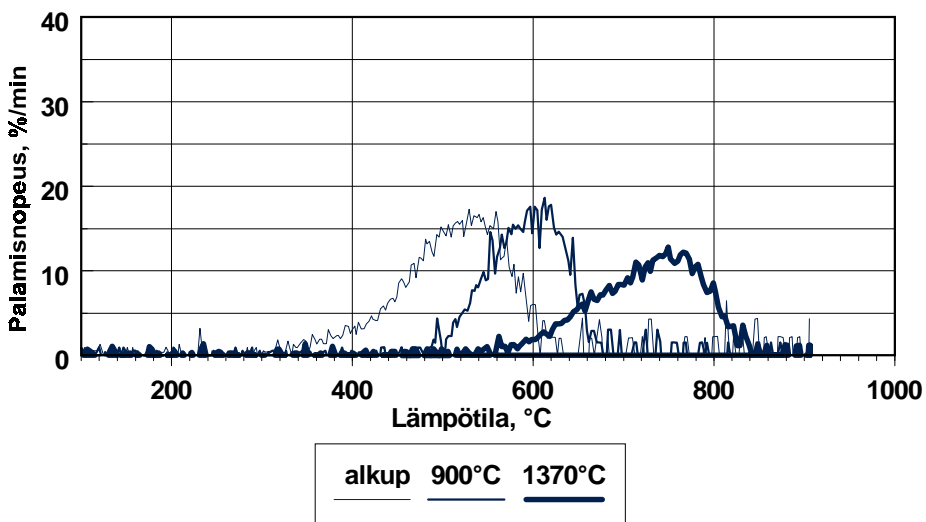
Koksien palamisprofiilit määritettiin termovaakalaitteistolla, jonka periaate on kuvassa 1. Määritykset tehtiin ilmassa lämmittäen termovaa'an reaktoria nopeudella 15 °C/min. Näytemäärä oli noin 150 mg ja partikkelikoko alle 0,2 mm.



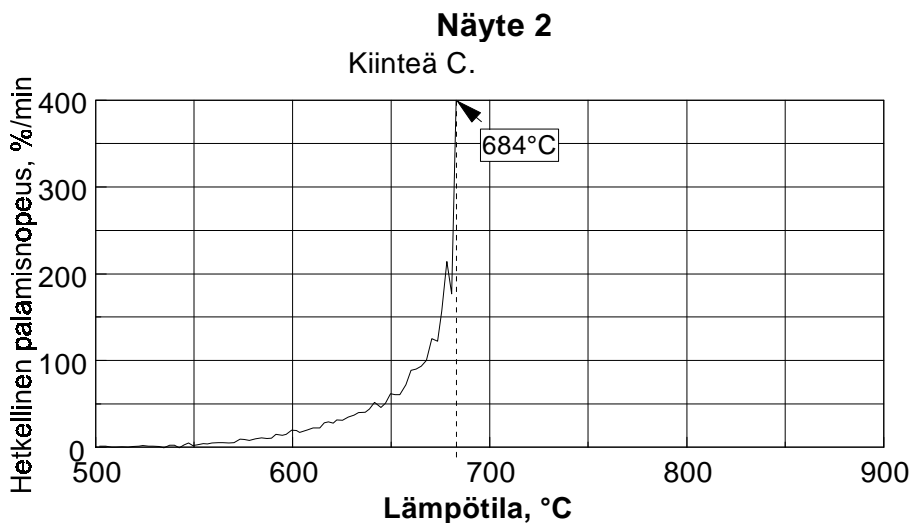
Kuva 1. Termovaakalaitteisto.

Tuloksena saatiin näytteen massanmuutos ajan ja lämpötilan funktiona. Massakäyrästä derivoimalla laskettiin differentioimalla palamisen nopeuskäyrä (profiili). Kuvassa 2 esitetään, miten eri lämpötiloissa valmistettujen koksien palamisprofiilit eroavat toisistaan. Tuloksen mukaan koksien palaminen hidastuu koksiaislämpötilan kasvaessa, mikä näkyy termovaakamittaustuloksessa profiilin huipun lämpötilan kohoamisena. Tulos vähvistää kirjallisuudessa esitetyn havainnon.

Termovaakatulosten ja lentotuhkan sisältämän palamattoman aineksen välistä vertailua varten mittaustulokset esitettiin muodossa massan muutosnopeus jaettuna jäljellä olevalla palavalla massalla (tuhka vähennettynä), näin saatiin ns. hetkellinen palamisnopeus. Tuloste-esimerkki on esitetty kuvassa 3. Tämä tulostustapa mahdollisti ns. koksien loppuunpalamislämpötilan määrittämisen termovaakatuloksesta, jota käytettiin kunkin kivihiilinäytteen palamista karakterisoivana indikaattorina. Lentotuhkan palamattomien määrä saatiin voimalaitoksilta ja vertailut tehtiin kattilakohtaisesti.



Kuva 2. Erilaisten koksien palamisprofiilit.



Kuva 3. Esimerkki indikaattorilämpötilan määrittämisestä.

Taulukossa 1 on kivihiilinäytteiden molempien koksityyppien (900 °C:n koksi merkittynä taulukossa kiinteä C ja 1 370 °C:n koksi) loppuunpalamislämpötilat T_o . Taulukkoon on lisäksi koottu kivihiilien tuhkapitoisuudet ja FR-suhteet (FR-suhte lasketaan kiinteän hiilen ja haihtuvien aineiden välisenä suhteena). Lento-

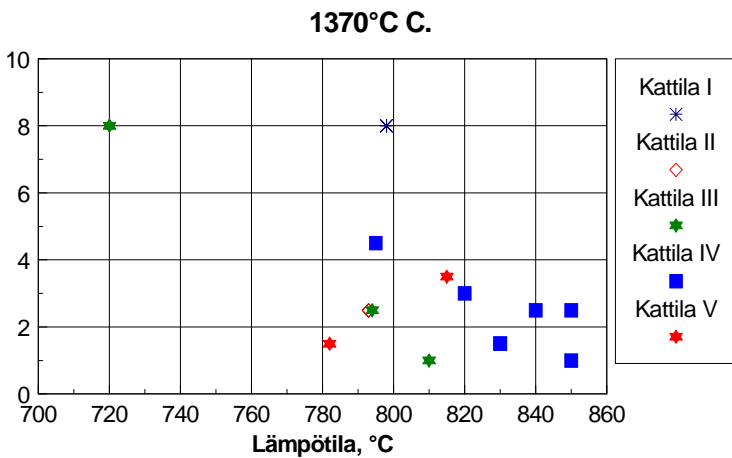
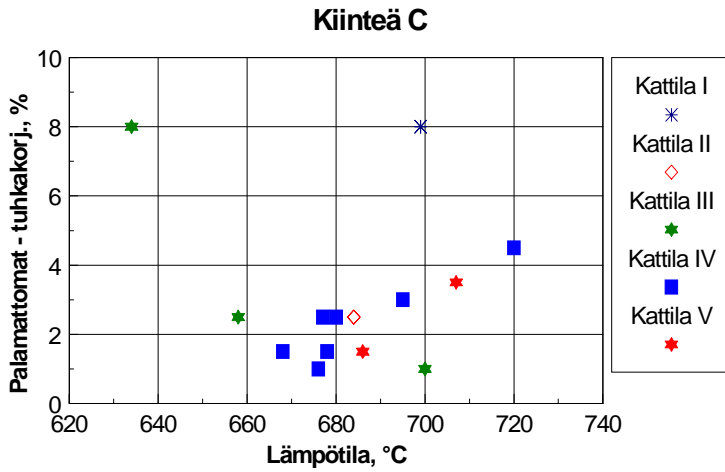
tuhkan kattilakohtainen palamattomien määrä on esitetty kahdella tavalla: suoraan mitattu palamattomien määrä lentotuhkassa ja tuhkan laimentavalla määrällä korjattu (jos tuhkapitoisuus oli suuri).

Taulukko 1. Kivihiilinäytteiden mittaustuloksia (kiinteä C = haihtuvien aineiden menetelmällä saatu koksi (kiinteä hiili); 1 370°C = 1 370 °C:n lämpötilassa valmistettu koksi).

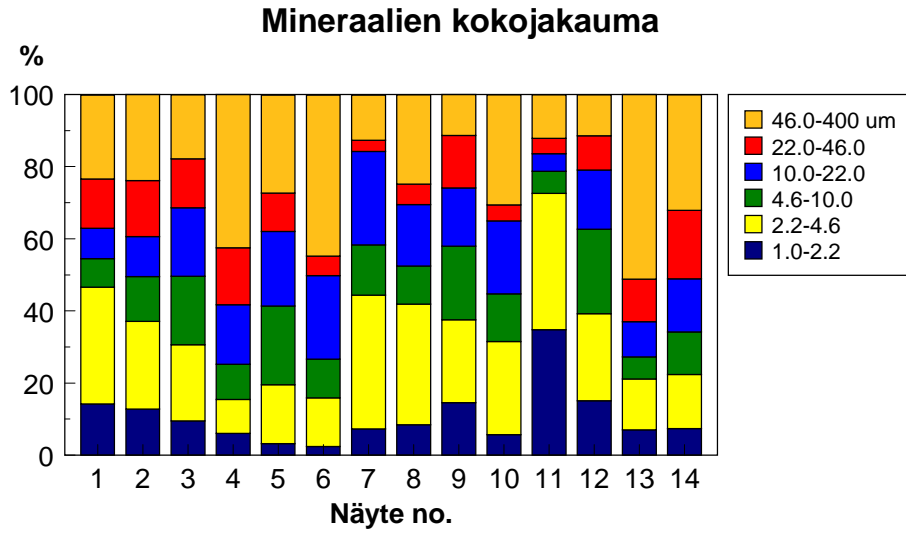
Kattila	Näyte no.	Tuhka, %	FR suhde	Lentotuhkan	palamattomat	TG	
				mitattu, %	tuhkakorjattu, %	(1370°C) T _o , °C	Kiinteä C. T _o , °C
I	1	-	1.10	8	8	798	699
II	2	26.4	-	2..3	2..3	793	684
III	3	-	-	2..3	2..3	794	658
III	13	23.9	1.57	1	1	810	700
III	14	20.1	1.65	8	8	720	634
IV	4	15.7	1.20	2..3	1	850	676
IV	5	18.8	1.44	4..6	1..2	830	678
IV	6	12.8	1.47	6..8	2..3	840	680
IV	7	14.0	1.54	4..6	2..3	850	677
IV	8	13.0	1.26	2..3	1..2	830	668
IV	9	13.5	1.83	5..7	4..5	795	720
IV	10	18.9	1.80	2..4	2..4	820	695
V	11	13.0	2.11	8..10	3..4	815	707
V	12	17.0	1.50	1..2	1..2	782	686

Kuvassa 4 esitetään lentotuhkan (tuhkakorjatut) palamattomien ja mitattujen koksien loppuunpalamislämpötilojen väliset riippuvuudet kattilakohtaisesti. Tulosten mukaan riippuvuudet eivät ole yksiselitteisiä ja vaativat lisätutkimuksia.

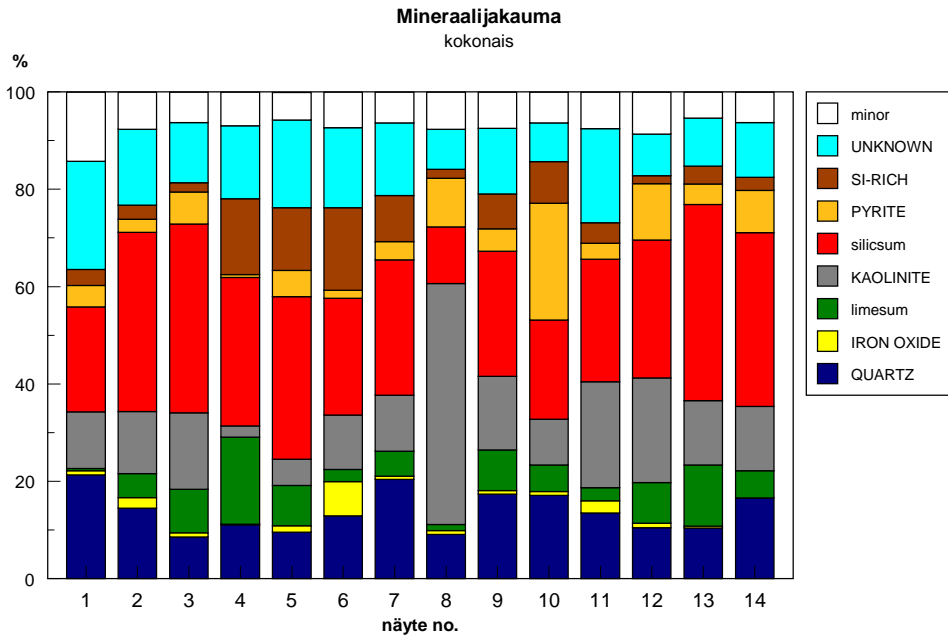
CCSEM-analyysistä tulokseksi saatiin näytteiden mineraalikohtaiset kokojaukaumat, jotka on esitetty kuvissa 5, 6 ja 7. Kuvassa 5 on esitetty näytteiden mineraaliaineksen kokojaukaumat luokkina välillä 1 - 400 µm. Tuloksen mukaan hienoa mineraaliainesta on eniten näytteessä 11. Hienon mineraaliaineksen voidaan olettaa vaikuttavan tuhkan kapseloimisefektiä lisäävästi. Kuvassa 6 on mineraalien jakautuminen näytteissä, ja kuvassa 7 hienoaineksen sisältämien mineraalien jakautuminen.



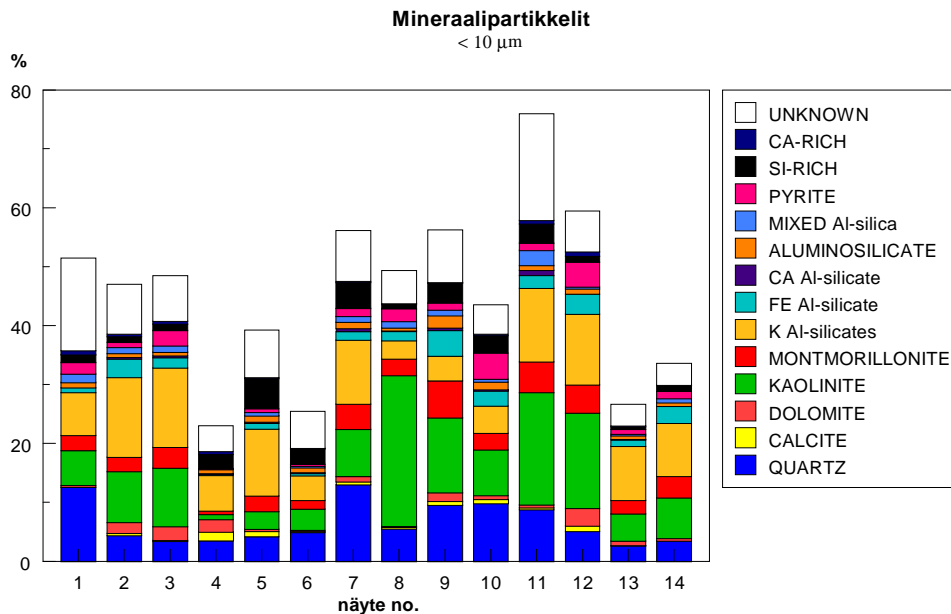
Kuva 4. Lentotuhkan palamat tomien ja kivihieilestä kahdella tavalla valmistettujen koksien loppuunpalamislämpötilat (kiinteä C = haihtuvien aineiden menetelmällä saatu koksi (kiinteä hiili); 1 370 °C C = 1 370 °C:n lämpötilassa valmistettu koksi).



Kuva 5. Näytteiden mineraaliaineksen kokojaukaumat.



Kuva 6. Mineraalien jakautuminen näytteissä (silicsum on silikaattimineraalien summa, limesum on kalkkikivimineraalien summa).



Kuva 7. Hienon mineraaliaineksen (alle 10 mm) mineraalit.

Yleensä hienoaines koostuu paljolti savimineraaleista. Mineraalien ja tuhkan muodostumisen ja edelleen kapseloitumiseffektin välinen yhteys vaatii lisätutkimuksia, esimerkiksi lentotuhka-analyysyjä, joita tässä projektissa ei ollut mahdollista tarvittavassa laajuudessa tehdä.

5. Johtopäätökset ja tutkimuksen jatko

Tulosten välillä näyttää olevan riippuvuuksia, mutta niiden tarkempi analysointi vaatii lisätutkimuksia, jotka sisältävät aineiston tarkempaa käsittelyä yhdessä voimalaitoksen kattiloiden toimintaa kuvaavien parametrien kanssa. Mitattujen tulosten välisten riippuvuuksien löytämiseksi projektissa on alustavasti tehty monimuuttuja-analyysi. Myös tämä analyysi vaatii tuekseen kattilakohtaisia tietoja.

Kirjallisuuslähteet

1. Bengtsson, M. 1986. Combustion behaviour for a range of coals of various origins and petrographic composition. Dissertation. Stockholm: The Royal Institute of Technology. 67 s. + liitt.
2. Beeley, T. J., Crelling, J. C., Gibbins, J. R., Hurt, R., Man, C. K. & Williamson, J. 1995. Coal char reactivity characterisation for burn-out prediction in utility boilers. Julkaisussa: Pajares, J. A., Tascón, J. M. D. (toim.). Coal science. London: Elsevier. S. 615 - 618.
3. Parra, J. B., Menéndez, R., Alvarez, D., Lester, E. & Cloke, M. 1995. Textural aspects of selected high volatile bituminous coal chars. Julkaisussa: Pajares, J. A., Tascón, J. M. D. (toim.). Coal science. London: Elsevier. S. 623 - 626.
4. Hurt, R. H., Davis, K. A., Yang, N. Y. C., Headley, T. J. & Mitchell, G. D. 1995. Residual carbon from pulverised-coal-fired boilers. Fuel, vol. 74, s. 1297 - 1306.
5. Bool III, L. E., Peterson, T. W. & Wendt, J. O. 1995. The partitioning of iron during the combustion of pulverised coal. Combustion and Flame, vol. 100, s. 262 - 270.
6. Vassilev, S. V., Kitano, K., Takeda, S. & Tsurue, T. 1995. Influence on mineral and chemical composition of coal ashes on their fusibility. Fuel Proc. Tech., vol. 45, s. 27 - 51.

Tietokanta SIHTI-tutkimusohjelman tuloksille

Markus Tähtinen*, Pia Lobbas**, Leena Aunela-Tapola*, Tiina Harju*, Pauli Tapanimäki*, Jaakko Jokinen**, Petri Vasara** & Kari Larjava*

*VTT Kemiantekniikka, Ympäristötekniikka, PL 1403, 02044 VTT

**Jaakko Pöyry Consulting, PL 4, 01621 Vantaa

1. Johdanto

SIHTI-tutkimusohjelmassa on tuotettu paljon julkista päästö-, teknologia- ja ympäristötietoa, jonka laajaan hyödyntämiseen tulisi jatkossa pyrkiä. Vuonna 1997 rakennettiin SIHDIN rahoituksella demonstraatioversio tietokannasta. Rakenteellisesti kattava, mutta tietomäärältään vielä melko suppea versio osoitti tietokannan tarpeellisuuden. Vuonna 1998 Tekes on rahoittanut tietokannan täydentämistä ja käyttäjäystävällisen lopputuotteen rakentamista. Lopullinen versio on valmiina alkukevällä 1999.

2. Tietokannan rakenne

Ohjelmistona on käytetty Microsoft Accessin tietokantatuotetta. Tietokantasovellus on rakennettu englanninkieliseksi mahdollista kansainvälistä hyödyntämistä ajatellen.

Tietokannan perustana on voimalaitosten ainetaseita määrittänyt projekti: 503Y Voimalaitoksen haitalliset ainevirrat. Demonstraatioversioon syötettiin kahden laitoksen ainetaseet. Mittaussarjoja oli 11 ja mittaustapahtumia 169. Jatkossa syötetään vielä neljän laitoksen ainetaseet. Lopullisessa tietokannassa on yhteensä 26 mittaussarjaa.

Tietokanta muodostuu kahdestatoista taulukosta. Taulukot ja taulukoiden välinen yhteys selviää kuvasta 1.

Ainevirtaprojekteista koostuvan tietokannan lisäksi on rakenteilla rinnakkainen tietokanta eräiden muiden SIHTI-tulosten tallentamiseksi. Luonnollisesti tämä

rinnakkainen tietokanta poikkeaa jonkin verran ainevirtatietokannasta sekä rakenteeltaan että tietosisällöltään. Se antaa kuitenkin hyödyllistä taustamateriaalia sekä ainevirtatietokannan käyttäjille että muihinkin tutkimuksiin. Tähän rinnakkaiseen tietokantaan on valittu erityisesti sellaisia projekteja, joissa on syntynyt paljon primääritietoa. Mukaan mahtuu hyvin erilaista aineistoa hiukkaspäästöistä kustannuksiin. Tarkoituksena on keskittää pääpaino hiukkaspäästöihin, koska näistä päästöistä on syntynyt paljon mittausdataa eri projektien yhteydessä. Muut tietokantaan valitut projektit linkitetään hiukkasprojekteihin esimerkiksi muiden päästöjen tai polttoaineiden kautta.

3. Tietokannoista loppusovellus

Vaikka tietokantoja on lopulta useampia, kaikki yhdistetään käyttöliittymän kautta yhdeksi kokonaisuudeksi. Sovellus saadaan laajaan käyttöön esimerkiksi Internetin kautta. Lopputuotteen käyttäjällä ei tarvitse olla Access-ohjelmistoa eikä tietokantojen käyttökokemusta.

Tietokanta voidaan myöhemmin haluttaessa linkittää joihinkin muihin päästö- ja ympäristörekistereihin. Myös jonkinasteinen multimediasovellus on mahdollinen.

4. Tulosten hyödyntäminen

Tavoitteena on saada aikaan käyttäjätavallinen tietokanta, jonka avulla helpotetaan ainutkertaisen mittaus ja tulosaineiston hyödynnettävyyttä. Jo nyt on löydetty käyttökohteita ympäristön vaikutusten arvioinnissa sekä elinkaari- ja benchmark-tutkimuksista.

Olisi toivottavaa, että korkeakoulut ja yliopistot kiinnostuisivat tietokannasta ja SIHDIN arvokas primääridata tulisi analysoiduksi monipuolisesti tulevissa opinäytteissä ja julkaisuissa.

Metsäteollisuuden ympäristöpäästöjen hallinta

209T Haitallisten metallien ainevirrat sulfaattiselluloosan valmistuksessa

Mukana olevat yritykset ja organisaatiot

VTT Kemiantekniikka, Enso Oy, Ahlstrom Machinery Oy, KCL

Yhteystiedot

VTT Kemiantekniikka, Ympäristötekniikka
PL 1403 (Betonimiehenkuja 5), 02044 VTT
Puh. (09) 4561, faksi (09) 456 7022

Vastuunalainen johtaja

Erikoistutkija Markus Olin, VTT Kemiantekniikka

Projektin kesto

1.1.1996 - 15.10.1998

Projektin kustannukset ja rahoitus

Kokonaiskustannukset: 1 755 000 mk

Rahoitus: Tekes 610 000 mk, Enso 160 000 mk, Ahlström 105 000 mk, KCL
100 000 mk ja VTT 780 000 mk

Projektin kuvaus

Projektin tavoitteena oli tutkia ympäristöhaitallisten metallien lähteitä, kulkeutumista ja nieluja ECF-valkaistun sulfaattimassan valmistuksessa. Lisäksi tutkittiin eräitä tärkeitä tai kiinnostavia muita aineita. Vaikka tutkimusmetodin oli

massataseen määrittäminen, vielä tärkeämpää oli tutkittujen aineiden pitoisuustasojen määrittäminen.

Kohdelaitokseksi valittiin modernia tuotantotekniikkaa edustava sulfaattiselvitys, jossa on sekä koivu- että mäntykuitulinjat. Näytteet kerättiin kuuden tunnin mittausjakson aikana tunnin välein; osanäytteistä koottiin lopulta yksi edustava näyte kustakin näytteenottoaikasta. Näytteenotto alkoi prosessin alusta ensimmäisellä kuuden tunnin jaksolla seuraten sitten prosessia. Muutamia varmentavia näytteitä kerättiin myöhemmin vastaavassa ajotilanteessa. Näytteenottoaikoja rajattiin pääosin sisään tuleviin ja prosessista poistuviin päävirtoihin, so. osa sisäisistä kierroista jätettiin tarkastelun ulkopuolelle. Kohdevirtaamien suuruudet määritettiin näytteenoton yhteydessä (esim. savukaasut), taikka prosessiseurannan tai tunnuslukujen avulla. Metalleille muodostettiin pitoisuuksien ja virtaamien avulla taseet, ja niiden pääasialliset lähteet ja poistumistiet selvitettiin.

Tutkittavat metallit jakautuivat neljään massavuoluokkaan. Pääkomponenttien (Na, Si, Mn, Mg, Ca, S, P) vuot olivat suuruudeltaan kymmenistä kiloista kymmeneen tuhansiin kiloihin tunnissa. Kromia, alumiinia, nikkeliä ja rautaa virtasi sadoista grammoista muutamaan kiloon tunnissa. Arseenin, kadmiumin, elohopean, seleenin ja lyijyn vuot olivat suuruudeltaan kymmenistä muutamaan sataan grammaan tunnissa. Talliumin virtaamat olivat noin tuhannesosa jälkimmäisinä mainituista. Korkeimmat ympäristöhaitallisten metallien (esim. Cd ja Pb) pitoisuudet esiintyivät soodakattilan kiertotuhkassa ja polttolipeässä, viherlipesakassa, meesassa ja uunikalkissa. Tutkituista syöttövirroista hake oli kadmiumin ja lyijyn merkittävin lähde. Kadmium ja lyijy rikastuvat soodakattilan tuhka-polttolipeäkiertoon ja kalkkiin. Molemmat metallit poistuvat pääosin viherlipesakassa.

1. Tasemittaus

1.1 Laitoksen kuvaus

Kohdetehtaalla on kaksi kuitulinjaa, joissa sellunkeitto tapahtuu Sunds Defibratorin SuperBatch eräkeittimillä. Vanhemmalla kuitulinjalla (no. 1) on neljä keittintä (á 300 m³) ja uudemmalla kuitulinjalla (no. 2) on kuusi keittintä (á 300 m³).

Keiton kapasiteetit ovat 610 ADt/d mänty- ja 1 160 ADt/d koivusellua. Tehtaalla käytetään joko ECF- tai TCF-valkaisua. Kuitulinjoilla on yhteinen kemikaalikierto. Näytteenottojakson aikana tehtaalla valmistettiin ECF-valkaistua mänty- ja koivusellua. Näytteenottoviikolla tehdasta ajettiin täydellä kapasiteetilla. Prosessissa ei esiintynyt epätavallisia vaihteluita. Taulukossa 1 esitetään tehtaan prosessitietoja näytteenottoviikolta. Tehtaan prosessi- ja näytteenottoaavio esitetään kuvassa 1.

Taulukko 1. Prosessitietoja metallitasemittauksen näytteenottoviikolta syksyllä 1996. Tiedot ovat neljän vuorokauden keskiarvoja. K.a.=kuiva-ainepitoisuus, ADt=ilmakuiva sellutonni.

Hakemäärä / mäntysellu	112 t/h	k.a. % 53,5
Hakemäärä /koivusellu	168 t/h	k.a. % 58,8
Tuotanto, valkaistu mäntysellu (ECF)	567 ADt/d	
Tuotanto, valkaistu koivusellu (ECF)	1235 ADt/d	
Valkolipeän sulfiditeetti	34,2	
Kappa ennen happivaihetta, mänty/koivu	24,3/19,2	
ISO vaaleus, mänty-/koivusellu	87,4 %/88,5 %	
ISO vaaleus, koivusellu		
Polttolipeän syöttö soodakattilalle	34 l/s	k.a. % 75,9
Meesan syöttö meesauuniin	9,8 kg/s	k.a. 100 %

1.2 Näytteenotto

Kemialliseen analyysiin valittiin ympäristölle haitallisten hivenaineiden lisäksi prosessin ja taseen muodostamisen kannalta kiinnostavia aineita (ks. taulukko 2).

Raaka-aineen (hakkeen) muuttuminen tuotteeksi (ilmakuivaselluksi) kestää kohdelaitoksella noin 24 h. Edustava näytteenotto taattiin valitsemalla näytteenottojakson pituudeksi 6 h; jaksoja oli kolme: alkuvaihe, keskivaihe ja loppuvaihe. Näytteenottopisteet esitetään kuvassa 1.

Taulukko 2. Analysoidut hivenalkuaineet ja pääkomponentit..

Hivenalkuaineet	Pääkomponentit
As	Al
Cd	Ca
Cr	Fe
Hg	Mg
Ni	Mn
Pb	Na
Se	P
Tl	S
	Si

2. Tulokset

2.1 Analyysitulokset

Virtausten pitoisuudet esitetään taulukossa 3 kuiva-ainemassayksikköä kohden analyysilaboration kuiva-ainemääritykseen perustuen, tai mikäli tai kosteus on yli n. 70 %, tositilaisessa massayksikössä. Taulukoissa 4 ja 5 esitetetään soodakattilan ja meesauunin hivenainepitoisuudet (normikuutiassa) savukaasujen hiukkas- ja höyryfaasissa sekä vastaavat päästöt.

Tulokset annetaan kolmen kokeen keskiarvona. Mikäli pitoisuus yhdessä kokeessa tietylle virtaukselle on jäänyt alle määritysrajan, on keskiarvo laskettu yli määritysrajan olleista pitoisuuksista, ja vain yhden tuloksen ollessa yli määritysrajan annetaan se suoraan.

Kaikki analyysitulokset ovat vielä alustavia, sillä osa näytteistä on vielä analysoitavana tätä raporttia kirjoitettaessa.

Taulukko 3. Pitoisuudet, µg/kg kuiva-ainetta tai tositilaisessa massayksikössä*.

Nro	Nimi	Al	As	Cd	Cr	Fe	Hg	Ni	Pb	Se	Tl
1	mä-hake	<30 000	<40	90	618	83 000	<100	563	229	<400	24
2	ko-hake	<30 000	<40	141	279	56 300	<100	207	339	<400	3.4
4	raakavesi*	1 330	<40	<0.4	<20	167	<10	<100	<5.0	<40	0.14
5A	kvesikk1*	<500	<40	0.76	<20	100	<0.2	<100	<5.0	<40	0.52
5B	kvesikk2*	<500	<40	0.89	33	500	<0.2	<100	<5.0	<40	0.51
6	valkoliipeä*	2 000	<400	<4.0	<200	2 000	<10	<1 000	<50	<400	1.05
7	tärpätti*	<1 000	<4.0	<0.04	<1.7	<500	<10	<10	1.2	<4.0	<0.02
9	ko-ru-ma	<30 000	<400	118	204	30 300	<100	<1 000	236	<400	5.0
10	mä-ru-ma	44 000	<400	79	245	19 000	<100	<1 000	125	<400	5.7
11	hapanjvs2*	<1 000	<400	9.0	<200	600	<10	<1 000	<50	<400	<1.0
12	hapanjvs1*	2 000	<400	<4.0	<200	<500	<10	<1 000	53	<400	<1.0
13	alks2*	<2 000	<400	<4.0	<200	<500	<10	<1 000	61	<400	<1.0
14	alks1*	<2 000	<400	<4.0	<200	<500	<10	<1 000	136	<400	<1.0
15	mä-massa	<2.0×10 ⁵	<400	<4.0	596	9 000	<100	<1 000	72	<400	<1.0
16	ko-massa	<2.0×10 ⁵	<400	4.2	1 525	18 000	<100	<1 000	87	<400	<1.0
17	heikkoml*	1 330	<400	9.8	<200	900	<10	<1 000	59	<400	1.34
18	suopa*	39 700	<3 000	633	1 170	16 700	<100	<8 000	932	<3 000	36
19	polttoliipeä	59 000	613	321	<1 200	16 000	<100	1 500	371	2 800	37
21	viherliipeä*	7 330	256	26	<200	3 000	<10	617	40	<400	2.4
22	vls+meesa	2.0×10 ⁶	<2.0×10 ⁴	12 900	42 200	2.0×10 ⁶	<100	79 300	22 800	<5 000	923
23	selktyvl*	4 000	147	8.2	<200	1 130	<10	403	<50	<400	1.2
24	meesa	2.0×10 ⁵	<7 000	2 790	15 400	5.7×10 ⁵	<100	21 200	6 000	<4 000	119
25	uunikalkki	6.0×10 ⁵	<2.0×10 ⁴	4 600	23 000	9.4×10 ⁵	<100	40 600	8 910	<5.0	<0.6
27	POR*	<3.0×10 ⁴	<1 500	<12	1 146	8 670	<100	10 460	<200	<1 500	<4.0
28	mäntyöljy*	<3.0×10 ⁴	<1 500	31	1 940	<5 000	<100	<4 000	<200	<1 500	2.9
29	sakat	3.2×10 ⁶	<2.0×10 ⁴	8 820	32 400	2.2×10 ⁶	<100	59 200	16 300	<5 000	680
30	s.hiekka	6.1×10 ⁶	<4 000	1 290	12 900	1.6×10 ⁶	<15	23 800	4 180	<4 000	87
32	MeOH*	<1 000	<5.0	1.03	5.8	<500	<10	<20	1.4	10.4	<13
34	jätehappo*	<2 000	<400	<4.0	1 170	9 670	<10	<1 000	<50	<400	<1.0
35	sekla 1 *	<2 000	<400	<4.0	<200	<500	<10	<1 000	<50	<400	<1.0
36	skpesuri*	667	<400	4.4	<200	<500	<10	<1 000	<50	<400	<1.0
37	korv.kalkki	1.4×10 ⁶	7.0×10 ⁴	<2 000	8 630	1.5×10 ⁶	<100	12 900	2 360	<5 000	<600
38	kempuvesi*	<500	<40	<0.4	<20	200	<0.2	<100	<5	<40	0.28
39A	välimakl1	<2.0×10 ⁵	<700	<10	1 130	<5 000	<100	<300	<15	<100	<0.5
39B	välimakl2	<2.0×10 ⁵	<700	13	1 330	<5 000	<100	<300	<15	<100	<0.5
40	suopasak	8.8×10 ⁵	4.7×10 ⁴	1 500	1.1×10 ⁵	1.3×10 ⁶	0.07	<2 000	15 000	<600	100

Taulukko 4. Soodakattilan savukaasujen hivenainepitoisuudet.

	Pitoisuus	Päästö	Pitoisuus	Päästö	Pitoisuus	Päästö
28.10.1996	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	mg/h	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	mg/h	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	mg/h
	Hiukkasfaasi	Hiukkasfaasi	Kaasu- faasi	Kaasu- faasi		
Al	< 19	< 9 810	7,0	3 690	< 26	<13 500
As	< 0,4	< 196	< 2,7	< 1 410	< 3,1	< 1 610
Ca	14	7 260	28	14 800	42	22 100
Cd	0,12	63	0,02	12,9	0,14	76
Cr	1,2	608	0,32	166	1,5	774
Fe	27	14 300	2,8	1 440	30	15 770
Mg	6,0	3 140	< 2,3	< 1 200	6,0	3 140
Mn	4,3	2 240	0,36	189	4,6	2 426
Na	15 700	8 240 000	19	10 200	15 700	8 250 000
Ni	< 1,9	< 981	< 1,8	< 942	< 3,7	< 1 920
Pb	0,2	98	0,84	439	1,0	537
Se	< 0,3	< 157	< 0,9	< 471	< 1,2	< 628
Tl	< 1,5	< 785	< 2,2	< 1 180	< 3,7	< 1 963
Hg	< 0,01	< 7,9	0,33	175	0,33	175

Taulukko 5. Meesauunin savukaasujen hivenainepitoisuudet.

	Pitoisuus	Päästö	Pitoisuus	Päästö	Pitoisuus	Päästö
25.8.1997	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	mg/h	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	mg/h	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	mg/h
	Hiukkasfaasi	Hiukkasfaasi	Kaasu- faasi	Kaasu- faasi		
Al	< 19	< 911	< 17	< 783	< 36	< 1 690
As	< 0,15	< 7	< 2,1	< 98	< 2	< 105
Ca	< 250	< 11841	< 29	< 1 370	< 279	< 13 200
Cd	< 0,03	< 1,3	< 0,07	< 3	< 0,10	< 4,5
Cr	0,8	40	< 1,0	< 46	0,8	40
Fe	107	5 050	0,2	8,7	107	5 055
Mg	< 50	< 2 370	< 14	< 652	< 64	< 3 021
Mn	0,6	29	< 0,6	< 26	0,6	29
Na	82	3 860	11	528	93	4 390
Pb	0,2	11	< 1,4	< 65	0,2	11
Tl	<1,5	< 73	< 3,4	< 163	< 5	< 236

2.2 Massavirtojen määrittäminen

Soodakattilan ja meesauunin savukaasun tilavuusvirrat määritettiin kullekin koejaksolle. Muiden virtojen suuruudet määritettiin jollakin seuraavista tavoista:

- tehtaan prosessiseuranta (vuorokausiraportit, kuukausiraportit, piirrot, trendit)
- määritettiin punnituksella kertymä näytteenottojakson ajalta
- käytettiin laskennallista teoreettista arvoa luotettavan virtausmittauspisteen suhteen
- käytettiin tehtaan pitkän aikavälin keskiarvoa
- arvioitiin kirjallisuudessa esiintyvien tunnuslukujen perusteella

Tulokset tästä työläästä arvioinnista on koottu taulukkoon 6. In/mid/out-sarake luokitaa virtaukset sisään tuleviksi, sisäiseksi tai poistuvaksi.

Taulukko 6. Massavirtojen keskiarvot kokeissa 1, 3 ja 4 (*= Nm^3/h).

Virta no	Näytevirta	In/Mid/Out	1 000 kg/h	1 000 kg/h kuiva-ainetta
1	mä-hake	In		46.5
2	ko-hake	In		91.6
4A+muut	Raakavesi+sek.l. k11	In	677	
4B+muut	Raakavesi+sek.l. k12	In	943	
5A	Kiertovesi kuivausk1	Mid	167	
5B	Kiertovesi kuivausk2	Mid	285	
6A	Valkolipeäkl1	Mid	100	
6B	Valkolipeäkl2	Mid	206	
7	Tärpätti	Out	0.083	
8	Rejeki	Out	1.12	0.448
9	ko-ru-ma	Mid	194	
10	mä-ru-ma	Mid	71.0	
11	Hapanjvs2	Out	693	
12	Hapanjvs1	Out	488	
13	Alks2	Out	273	
Taulukko 6 jatkuu				

14	Alks1	Out	128	
15	mä-massa	Out	24.9	22.3
16	ko-massa	Out	51.1	46.0
17A	Hml kl1	Mid	220	33.0
17B	Hml kl2	Mid	453	68.0
18	Suopa	Mid	4.18	2.60
19	Polttoliipeä	Mid	177	128
20	Soodakattila	Out		514 000*
21	Vihერიлипеä	Mid	367	83.3
22	vls+meesa	Mid	0.888	0.44
23	Selktyvl	Mid	393	82.9
24	Meesa	Mid	35.3	35.3
25	Uunikalkki	Mid	20.8	20.8
26	Meesauuni	Out		48 800*
27	POR	In	2.04	
28	Mäntyöljy	In	1.11	
29	Sakat	Out	1.06	0.661
30	Sammhiekk	Mid	0.167	0.125
32.1	MeOHmu	Mid	0.262	
32.2	MeOHhk	Out	0.265	
34.1	Jäteh.kl1	In	0.857	
34.2	Jäteh.kl2	In	7.56	
35.1	Sekla1	Out	286	
35.2	Sekla2	Mid	216	
36	Soodakattilan pesuri	Mid	9.21	
37	Korvaus-kalkki	In	0.57	
38A	Kempu kuivausk1	In	107	
38B	Kempu kuivausk2	In	142	
39A	Välimassa kl1	Mid	230	22.4
39B	Välimassa kl2	Mid	352	46.0
40	Suopasak	Out	0.0003	0.0002
42	Soodakattilan kiertotuhka	Mid	6.08	6.08

2.3 Esimerkki massataseesta: Kadmiumin tase

Kadmium joutuu prosessiin hakkeessa. Noin kaksi kolmannesta viherlipeän kadmiumista poistuu viherlipeäsakassa. Jäljelle jäävä kolmannes kulkeutuu kaustisoinnista meesaan rikastuen siihen. Suurin kadmiumvirtaus esiintyykin meesassa. In/out-suhde kadmiumille oli 1,4.

3. Johtopäätökset

Johtopäätösten tekoon on paras hetki, kun kaikki analyysitulokset ovat valmiita, mutta jo nyt on selvästi nähtävissä, kuinka jotkin varsin pienet pitoisuudet (kuten Cd ja Pb) rikastuvat paljon suuremmiksi pitoisuuksiksi esimerkiksi viherlipesakkaan.

Lopullinen raportti, joka sisältää kaikki kokeelliset tulokset, massataselaskelmat kaikille alkuaineille ja pohdintoja joidenkin aineiden käyttäytymisestä, on viimeistelyssä.

211T Keräyspaperin ja siistauslietteen tuhkan kierrätys ja valmistus paperin täyteaineeksi

Mukana olevat yritykset ja tutkimusorganisaatiot

IVO Oy, Kvaerner Pulping Oy, Valmet Oy, KCL, VTT

Yhteystiedot

VTT Kemiantekniikka, Teollisuuden ympäristötalous
PL 14031 (Tekniikantie 4B), 02044 VTT, Espoo
Puh. (09) 4561, faksi (09) 456 7043

Vastuunalainen johtaja/tutkijat

Vastuunalainen johtaja: Prof. Allan Johansson, VTT Kemiantekniikka
Tutkijat: Antero Moilanen, Markku Orjala, Jussi Ranta, Kai Sipilä, VTT Ener-
gia, Kauko Ingerntilä, Tapio Knuutinen, Pekka Mörsky, VTT Kemiantekniikka,
Björn Krogerus, Antti Korpela, KCL, Risto Eteläaho, Jouni Kinni, Jouko Pert-
tula, Kvaerner Pulping Oy, Timo Pekkarinen, Jukka Heimonen, Valmet Oy

Projektin kesto

1.1.1997 - 31.12.1998

Projektin kustannukset ja rahoitus

Kokonaiskustannukset: 950 000 mk

Rahoitus: Tekes 500 000 mk, teollisuus 350 000 mk, VTT 100 000 mk

1. Johdanto

Paperiteollisuuden papereissa ja kartongeissa käyttämä täyteaineiden määrä on kasvanut tasaisesti. Papereista ja kartongeista kerätään noin puolet hyötykäyttöön kuituaineksen vuoksi, kun taas täyteaineita ei toistaiseksi käytännöllisesti katsoen oteta uusiokäyttöön. Kierrätyspapereiden kuituaines otetaan talteen siistauksessa, josta syntyvä jäte (siistausliete) sisältää paperin täyteaineet ja pigmentin. Siistausliete väkevöidään ja viedään kaatopaikalle tai poltetaan. Poltossa jäljelle jäävä lietteen sisältämä täyteaine (tuhka) voidaan periaatteessa käyttää uudestaan, mutta ongelmana on sen puhdistaminen ja jatkokäsittelyt (jauhaminen, pH:n säätö jne.) niin, että se täyttää paperin täyteaineille asetetut laatuvaatimukset. Nykyisellään polttoprosessissa syntyvä tuhka sisältää liian paljon epäpuhtauksia (lähinnä nokea), jotta sitä voitaisiin käyttää sellaisenaan paperin täyteaineena. Kaatopaikkamaksujen nousu ja kierrätysnäkökohtien korostuminen lisäävät markkinoinnissa myös papereiden täyteaineiden uusiokäytön edellytyksiä. Onnistuessaan menetelmä tarjoaa mahdollisuuden paperin "suljetulle kierrolle", jossa raaka-aineen kuitu-, täyteaine- ja energiasisältö hyödynnetään mahdollisimman tehokkaasti.

Papereiden täyteaineille on asetettu tietyt laatuvaatimukset, joita ovat lähinnä riittävä vaaleus ja vähäinen kuluttavuus (jolla kuvataan täyteaineen kuluttavaa vaikutusta paperin valmistuksessa käytettävään viiraan). Vaaleuteen vaikuttavat olennaisesti täyteaineen sisältämät epäpuhtaudet ja kuluttavuuteen partikkelikoko ja partikkelien särmikkyys. Tässä projektissa tutkimuksen kohteena oleva polttaminen hapettaa periaatteessa täyteaineen puhtaaksi, mutta tällöin tuhkan partikkelikoko voi kasvaa. Partikkelikoon kasvamisen syynä on pääasiassa korkeissa lämpötiloissa tapahtuva tuhkan sintraantuminen tai sulaminen. Tällainen suuria partikkeleja sisältävä materiaali voidaan jauhaa, mutta tuntematonta on, miten käyttökelpoista jauhamisessa syntyvä partikkeliaines on esimerkiksi kuluttavuuden suhteen. Ideaalitapauksessa polttaminen voi suoraan tuottaa halutun kokoisista partikkeleista koostuvaa tuhkaa tai sellaista tuhkaa, jonka jauhatus onnistuu helposti. Periaatteessa tämä on saavutettavissa polton olosuhteita säätämällä.

2. Tavoite

Tavoitteena on tuottaa siivouslietteestä, kierrätyspaperista tai näiden seoksesta sopivan laatuista, paperintäyteaineeksi sopivaa tuhkaa polttoteknisin menetelmin ja pyrkiä optimoimaan jatkokäsittelyn tarve.

3. Toimenpiteet

Tutkimukseen sisällytettiin 3 näytettä:

1. lajiteltu paperinäyte: aikakauslehti-/mainospaperi
2. siivousliete
3. siivouslietteen polton tuhkat.

Paperi- ja siivouslietenäytteillä tehtiin erilaisia laboratoriomitan polttokokeita VTT Energiassa Espoossa. Paperinäytteellä tehtiin polttokoe Kvaerner Pulping Oy:n koepolttolaitoksen pilotleijukerosreaktorissa. Tätä varten tehtiin esikoe VTT Energian leijukerosreaktorilla Jyväskylässä. Tuhkanäytteillä tehtiin erilaisia jauhatus- ja noenpoistokokeita vaahdotustekniikalla, ultraääntä käyttäen ja saostusmenettelyllä sekä mitattiin kuluttavuutta ja vaaleutta VTT Kemiantekniikassa Mineraalitekniikan tutkimusalueella ja Keskuslaboratoriossa. Lisäksi tuhkien ominaisuuksia tutkittiin VTT Energiassa Espoossa.

Tätä kirjoitettaessa on vielä kesken lähinnä pilotkokeessa saadun tuhkaerän jatkokäsittelyyn ja koepaperien valmistukseen liittyvä koetoiminta.

3.1 Vaahdotus-, jauhatus- kuluttavuus- ja karbonointikokeet

Siivouslietteen poltosta saaduilla tuhkillä tehtiin VTT Kemiantekniikan Mineraalitekniikassa laboratoriomitan vaahdotus- ja jauhatuskokeita. Kokeita tehtiin kahdella eri tuhkanäytteellä: toinen näyte oli karkeampaa syklonituhkaa (MA) ja toinen syklonin jälkeistä lentotuhkaa (FA). Tarkoituksena oli tutkia, voidaanko näytteitä puhdistaa hiilestä (noesta) jauhamalla ja vaahdottamalla. Jauhetun tuhkan kuluttavuutta mitattiin myös.

Molemmilla näytteillä (MA ja FA) tehtiin kolme laboratoriokoetta. Vaahdotuskokeissa käytettiin kirjallisuudesta haettua vaahdotuskoereseptiä, jossa hiilen kokoojana käytettiin kerosiinia sekä vaahdotteena MIBC:tä. Ensimmäisen koesarjan tarkoituksena oli sopivan kemikaaliannostuksen etsiminen sarjakokeena, jossa kemikaaleja annosteltiin vaiheittain, ja kunkin lisäyksen jälkeen tehtiin vaahdotus. Toisessa koesarjassa tehtiin vaahdotus ensimmäisen kokeen kokonaisreagenssimäärillä, ja tämän ensimmäisen vaiheen jäte lisäjauhettiin, jonka jälkeen toteutettiin toinen vaahdotusvaihe. Kolmannessa koesarjassa syötenäytteet jauhettiin ennen vaahdotusta, jonka jälkeen tehtiin kaksivaiheinen vaahdotus reagenssiaskelkokeina. Kolmannen koesarjan jätteille tehtiin myös raekokoanalyysit, ja jätteistä otettiin näytteet kulutuskokeita varten. Kokeiden 2 ja 3 näytteille tehtiin myös vaaleusmittauksia, sekä valikoituja raekokoanalyysijä.

4. Koetulokset

Jauhetun tuhkan kuluttavuus oli 30, joka on samaa luokkaa kuin kalsinoidulla kaoliinilla; puhtaalla kaoliinilla kuluttavuus on neljäsosa tästä arvosta. Kuluttavuuteen vaikuttaa todennäköisesti poltossa sintraantuneen ja sulaneen tuhkan jauhautuminen ("lasijauhe").

Muut tulokset esitetään taulukossa 1. Koetuloksista laskettujen taseiden perusteella MA-näytteen hiilipitoisuus oli noin 0,47 % ja FA-näytteen hieman yli prosentti (tuloshajonta oli huomattavan suuri, 1,04 - 1,39 %).

Kokeissa MA -näytteillä päästiin ainoastaan 8,8 %:n hiilisaantoon. Lisäjauhatusta kohotti 2-kokeessa toisen rikasteen pitoisuutta huomattavasti. Kokeessa 3 materiaalia jauhettiin jo ennen vaahdotusta 60 minuutin ajan rautakuulilla. Vaahdotuskokeen jätteille tehtiin raekokoanalyysi, ja raekoko oli 81 % alle 20 µm.

Kokeet FA-näytteellä antoivat hieman parempia tuloksia kuin MA-näytteellä. Rikasteen hiilipitoisuudet olivat huomattavasti korkeammat, ja parhaimmillaan päästiin noin 17 %:n hiilisaantoon rikastepitoisuuden ollessa 16,5 %. Kokeessa 2 kokeiltiin vielä kolmas vaahdotusvaihe, jolloin kokoojana käytettiin ACCOALia, jota käytetään hiilen vaahdotuksessa. Annostus oli kuitenkin liian suuri, ja kolmannen vaahdotusvaiheen selektiivisyys oli huono. Tunnin jauhatuksella kokeessa 3 vaahdotusjätteen raekoko oli 76 % alle 20 µm.

Taulukko 1. MA- ja FA -näytteillä tehtyjen vaahdotuskokeiden tulokset.

Näyte	Koe n:o	% - 20 μm	% - 32 μm	% - 75 μm	d ₅₀ μm	d ₈₀ μm	Vaaleus % ISO R 457	Keltaisuus % R 570-ISO R 457
MA, syöte		3	4,5	10 - 11	n. 345	n. 590	38,9	5,7
MA, EV-jäte, jauh. 10 min	2	44	53,5	79,5	27,7	76,0		
MA, lopull. vaahd. jäte	"						45,6	5,0
MA, jauh. 60 min	3	81	92	(100)	6,4	19	48,1	4,0
MA, lopull. vaahd. jäte	"						48,9	3,9
FA, syöte		59	71,5	95	13,8	44	50,3	5,0
FA, vaahd. rikaste R3	2						55,1	4,4
FA, EV-jäte, jauh. 10 min	"	65	77,5	99,7	10,8	34,5		
FA, lopull. vaahd. Jäte	"						49,6	4,5
FA, jauh. 30 min	3	76	89	(100)	8,0	22,5	46,3	3,3
FA, lopull. vaahd. jäte	"						48,6	3,6

Tehtyjen kokeiden perusteella voidaan sanoa, että tuhkan sisältämät hiilikomponentit eivät käyttäydy vaahdotuksessa kuten luonnon hiilen. Vasteet vaahdotuksessa ovat selvästi huonommat, ja huolimatta suurista kokooja-annostuksista (kerosiinia 10 kg/t), jäivät hiilen vaahdotussaannit heikoiksi.

Lisätutkimuksia tehtiin FA-näytteellä, koska aikaisemmissa vaahdotuskokeissa tällä materiaalilla saavutettiin paremmat vaahdotuskoetulokset kuin MA-näytteellä. Kokeissa selvitettiin kuivajauhatuksen soveltamisen vaikutusta vaahdotusjätteiden vaaleuteen, koska märkänä tehtävä jauhatus yleensä pienentää

paperin täyteaineiden vaaleuksia. Ultraäänen käyttömahdollisuuksia noen erottamiseen tutkittiin liettämiskokeina. Viimeisen vaahdotuskokeen jätteelle tehtiin kolme alustavaa karbonointikoetta (saostus), joissa selvitettiin menetelmän toimivuutta sekä karbonoinnin vaikutusta jätteen vaaleuteen.

Jauhatusta eri kokeissa tehtiin kuivana, jolloin hienonnetun tuotteen vaaleuden pieneneminen syötteeseen nähden oli pienempi kuin märkänä suoritettussa jauhatuksessa

Ensimmäisessä kokeessa (Koe 5 taulukossa 2) jauhettiin 500 g:n näyte-erä kuivana 4 litran rullamyllyllä pieniä kuulia jauhinkappaleina käyttäen. Jauhatusaika oli 120 min. Jauhettu tuhka oli hienoudeltaan 80 % alle 17,5 µm, kun jauhamattoman tuhkan hienous oli 80 % alle 44 µm. Jauhatuksen jälkeen näyte jaettiin jakolaitteella kahteen erään, joilla testattiin ultraäänen käyttömahdollisuuksia lietteen dispergoimiseksi sekä noen erottamiseksi. 145 g:n näyte lietettiin dekantterilasissa ultraäänipesurissa. Pesurin ultraäänigeneraattori oli kuitenkin liian heikkotehoinen, ja näyte ei pysynyt suspensiona eikä noen erottumista kyetty havaitsemaan. Jauhetun näytteen toinen osa, 355 g, lietettiin vaahdotuskoneen lasikennossa, ja kenno asetettiin tämän jälkeen tunnin ajaksi tehokkaampaan ultraäänipesuriin. Erottumista ei kuitenkaan havaittu. Ultraäänikylvyn jälkeen näytteelle tehtiin aikaisempien vaahdotuskokeiden mukainen laboratoriovaahdotus käyttäen kerosiinia ja vaahdotetta. Kokeen tuotteita ei analysoitu, mutta silmämääräisesti ja massataseiltaan se sujui kuten aikaisemmatkin kokeet.

Toisessa kokeessa (Koe 6) jauhatusta tehostettiin toteuttamalla se kahdella 2 litran rullamyllyllä, joissa käytettiin 5 - 15 mm:n kuulia. Kuivajauhatuksen jauhatusaika oli 180 min. Myllyjä tyhjennettäessä havaittiin materiaalin tarttuneen myllyjen vaippoihin sekä jauhinkappaleisiin. Myllyt tyhjennettiin 4 litran myllyyn ja jauhatusta jatkettiin 60 min märkäjauhatuksena pienillä kuulilla. Jauhatus tuotteelle tehtiin vaahdotuskoe 4 litran kennossa käyttäen kokoojana 1000 + 9000 g/t kerosiinia sekä 500 + 500 g/t MIBC:ä. Vaahdotuksen ensimmäisessä vaiheessa pyrittiin kennosta ottamaan vain kaikkein tummin vaahto-osuus. Kokoojalisyksen jälkeen rikastetta kerättiin runsaammin.

Kuivajauhatuskokeita (Koe7) jatkettiin jauhamalla kilon panos näytettä pienissä erissä Swing-myllyllä 5 min. Swing-myllyä testattiin siinä toivossa, että näytteen tarttuminen ja kittaantuminen olisi vähäisempää kuin rullamyllyssä. Jauhe-

tun tuhkan hienous oli 80 % alle 14,5 µm. Vaahdotuskoe tehtiin nyt 16 litran kennossa pienessä lietetiheydessä. Ennen vaahdotusta näytettä hierrevalmennettiin 4 litran kennossa mahdollisten flokkien hajottamiseksi. Laihemmassa lietetiheydessä tehty vaahdotus vaati runsaasti vaahdotuskemikaaleja, ja rikastemäärä oli silti pieni.

Kuivajauhatus (koe 8) tehtiin myös Ø 286 mm x 286 mm Mergan-myllyssä, jossa käytettiin jauhinkappaleina valssirengasta sekä -tankoa. Jauhatusaika oli 240 min, ja jauhetun tuhkan hienous oli 80 % alle 18,5 µm. Jauhettun näytteen vaahdotus tehtiin nyt sakeammassa lietetiheydessä 4 litran kennossa suurehkoilla reagenssimäärillä.

Karbonointikoe (saostus). Kokeen 8 vaahdotusjäte suodatettiin ja kuivattiin karbonointikokeita varten. Kokeet suoritettiin patentin EP0737774A1 "Process of treating reject from a plant for deinking waste paper" kuvaamalla tavalla. Kokeissa puhallettiin tuhkan ja kalsiumhydroksidin muodostamaan, voimakkaasti sekoitettuun lietteeseen noin 50 °C:n lämpötilassa hiilidioksidia pyrkimyksenä saostaa kalsiumkarbonaattia tuhkan tummempien rakeiden pinnoille ja täten kohottaa näytteen vaaleutta. Kokeissa käytetty lietetiheys oli tuhkan suhteen 1,3 %. Kaksi ensimmäistä koetta tehtiin samalla tavalla menetelmän toimivuuden selvittämiseksi ja kolmas koe tehtiin suuremmalla kalsiumhydroksidimäärällä. Kokeiden päätöspiste määrättiin siten, että lietteen pH ajettiin hiilidioksidilla välille 6 - 7 ja puhallus keskeytettiin. Jos pH alkoi nousta, jatkettiin hiilidioksidin syöttöä. Kokeen päätyttyä näytteet suodatettiin, kuivattiin ja punnittiin, jolloin oli mahdollista verrata muodostuneen kalsiumkarbonaatin määrää teoreettiseen määrään.

Tuotteiden painoista voidaan havaita, että karbonointi onnistui varsin hyvin. Mitatut vaaleudet olivat yli 70 %. Kaikkien kokeiden päämittaustulokset ovat taulukossa 2.

Kokeita tehtiin vastaavasti myös Kvaernerin paperinpolttokokeen tuhalla (PT). Saatu näyte on selvästi tummempaa kuin aikaisemmin käsitellyt näytteet. Niille tehtiin vaaleusmittaukset, raekokoanalyysi sekä kemiallinen analyysi hiilipitoisuuden määrittämiseksi. PT-näytteen vaaleudet ja raekoot esitetään taulukossa 3.

PT-tuhka oli huomattavasti karkeampaa kuin FA-näyte, ja sen vaaleus oli huomattavasti heikompi. Jauhamattoman syötteen karbonointikokeessa päästiin vaaleudessa lähes samalle tasolle kuin FA-näytteen syötteen vaaleudessa (taulukko 3). 180 minuutin jauhatusaika oli vielä hieman liian lyhyt, ja PT-näytteen ensimmäinen vaahdotuskoe tehtiin hieman karkeammassa raekoossa kuin vastaava koe FA-näytteellä. PT-tuhkanäytteelle suoritettiin myös hiilen faasianalyysi, jonka mukaan syötteen orgaanisen hiilen pitoisuus oli 0,53 % ja karbonaattisen hiilen 0,77 %, ja näytteen kokonaishiilipitoisuus oli 1,30 (vs. vaahdotuskokeen taseesta laskennallisen syötteen pitoisuus 1,29 %). Luvuista voidaan päätellä, että vaahdotuskokeessa orgaanisen hiilen saanti oli kuitenkin noin 85 %. Kokeen jätteelle ei tehty vaaleusmittausta, sillä silmämääräisesti ei eroa kokeen eri tuotteiden välillä voitu havaita.

Taulukko 2. Kokeiden 5 - 8 hienouksia, vaaleusmittaustuloksia sekä hiilen saannot vaahdotuskokeissa.

Näyte	Koe n:o	- 20 μm %	- 32 μm %	- 75 μm %	d ₅₀ μm	d ₈₀ μm	Vaa-leus %	Keltai-suus %	C-saanti %
FA, syöte	6	59	71,5	95	13,8	44	53,3	5,2	100,0
FA, jäte, kuivajauh. 120 min	5	83,3	95	100	5,4	17,5			
FA, jäte, kuiva+märkäj. 180+60min	6						45,67	2,44	17,5
FA, jäte, kuivajauh. Swing, 5 min	7	89,5	99,6	100	3,3	14,5	43,74	2,53	3,0
FA, jäte, kuivajauh. Mergan 160 min	8	83,2	96,3	100	6,4	18,5	53,09	4,46	31,0
Jätekarbonointi 1	8						73,60	2,7	
Jätekarbonointi 2	8						73,92	2,92	
Jätekarbonointi 3	8						85,67	1,78	

Taulukko 3. PT-tuhkan mittaustuloksia (PT = polttotuhka).

Näyte	Koe n:o	- 20 µm %	- 32 µm %	- 75 µm %	d ₅₀ µm	D ₈₀ µm	Vaa- leus %	Keltai- suus %	C-saanti %
PT, syöte		25,8	37,5	74,0	46,9	84,0	19,26	1,39	
PT,syötteen karbonointi							49,50	0,72	
PT, jauhettu 180 min		71,0	84,8	100,0	9,1	27,0			

5. Tulosten tarkastelua

Siistauspoltosta saaduilla tuhilla tehdyt noen poistokokeet vaahdottamalla osoittivat että saatujen tuotteiden vaaleus jäi liian alhaiseksi, arvo oli noin 50. Hiilianalyysien mukaan näidenkin tuhkien hiili koostui suurimmaksi osaksi karbonaattisesta hiilestä, ja nokihiilen osuus jäi pieneksi. Analyysien mukaan karbonaattisen hiilen pitoisuus oli multisyklonituhkassa 0,396 %, kun kokonaishiilipitoisuus oli 0,4 %, ja lentotuhkassa vastaavasti karbonaattihiiltä oli 0,945 % ja kokonaishiilipitoisuus oli 1,09 %. Pitoisuuksien erotus kuvaa nokimuodossa olevan hiilen määrää, joka on siis huomattavan vähäinen määrä, mutta riittävä alentamaan vaaleustasoa. Mikroskooppitarkastelut osoittivat, että tämä nokihiili on hienojakoisessa muodossa ja partikkelit sijaitsevat paljolti agglomeroituneiden tuhkapartikkelien sisällä. Näiden tuhka-agglomeraattien koko oli pientä (10 µm kokoluokkaa), ja näidenkin sisällä on noin mikrometrin suuruusluokkaa olevaa nokihiukkasta. Tulosten mukaan näyttää siltä, että tavanomaisella floataatiomenetelmällä on vaikea poistaa kaikkea hiiltä, jotta vaaleustasot kohoaisivat.

Jauhamiskokeet vaahdotustuloksen parantamiseksi osoittivat, että näytteen vaaleus huononi metallisilla jauhinkappaleilla suoritettavassa jauhatuksessa. Kaikkien vaahdotuskokeiden jätteiden vaaleudet ovat heikompia kuin hienontamattoman syötenäytteen vaaleus, vaikka yleensä jauhatus kohottaa näytteen vaaleutta näytebriketin pinnan tasaisuuden parantuessa.

Vaahdotusjätteen vaaleus on kääntäen verrannollinen hiilen saantoon vaahdotuskokeissa. Huolimatta suhteellisen vaatimattomista hiilen vaahdotusaineista, 3 - 31 %, vaahdotusjätteen vaaleus muuttui 43,7 %:sta 53,1 %:iin.

Karbonointikokeet onnistuivat ja patentissa esitetty menetelmä näytteen vaaleuden parantamiseksi osoittautui toimivaksi. Pienet tuloserot kokeissa johtuivat eroista hiilidioksidipuhalluksen kestossa. Kalsiumhydroksidimäärän kasvaessa näytteen vaaleus parani ja keltaisuus pieneni. Yhteenvetona PT-tuhkan alustavista kokeista voidaan sanoa, että karbonointikokeilla näytteen vaaleus saadaan varmasti paranemaan vielä edelleenkin, mutta että vaahdotuksellisesti näyte vaikuttaa olevan vaikeampi käsitellä kuin FA-näyte.

5.1 Vertailevat vaaleusmittaukset

Hiiliaineen (noen) ja lämpökäsittelyn täyteaineen vaaleutta alentavaa vaikutusta tutkittiin raekoon ja määrän suhteen KCL:ssa paperin standarditäyteaineilla. Standarditäyteaineina käytettiin kalsiumkarbonaattia (Faxe) ja kaoliinia. Noella tehdyissä määrityksessä lisättiin kahdentyyppistä nokea: hienojakoista kimröökkiä (painoväri) ja karkeampaa hiilipölyä, jona käytettiin leijureaktorista peräisin olevaa kuumasuodatinpölyä (ts. kuvaa leijureaktorin hienoainesta, hiukkaskoko alle 10 µm). Oletuksena oli, että myös noen hiukkaskoolla on vaikutusta vaaleuteen. Lisäksi näiden mittausten avulla oli tarkoitus saada vertailtavuutta polton lentotuhkien joukossa olevaan hiiliaineeseen. Tulokset esitetään taulukossa 4. Täyteaineisiin lisättiin eri määrät nokea (mg nokea/g täyteainetta). Tuloksista näkee, että hiukkaskoolla on suuri merkitys vaaleuteen: 1 promille kimröökkiä riitti pudottamaan vaaleuden 80:stä alle 60:een. Kuumasuodatinpölyn vaikutus vaaleuden alenemaan oli paljon pienempi.(täyteaine "sieti" yli kymmenkertaisen nokimäärän samalla vaaleustasolla, ks. täydentävät mittaukset taulukossa 4).

Lämpökäsittelykokeissa (taulukko 5) käytettiin kahta lämpötilaa, 850 ja 900 °C, joissa em. täyteaineita pidettiin puoli tuntia. Tässä koesarjassa oli mukana myös täyteaineseos: 50 % kaoliinia ja 50 % kalsiumkarbonaattia. Lämpökäsittelykin vaikutti vaaleuteen jossain määrin tätä alentavasti (80:stä 77:ään), ja erityisesti kun kyseessä oli seos (73:een). Lisäksi lämpökäsittely aiheutti sintraantumista erityisesti kaoliini-kalkkikiviseoksessa.

Taulukko 4. Noen lisäyksen vaikutus standarditäyteaineen vaaleuteen.

Nokinäytteet : Hienojakoinen kimrööki ja karkeampi kuumasuodatinpöly (noin <math><10 \mu\text{m}</math>)

Täyteaineet: kalkkikivi (Ca-karb) ja kaoliini.

KCL/Björn Krogerus 8.9.1997

Noen lisäyksen vaikutus:

Nokea mg/g täyteainetta	VAALEUS		Y-ARVO	
	kimrööki	kuumas.	kimrööki	kuumas
Ca-karb 0	80.5	80.5	85.0	85.0
Ca-karb. 0,01	79.8	80.6	84.0	85.2
Ca-karb 0,1	75.0	80.2	78.2	84.6
Ca karb. 1	56.4	78.6	58.3	82.1
Kaol 0	79.6	79.6	85.0	85.0
Kaol 0,01	79.2	79.5	84.2	85.0
Kaol 0,1	75.0	79.6	78.9	84.9
Kaol 1	56.0	78.3	57.8	82.7

Täydentävät mittaukset:, Täyteaine: Kaoliini C , Noki: Kuumasuodatinpöly

Noen määrä mg/g	Vaaleus ISO, %	Y-arvo %	Keltaisuus C 20
0	79,4	84,7	7,8
1	78,2	82,5	6,4
5	73,1	75,4	3,6
10	68,0	69,2	2,0
50	48,2	47,6	-2,2

Taulukko 5. Lämpökäsittelyn vaikutus standarditäyteaineen vaaleuteen.

Täyteaine/lämpötila	Vaaleus	Y-arvo
Kaol/ref	80.4	85.7
Kaol/850 °C	76.0	84.2
Kaol/900 °C	77.1	85.0
Ca-karb/ref	80.7	85.2
Ca-karb/850 °C	79.7	84.8
Ca-karb/900 °C	78.1	84.2
Kaol+Ca-k./ref	80.5	85.5
Kaol+Ca-k./850 °C	77.1	84.0
Kaol+Ca-k./900 °C	73.2	80.8

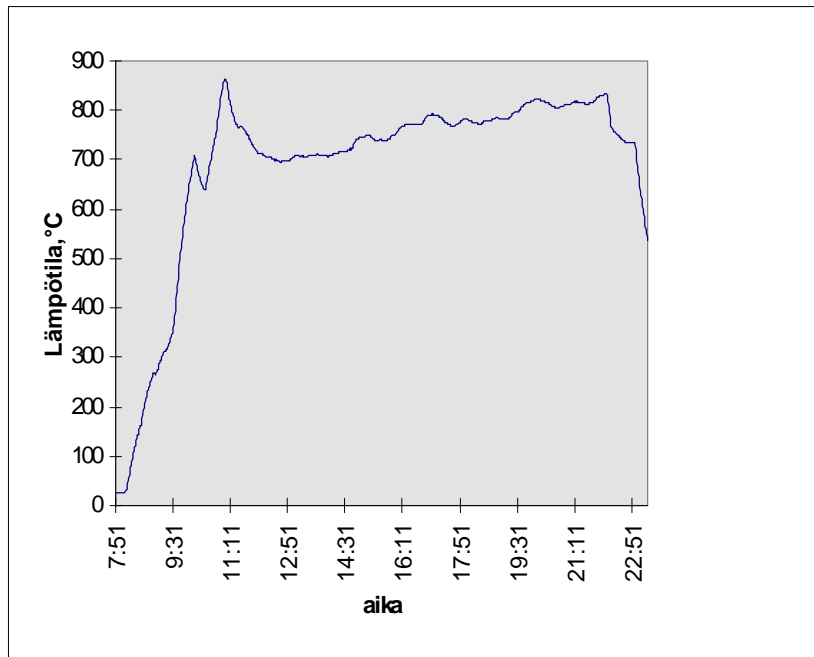
5.2 Polttokokeet

Edellä mainittujen siistauspolton tuhkien vaaleusarvon kohottamista tutkittiin jälkipolttamalla niitä. Tällöin niitä hehkutettiin laboratoriuunissa 800 °C:n lämpötilassa. Silmämääräisesti tarkasteltuna tuhkat vaalenivat selvästi Termovaakamittausten avulla arvioitiin lisäksi noen hehkutukseen tarvittavaa aikaa. Tulosten mukaan hehkutuksen avulla tapahtuva vaalentaminen vaatii pitkiä aikoja (tunteja). Sekoituksen vaikutusta ei näissä mittauksissa kuitenkaan ollut mukana.

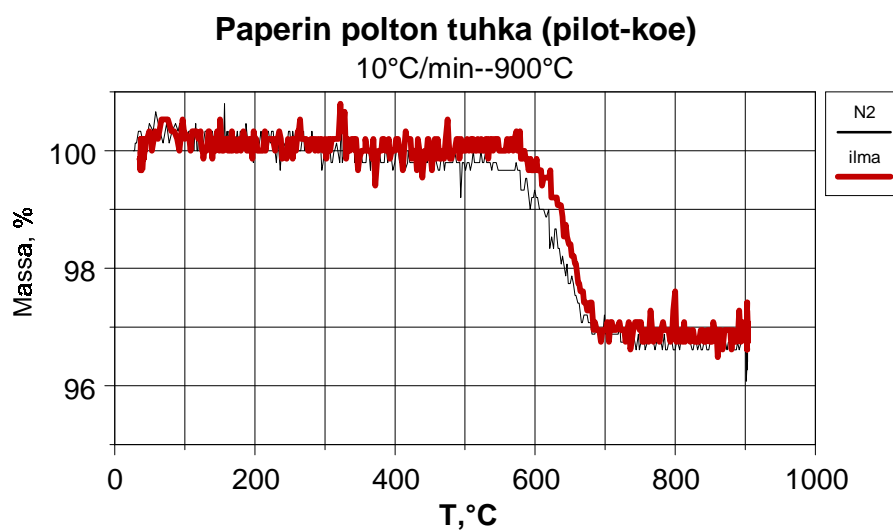
Kvaerner Pulping Oy:n pilot-polttolaitoksella tehtiin polttokoe aikakaas/mainospaperilla, joka saatiin Paperinkeräys Oy:ltä. Kokeen tarkoitus oli tutkia poltoprosessin vaikutusta tuhkan ominaisuuksiin. Koe tehtiin yhden päivän aikana ja saatu tuhka kerättiin talteen suuremman mitan jatkokokeita varten. Esikoe tätä varten tehtiin VTT:n pienoisleijukerrosreaktorilla Jyväskylässä.

Kuvassa 1 on polttokattilan lämpötilan kehittyminen kokeen aikana. Lämpötila nousi loppua kohti 710 °C:sta 820 °C:seen. Tuhkaa kerättiin ajan funktiona ja silmämääräisen tarkastelun perusteella siinä ei havaittu huomattavaa vaaleuseroa. Tämän perusteella kokeet osoittivat, että paperin leijukerrospoltoissa on vaikea suoraan saada tuhkaa, joka sellaisenaan täyttäisi paperin täyteaineelle asetetut vaatimukset.

Termovaa'assa tehty mittaus poltosta saadun tuhkan sisältämän palamattoman hiilen määrittämiseksi osoitti että tuhka sisältää hyvin vähän palamatonta hiiltä. Kuvassa 2 esitetään massamuutoskäyrät mitattuna tuhkalle typpikaasussa ja ilmassa ja ne ovat lähes päällekkäiset. Havaittu massanmuutos johtuu tuhkan sisältämistä hajoavista yhdisteistä kuten karbonaateista ja hydrokseista.



Kuva 1. Lämpötila pilotpolttokokeessa koeajan funktiona.



Kuva 2. Pilotpoltossa saadun tuhkan terminen analyysi typessä ja ilmassa.

6. Johtopäätökset ja tutkimuksen jatko

Siistauslietteen polton tuhkillä mitatut vaaleustasot olivat parhaimmillaankin alhaisempia kuin siedettävä vaaleustaso, ts. 70 (ISO). Vaaleuden laskun syinä olivat noen määrä, tuhka-aineksen muuntuminen korkeissa lämpötiloissa jne. Pienetkin nokimäärät raakoosta riippuen riittävät pudottamaan vaaleustason yllämainitun alapuolelle.

Mikroskooppitarkastelut osoittivat, että tämä nokihiili on hienojakoisessa muodossa ja partikkelit sijaitsevat paljolti agglomeroituneiden tuhkapartikkelien sisällä.

Tuhkan kuluttavuus oli myös korkea: Jauhetun tuhkan kuluttavuus oli 30, joka on samaa luokkaa kuin kalsinoidulla kaoliinilla; puhtaalla kaoliinilla kuluttavuus on neljäsosa tästä arvosta. Kuluttavuuteen vaikuttaa todennäköisesti sintraantuneen ja sulaneen tuhkan jauhautuminen ("lasijauhe").

Tuhka voidaan vaalenta hehkuttamalla, mutta siihen tarvitaan pitkä aika. Termovaa'alla tehdyt loppuunpalamiskokeet osoittivat, että loppuunpalaminen erosi toisistaan lähinnä tuhkapitoisuuden funktiona, ts. mitä enemmän tuhkaa sitä suurempi aineensiirtovastus ja hitaampi loppuunpalaminen.

Lämpötila (taso n. 900 °C) vaikutti vaaleuteen myös jossain määrin alentavasti. Lisäksi lämpökäsittely aiheutti sintraantumista erityisesti kaoliini-kalkkikivi-seoksessa.

Vaahdottamalla tehty noen poistaminen siistauslietepolton tuhista tuotti tuhkaa, jonka jälkeen vaaleus jäi liian alhaiseksi, arvo oli noin 50.

Projektin lopun jatkotutkimuksissa selvitetään pilotpoltosta saadun tuhkan vaalentamista jälkipolttamalla rumpu-uunissa. Saadulla tuotteella tehdään jauhamis-, käsittely- ja paperiarkkikokeet.

213T Haihdutustekniikan soveltaminen prosessiteollisuuden jätevesien puhdistukseen

Mukana olevat organisaatiot ja yritykset

VTT Energia, Cultor Oy, Hadwaco Ltd Oy, J.W.Suominen Oy, Neson Oy, Suomen Hiiva Oy

Yhteystiedot

VTT Energia, Uudet energiatekniikat
PL 1601 (Biologinkuja 5), 02044 VTT, Espoo
Puh. (09) 456 1, faksi (09) 460 493

Vastuunalainen johtaja/tutkijat

Vastuunalainen johtaja: TkT Leena Fagernäs, VTT Energia
Tutkimusryhmä: Leena Fagernäs, Hilikka Kyllönen, Antero Moilanen, Sirkka Huru, Eeva Kuoppala, Antti Snellman

Projektin kesto

1.1.1997 - 31.12.1998

Projektin kustannukset ja rahoitus

Kokonaiskustannukset: 1 240 000 mk
Rahoitus: Tekes 600 000 mk, teollisuus 240 000 mk, VTT 400 000 mk

Projektin kuvaus

Tavoitteena on ollut selvittää haihdutustekniikan soveltuvuutta erilaisten prosessiteollisuusalojen jätevesille pyrittäessä vedenkäytön vähentämiseen tai vesi-

kiertojen sulkemiseen. Haihdutuksen laajempi käyttö vesien puhdistuksessa edellyttää koko ketjun hallintaa sisältäen vesien esikäsitteilyn, haihdutuksen, likaantumisen hallinnan, lauhteiden hyödyntämisen sekä konsentraatin käsittelyn. Tutkimus on kohdistunut vuosina 1997 - 1998 tärkkelysmakeuttajateollisuuden prosessivesiin, hiivanvalmistuksen emäveteen ja non-woven-kuitukan-kaan valmistuksen jätevesiin. Lähtövesien haihdutuskokeita tehtiin laborato-riossa sekä pilot-haihduttimella tehtaalla. Haihdutuslauhteiden laatuun vaikutti- vat lähinnä lähtöveden pH ja koostumus sekä konsentraatin kuiva-ainetaso. Pi- lot-kokeet onnistuivat hyvin. Jäte- ja prosessivesien saostumisesta haihdutukses- sa tehtiin diplomityö. Kokeissa muodostuneita saostumia ja teollisuuden haih- duttimien kerrostumia analysoitiin sekä tutkittiin esikäsitteilyn ja lisäaineiden vaikutusta saostumien muodostumiseen. Haihdutuksen soveltamisessa elintarvi- keteollisuuden jätevesille tärkeä tekijä on vesien saostumisen ja lämmönsiirto- pintojen likaantumisen hallinta. Lauhteiden ja konsentraattien hyödyntämismah- dollisuuksien selvittäminen on parhaillaan käynnissä.

1. Tausta

Haihdutus on yksi mahdollinen tekniikka pyrittäessä vesikiertojen sulkemiseen eri teollisuuden aloilla. Haihdutus on jonkin verran käytössä jäte- ja prosessive- sien puhdistuksessa, lähinnä sellu- ja paperiteollisuudessa, pohjaveden puhdis- tuksessa sekä kaatopaikkojen suotovesien käsittelyssä. Suomessa on kehitetty prosessi- ja jätevesien puhdistukseen uusia haihdutustekniikoita, joita ovat Ahl- strom Machinery Oy:n Zedivap-haihdutin sekä Hadwaco Ltd Oy:n muovikalvo- haihdutin. Haihdutuksen laajempi käyttö vesien puhdistuksessa edellyttää kui- tenkin koko ketjun hallintaa, johon sisältyy vesien esikäsitteily, haihdutus, li- kaantumisen hallinta, lauhteiden hyödyntäminen sekä konsentraatin käsittely.

SIHTI 2 -ohjelmassa toteutettiin aiemmin, vuonna 1996, VTT Energian projekti “Jätevesien haihdutuslauhteiden ja -konsentraattien karakterisointi ja jatkokäsit- tely”, joka kohdistui prosessiteollisuuden sekä metsä- ja paperiteollisuuden jäte- ja kiertovesiin. Prosessiteollisuuteen liittyvä tutkimus jatkui vuosina 1997 - 1998 edelleen SIHTI-ohjelmassa projektina “Haihdutustekniikan soveltaminen prosessiteollisuuden jätevesien puhdistukseen”, jonka yhteenveto tämä raportti on. Metsäteollisuuden jäte- ja kiertovesiin liittyvä tutkimus on jatkunut vuosina 1997 - 1998 Tekesin CACTUS-ohjelmassa (Vähävetinen paperinvalmistus).

2. Projektin tavoite

Tavoitteena on selvittää haihdutustekniikan soveltuvuutta erilaisten prosessiteollisuusalojen jätevesille. Tutkimus sisältää potentiaalisten teollisuusalojen jätevesien haihdutuksessa muodostuvien lauhdeiden ja konsentraattien karakterisoinnin ja niiden hyödyntämismahdollisuuksien tutkimisen. Tärkeänä tavoitteena on lisäksi vesien saostumisen ja haihduttimen lämmönsiirtopintojen likaantumiskysymysten selvittäminen.

3. Projektin toteutus

Tutkimus on kohdistunut vuosina 1997 - 1998 lähinnä tärkkelysmakeuttajateollisuuden prosessivesiin, hiivanvalmistuksen emäveteen ja non-woven-kuitukan-kaan valmistuksen jätevesiin.

Tärkkelysmakeuttajateollisuuden prosessivesistä permeaattivesi eli entsyymi-prosessin jätevesi oli peräisin ohran liotusveden ultrasuodatuksesta. Ohran liotusvedestä saadaan talteen beta-amylaasi-entsyymiä. Permeaattiveden, jonka kuiva-ainepitoisuus on noin 5 %, hyödyntäminen liemirehuna vaatisi noin 20 %:n kuiva-ainepitoisuuden. Permeaatin haihdutus oli todettu tehtaalla aikaisemmin ongelmalliseksi proteiinien saostumisen vuoksi, joten nyt vesi johdetaan jätevesilaitokselle. Tärkkelysprosessin vesi (kuiva-ainepitoisuus 2 %) haihdutetaan tehtaalla nykyisin noin 30 %:iin, mutta haihdutuksen kustannukset muodostuvat nykyisissä haihduttimissa suuriksi. Tutkimuksessa pyritään näiden vesien haihdutettavuuden parantamiseen sekä lauhdeiden hyödyntämiseen prosessissa ja konsentraattien hyödyntämiseen rehuna.

Hiivanvalmistuksesta tulevaa emävettä on haihdutettu hiivatehtaalla keväästä 1997 asti. Haihdutin käsittää puhallinhaihduttimen sekä sen perässä olevan pakokiertoyksikön. Emävesi haihdutetaan 4 %:n kuiva-aineesta 60 %:n kuiva-aineseen. Ongelmia ovat kuitenkin aiheuttaneet haihduttimen pinnoille muodostuneet kerrostumat, jotka ovat häirinneet haihdutusta ja vaatineet usein toistuvaa pesua. Tutkimuksessa pyritään haihdutuksen toimivuuden parantamiseen sekä konsentraatin eli vinassin hyödyntämiseen.

Non-woven-kuitukankaan valmistuksen jätevedet käsittivät vesineulausprosessin ja kuidunvalmistuksen jätevedet. Tehtaalla on käynnissä isompi projektikokous, jossa pyritään vähentämään prosessiveden kulutusta.

Vuoden 1996 tutkimuksessa prosessiteollisuuden osalta mukana olleet metalliteollisuuden jätevesinäytteet olivat peräisin muovipinnoitus- ja peittäusprosesseista.

Lähtövesinäytteitä haihdutettiin laboratoriossa alipaineessa pyöröhaihduttimissa. Haihduttimina käytettiin kapasiteetiltaan 2 ja 15 litran laitteistoja. Lähtönäytteitä haihdutettiin eri kuiva-ainepitoisuuksiin. Tutkittiin pH:n, lämpötilan ja kuiva-ainepitoisuuden vaikutusta lauhdeiden laatuun. Lupaavien laboratorionkokeiden ansiosta tehtiin lisäksi pilot-luokan haihdutuskokeita Hadwaccon laitteistolla tehtaalla entsyymi- ja tärkkelysprosessien vesille. Viikon kestäviä pilot-koejaksoja tehtiin neljä. Niissä lähtövesiä konsentroidtiin 16 % ja 22 %:n kuiva-ainetasoille.

Työssä tutkittiin myös vesien saostumista ja sen aiheuttamaa pintojen likaantumista. Haihdutuskokeissa muodostuneiden saostumien ja teollisuuden haihduttimien kerrostumanäytteiden koostumusta analysoitiin. Projektissa tehtiin diplomityö saostumisesta jäte- ja prosessivesien haihdutuksessa. Diplomityössä tehtiin laboratoriohaihdutuksia entsyymiprosessin permeaattivedellä ja hiivan emävedellä sekä e.m. pilot-haihdutuskokeet entsyymi- ja tärkkelysprosessien vesillä. Laboratoriossa tutkittiin pH:n, lämpötilan ja kuiva-ainepitoisuuden sekä esikäsitteilyiden ja lisäaineiden vaikutusta saostumien muodostumiseen.

Lähtövesien ja haihdutuksissa muodostuneiden lauhdeiden ja konsentraattien jätevesiparametreja ja koostumusta analysoitiin. Analyysit valittiin näytteen alkuperän mukaan. Näytteille määritettiin pH, kiintoaine, kuiva-aine, johtokyky, COD, TOC/TC, kokonais- ja ammoniakkityppi sekä fosfori. Näytteistä analysoitiin happoja, alkoholeja, aminohappoja, hiilihydraatteja ja uuteaineita GC:n, GC/MS:n ja LC:n avulla sekä epäorgaanisia ioneja kapillaarielektroforeesilla. Lisäksi määritettiin konsentraattien polttoaineominaisuuksia kuten tuhkan ja haihtuvien aineiden pitoisuudet, rikki- ja rikkipitoisuus, tuhkan koostumus ja lämpöarvo. Saostumis- ja likaantumiskerrostumanäytteitä tutkittiin valo- ja FT-IR-mikroskoopeilla, röntgendiffraktiolla ja GC/MS-tekniikalla. Röntgendiffraktioanalyysi tehtiin VTT Rakennustekniikassa.

4. Keskeisimmät tulokset

4.1 Lähtövesinäytteet

Tutkimuksessa käytetyt näytteet olivat peräisin eri teollisuudenaloilta ja monipuolisen koostumuksensa takia haihdutusmielessä vaativia. Vedet sisälsivät useita orgaanisia yhdisteryhmiä, kuten alkoholeja, happoja, hiilihydraatteja, proteiineja ja uuteaineita. Näytteet sisälsivät myös epäorgaanisia anioneja ja kationeista metalleja, lähinnä ravinneaineita.

4.2 Haihdutuksen toimivuus

Kaikkien erilaisten lähtövesinäytteiden haihdutus laboratoriossa onnistui hyvin. Vaahdonestoainetta jouduttiin kuitenkin käyttämään lähes kaikkien vesien haihdutuksessa. Kuitukankaan valmistuksen jätevesien haihdutus toimi vaikeuksitta ilman saostumia. Entsyymi- ja hiivanvalmistuksen vedet saostuivat voimakkaasti ja saostuminen alkoi entsyymi- ja hiivanvalmistuksen vesille jo varsin aikaisessa vaiheessa. Proteiinitahan koaguloituvat lämmön vaikutuksesta.

Pilot-haihdutuskokeet entsyymi- ja tärkkelysprosessien vesille onnistuivat erittäin hyvin saostumisesta huolimatta. Haihduttimen lämpöpinnat pysyivät lähes puhtaina. Saostumakerrostumaa jäi jonkin verran muutamaan kohtaan haihdutinta. Em. vedet soveltuivat varsin hyvin haihdutettaviksi suuremmissa mitassa.

4.3 Lauhteiden laatu ja siihen vaikuttavat tekijät

Haihdutuslauhteiden laatuun vaikuttivat monet tekijät, lähinnä lähtöveden pH ja koostumus sekä konsentraatin kuiva-ainetaso. Helpoimmin haihtuivat vesistä alkoholit, joista pääyhdiste oli etanoli. Entsyymi- ja tärkkelysprosessien vesien etanolista löytyi jo 60 - 80 % ns. likaislauhteesta, kun vesistä haihdutettiin ensin 10 tilavuus-%. Etanolin haihtumiseen ei pH:lla näyttänyt olevan suurta merkitystä. Asetaldehydi vapautui myös suhteellisen helposti.

Happojen haihtuvuuteen vaikutti suuresti näytteen pH; matalammilla pH-arvoilla hapot haihtuivat helpommin. Pääkomponentteina esiintyivät oksaali-, maito-

ja etikkahappo. Happojen haihtuminen kasvoi molekyylipainon noustessa. Likaislauhteena voidaan siis erottaa ensin suurin osa näytteen alkoholeista ja asetaldehydistä. Lauhteiden ammoniumtyyppipitoisuus kasvoi nostettaessa lähtöveden pH:ta ennen haihdutusta. Matalassa pH:ssa tehdyissä kokeissa vain pieni osa lähtölaauhteen sisältämästä tyypestä ja fosforista joutui lauhteisiin.

Entsyymi- ja tärkkelysprosessien vesien pilot-kokeissa muodostuneiden lauhteiden pH:t olivat matalia ja TOC:t melko korkeita (900 - 2 200 mg/l). Lauhteet sisälsivät lähinnä etanolia (70 - 95 paino-% orgaanisesta aineksesta) ja oksaalihappoa. Haihdutettaessa hiivanvalmistuksen emävetä 60 paino-%:n kuiva-ainepitoisuuden muodostunut lauhde oli suhteellisen puhdasta lähtövedeen verrattuna. Lauhteen pH oli 3,2 ja TOC 900 mg/l. Lauhde koostui lähinnä etikkahaposta, etanolista ja asetaldehydistä. Lähtöveden TOC:sta 5 paino-%, hapoista 20 paino-% sekä alkoholeista ja asetaldehydistä 80 paino-% siirtyi lauhteeseen.

Kuitukankaan valmistuksen jätevesien haihdutuksen lauhteet olivat puhtaita. Haihdutettaessa vedestä 90 tilavuus-% saatujen lauhteiden TOC oli 10 - 30 mg/l. Kuidunvalmistuksen jäteveden haihdutuksessa erotetun 10 tilavuus-%:n likaislauhteen TOC oli 110 mg/l koostuen yli 90-prosenttisesti alkoholeista. Suurin osa haihtuvista orgaanisista yhdisteistä siirtyi likaislauhteeseen, joten pääosa lauhteesta oli sitten puhdasta. Metalliteollisuuden vesien haihdutuksissa muodostuneet lauhteet olivat erittäin puhtaita. Epäorgaaniset anionit ja metallit jäivät konsentraatteihin.

4.4 Saostuminen ja pintojen likaantuminen

Haihduttimien lämmönsiirtopintojen likaantumiseen vaikuttavat useat eri mekanismit: kiteytyminen, biolikaantuminen, partikkelien sedimentoituminen, korrosio ja kemiallisten reaktioiden aiheuttama likaantuminen sekä jähmettyminen. Yleensä kuitenkin useat mekanismit vaikuttavat samanaikaisesti, jolloin puhutaan sekalaisista mekanismeista.

Haihduttimien likaantumismekanismeihin vaikuttavat monet prosessitekijät, kuten veden pH, lämpötila, virtausnopeus, saostuvien aineiden ja emänklidien pitoisuudet, lämpöpintojen kunto ja niiden rakennemateriaalit sekä saostumis- ja kontaktiajat.

Saostumista voidaan ehkäistä kemiallisin keinoin. Kerrostumanestoaineet perustuvat yleensä kelaatioon, kyllästymispitoisuuden lisäämiseen, dispersioon tai kiderakenteen vääristämiseen. Tehokkaimmat nykyaikaiset kerrostumanestoaineet on suunniteltu toimimaan usealla mekanismilla samanaikaisesti.

Lähes kaikki tutkimuksessa mukana olevat jäte- ja prosessivesinäytteet saostuivat haihdutuskokeissa.

Tärkkelysprosessin haihduttimen putkeen tiukasti kiinni palaneesta saostumasta vuonna 1997 otetussa näytteessä kuiva-aineen osuus oli 34 paino-%. Tuhka käsitti kuiva-aineesta 5 paino-% ja proteiinit 40 paino-% (kuva 1). Muista orgaanisista yhdisteistä näyte sisälsi pääasiassa maitohappoa, oksaalihappoa, fosforihappoa, glyserolia, sokereita sekä lisäksi rasvahappoja (C₁₆- ja C₁₈-happoja).

Entsyymiproessin permeaattivedellä laboratoriossa eri pH:ssa ja eri lämpötiloissa tehdyissä haihdutuskokeissa todettiin saostumista tapahtuvan kaikissa olosuhteissa. Kuiva-aineeltaan 22-prosenttisen konsentraatin sisältämän saostuman koostumusta tutkittiin tarkemmin. Saostuman osuus konsentraatista oli laskeutuksen jälkeen 35 tilavuus-%. Saostuma sisälsi kuiva-ainetta 28 paino-% ja kuiva-aineessa tuhkan osuus oli 32 paino-%. Tuhka koostui pääosin kalsium- ja magnesiumfosfaateista. Kuiva-aineen orgaaninen aines koostui lähtöpermeaattiveden sisältämistä yhdisteistä eli pääosin proteiineista ja pienemmässä määrin maito- ja fosforihaposta, glyserolista, mannitolista ja inositolista sekä ilmeisesti myös gelatinoituneesta tärkkelyksestä. Pilot-kokeissa saadun vastaavan 22-prosenttisen konsentraatin sisältämän saostuman koostumus oli samankaltainen kuin laboratoriossa saadun saostuman.

Lisäksi entsyymiproessin permeaattiveden pilot-kokeissa haihduttimen lämpöpinnoille ja miesluukulle jääneistä pehmeistä saostumista otettiin näytteet. Näytteiden kuiva-aineista proteiinit ja tuhkan aineosat muodostivat suuren osan (kuva 1). Tuhkat koostuivat pääosiltaan fosfaateista sekä myös sulfaateista sisältäen pääasiassa kalsiumia, magnesiumia, fosforia, kaliumia ja natriumia. Saostumien koostumukset vastasivat niin laboratoriossa kuin pilot-kokeissa 22-prosenttisille konsentraateille saatuja sakkaosien koostumuksia.

Hiivan emäveden laboratoriahaihdutuksissa vuoden 1996 tutkimuksessa havaittiin lähtöveteen muodostuvan välittömästi saostumaa sekä sen seassa olevia hi-

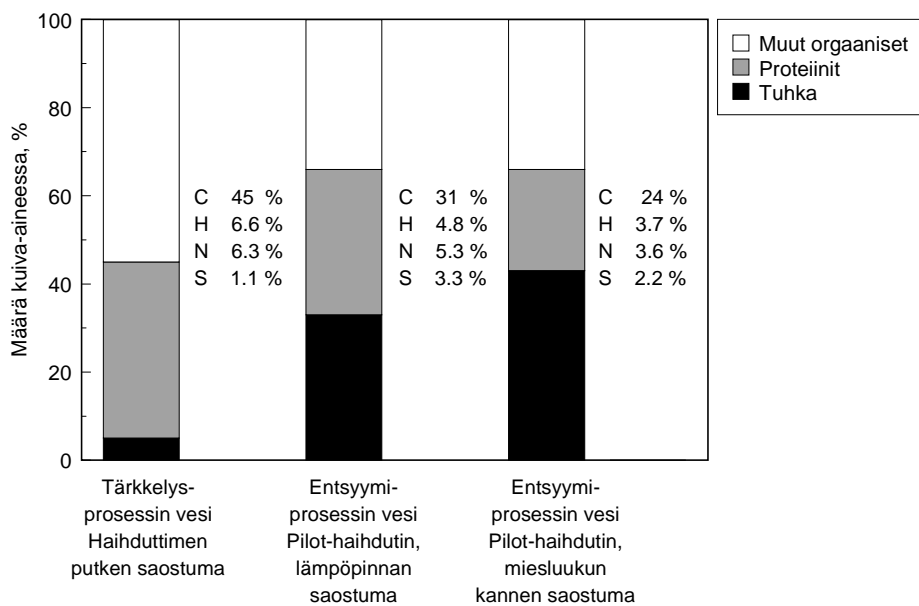
leitä. Sakan osuus 50-prosenttisessa konsentraatissa oli 24 paino-%. Saostumia ei analysoitu silloin tarkemmin.

Hiivatehtaan haihduttimen pinnoille vuonna 1997 muodostuneita kerrostumia tutkittiin. Näytteet olivat peräisin haihduttimen putkista, esihaihduttimesta sekä pakkokiertoyskiköstä. Näytteet koostuivat useasta eri kerroksesta. Näytteet osoittautuivat olevan lähinnä syngeniittiä eli kaliumin ja kalsiumin kaksoissuolaa, $K_2Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$ (kuva 2). Lisäksi pitkän ajan kerrostumanäytteestä löytyi jälkiä rasvahapoista ja pakkokiertoyskikön näytteessä oli lisäksi fosfaattisaostumaa.

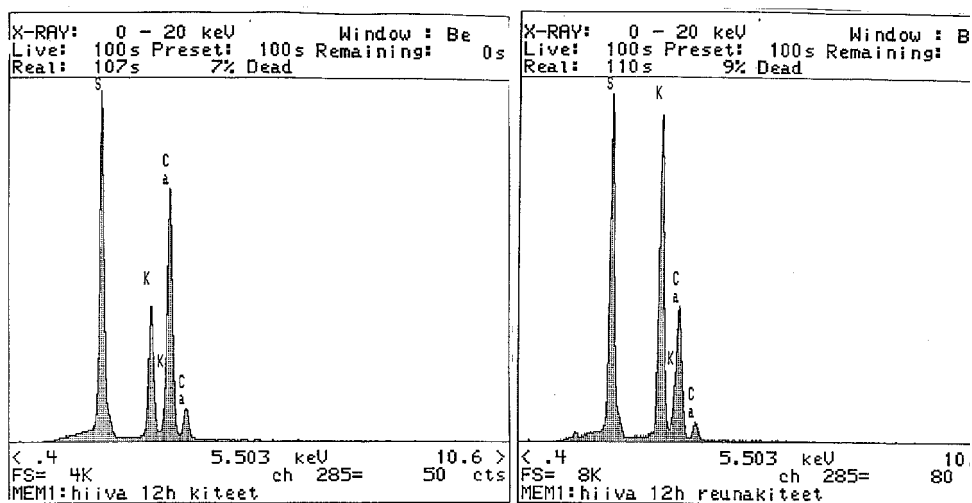
Emäveden laboratoriohaihdutuskokeissa havaittiin, että konsentraatin kuiva-ainepitoisuus vaikutti suuresti muodostuneiden saostumien määrään ja laatuun. Saostumisen todettiin alkavan 18 %:n kuiva-ainetasolla, jolloin liukoisuusraja ylitetiin. Tällöin haihdutuskolviin alkoi muodostua kiteistä saostumaa, joka osoittautui samoin syngeniitiksi. Syngeniitin kidemuoto on neulamainen (kuva 3). Syngeniitti on erittäin hankala saostuma, koska se kerrostuu haihdutettaessa helposti konventionaalisten metallihaihduttimien lämpöpinnoille.

Haihdutuksen helpottamiseksi on tutkittu syngeniitin muodostumisen estämistä tai sen saostamista ennen haihdutusta. Syngeniitin saostuminen johtui kaksoissuolan liukoisuustulon ylittymisestä emävetä konsentroidaessa. Emävesi sisältää runsaasti kaliumia ja sulfaattia, mutta suhteellisen vähän kalsiumia. Tämän vuoksi tutkittiin kalsiumin kompleksointia ja poistoa sekä dispergointiaineiden vaikutusta syngeniittisaostumien ehkäisemisessä. Suoritetut laboratorioskokeet osoittivat, että kalsium on helposti kompleksoitavissa liukoiseen muotoon tai dispergoitavissa yleisillä kompleksointi- ja dispergointikemikaaleilla. Syntyviin konsentraatteihin ei muodostunut enää syngeniittiä, vaan kalsium saatiin sidotuksi passiiviseen liukoiseen muotoon. Myös kalsiumin poisto kalkki-soodamenetelmällä onnistui tehokkaasti.

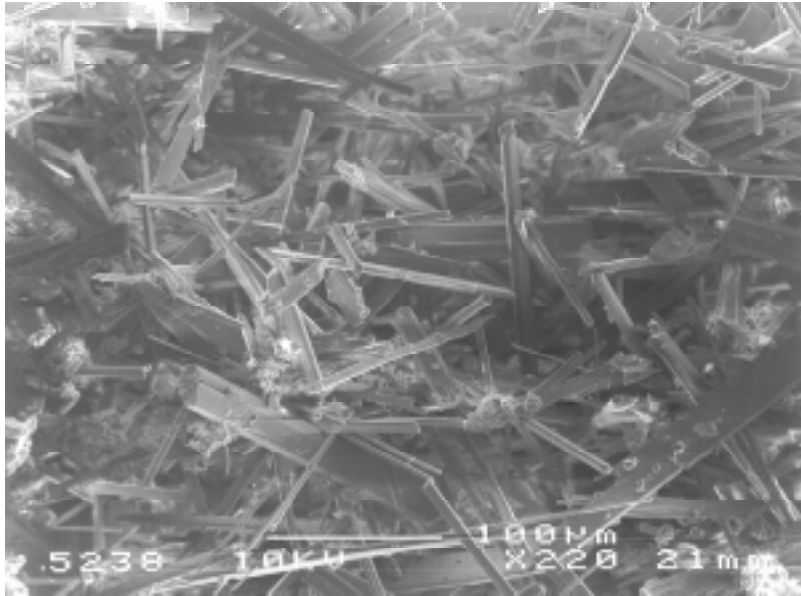
Kompleksoivat ja dispergoivat apukemikaalit sekä kalkki-soodaesikäsittely eivät kuitenkaan ole ratkaisu hiivanvalmistuksen jäteveden sakkaongelmille. Kun syngeniitin muodostuminen oli saatu hallintaan, alkoi tilalle muodostua uutta suolaa eli kalium sulfaattia. Seuraavaksi selvitettiin kalsiumin sijasta sulfaattianionin poistoa jätevedestä, jolla saatiinkin syntyvän saostuman määrä pienenevän alle viiteen prosenttiin alkuperäisestä määrästä. Lupaavan menetelmän soveltuvuutta käytäntöön selvitetään parhaillaan.



Kuva 1. Tärkkelys- ja entsyymiprosessien vesien haihduttimien pinnoille aiheuttamien kerrostumien koostumus.



Kuva 2. Hiivan emäveden haihduttimen pinnoille aiheuttaman kerrostuman röntgen-diffraktiospektrit.



Kuva 3. Hiivan emäveden haihduttimen pinnoille aiheuttaman kerrostuman sisältämiä syngeniittikiteitä.

Metalliteollisuuden jätevesinäytteiden haihdutuskokeissa muodostui myös saostumia. Muovipinnoituksen poistoveden haihdutuksessa muodostuva saostuma koostui suureksi osaksi kalsiumsulfaatista. Peittauksen jätevetä haihdutettaessa muodostui kolvin pinnalle ilmeisesti raudasta johtuvaa likaantumista.

Kuitukankaan valmistuksen jätevesien laboratoriohaihdutuksissa ei saostumia näyttänyt muodostuvan.

4.5 Konsentraattien ja lauhteiden hyödyntäminen

Konsentraattien ja lauhteiden hyödyntämiseen liittyvä tärkeä tutkimuksen osa on käynnistynyt. Lauhteiden ja konsentraattien koostumuksen ja ominaisuuksien perusteella selvitetään lauhteiden käyttömahdollisuuksia esimerkiksi prosesseissa sekä konsentraattien hyödyntämis- tai hävitysmahdollisuuksia.

Hiivan emäveden haihdutuskonsentraatille eli vinassille ja kuidunvalmistuksen jäteveden konsentraatille on määritetty polttoaineanalyysijä ja konsentraattien

polnettavuutta on arvioitu. Lisäksi vinassin kaasutettavuutta on alustavasti tutkittu termovaakakokeilla ja verrattu biomassapolttoaineiden kaasutettavuuteen. Tällöin on kiinnitetty huomiota lämpöarvoon, tuhkapitoisuuteen ja tuhkan koostumukseen erityisesti alkalimetallipitoisuuksien osalta. Alkalimetallien korkea pitoisuus (muutamasta %:sta ylöspäin tuhkassa) voi aiheuttaa tuhkan kuonaantumisoongelmia.

Vinassin polttoaineanalyysistä tuhkapitoisuus oli suhteellisen korkea, 13 %. Metalleista esiintyi eniten kaliumia ja natriumia, joiden yhteinen osuus tuhkasta oli lähes 50 paino-%. Vinassin kalorimetrinen lämpöarvo kuiva-aineessa oli 18 MJ/kg. Vinassin muina hyödyntämistapoina voidaan ajatella betaiinin talteenottoa. Vinassin betaiinipitoisuus on korkea, jopa yli 25 %.

Entsyymin- ja tärkkelyksenvalmistuksen prosessivesien konsentraattien käyttömahdollisuuksista tarkastellaan lähinnä niiden käyttöä rehuina. Konsentraateille on määritetty aminohappokoostumus. 15-prosenttinen konsentraatti voidaan jo hyödyntää rehuna, vaikka 22-prosenttinen olisi optimaalisempi sekoittaa muun rehun joukkoon.

Kuidunvalmistusveden 50-prosenttisen haihdutuskonsentraatin lämpöarvo oli korkea kalorimetrisen lämpöarvon kuiva-aineessa ollessa 30 MJ/kg. Konsentraatin tuhkapitoisuus oli 5 %. Tuhka oli pääasiassa fosfaattia eikä tuhkasta johtuvia ongelmia liene nähtävissä.

5. Johtopäätökset

Tutkimuksen tulokset osoittavat, että haihdutus on toimiva tekniikka tutkittujen jäte- ja prosessivesien puhdistukseen. Sillä saatiin korkean orgaanisen kuormituksen omaavista elintarviketeollisuuden vesistä suhteellisen puhtaita vesiä. Lauhteet sisälsivät pääkomponenttina etanolia. Suurin osa etanolista voitaneen kuitenkin erottaa pieneen määrään likaislauhdetta, mikäli etanolin pitoisuus lauhteessa rajoittaa lauhteen hyväksikäyttöä. Tällöin muu osa lauhteesta voidaan esimerkiksi kierrättää prosessiin. Kuitukankaan valmistuksen vesistä sekä metalliteollisuuden vesistä saatiin erittäin puhtaita lauhteita, jotka voidaan palauttaa prosessiin.

Haihduksen soveltamisessa elintarviketeollisuuden kuten tärkkelysmakeuttajatehtaan ja hiivatehtaan jätevesille tärkeä tekijä on vesien saostumisen ja lämmönsiirtopintojen likaantumisen hallinta. Vedet saostuivat voimakkaasti. Työssä selvitettiin, mistä aineista saostumat ja kerrostumat muodostuivat. Hiivan emäveden haihduksen hallitsemiseksi eli syngeniitin muodostumisen estämiseksi kokeiltiin erilaisia saostuksenestokemikaaleja ja menetelmiä. Myönteisiä tuloksia saatiinkin. Kaikissa eri tapauksissa tulee etsiä tietyille vedelle sopivat haihdutusolosuhteet ja saostumisen- ja likaantumisenhallintakeinot.

Entsyymien- ja tärkkelyksenvalmistuksen jätevesille tehdyt pilot-haihdukskokeet onnistuivat hyvin, vaikka vesi saostuikin voimakkaasti. Saostuminen ei häirinnyt haihdutusta eikä aiheuttanut likaantumiskerrostumia. Tutkimus osoitti, että näiden vesien haihdutus onnistuu saostumisesta huolimatta.

Haihduksen soveltamisessa uusille jäte- ja prosessivesille tulee selvittää muodostuneiden lauhdeiden ja konsentraattien jatkokäsittely-, hyödyntämis- ja loppukäyttömahdollisuudet.

Haihdustutkimusten aikana on ilmennyt tarve suuremman mitan haihdutuskokeiden suorittamiseen. Laboratoriossa pyöröhaihduttimella tehdyillä kokeilla ei voida täysin simuloida käytännön haihdutinta, esimerkiksi falling-film (putoava kalvo) -haihdutinta. Lämmönsiirtopintojen likaantumisen tutkiminen vaatii käytännön haihduttimia vastaavia laitteita. Lisäksi pyöröhaihduttimella saatavat konsentraattimäärät ovat liian pieniä konsentraatin hyödyntämisen tutkimiseen tarvittaviin kokeisiin. Niinpä VTT Energia onkin tilannut suuremman mitan haihdutinkoelaitteiston. Laitteisto on monipuolinen ja soveltuu eri tyyppisten jäte- ja prosessivesien tutkimiseen.

Tutkimus saattaa johtaa suoraan teollisuuden uusiin haihdutininvestointeihin sekä muiden mm. elintarvike- ja metalliteollisuuden prosessien jätevesien puhdistamiseen haihdutustekniikalla. Tehdyn tutkimuksen tuloksia voivat hyödyntää soveltava teollisuus sekä laitevalmistajat.

Haihduksen soveltaminen laajemmin eri teollisuusalojen jätevesien puhdistukseen vaatii haihdutuskokeita potentiaalisilla vesillä kokeisiin liittyvine analyysineen ja karakterisointineen sekä kokonaistarkastelua optimaalisen haihdutustuloksen löytämiseksi. Jätevesien haihduksen onnistumiseen vaikuttavat aina monet eri tekijät, niin vesien koostumus, haihduksen

olosuhteet, likaantumisen hallinta ja muodostuneiden virtojen ominaisuudet ja hyödynnettävyys.

Raportit ja julkaisut

1. Fagnäs, L., McKeough, P., Kyllönen, H., Kuoppala, E. & Moilanen, A. 1997. SIHTI 210T, Jätevesien haihdutuslauhteiden ja -konsentraattien karakterisointi ja jatkokäsittely, Projektin loppuraportti. VTT Energia, Espoo, 20.10.1997.
2. Fagnäs, L. 1997. 210 T Jätevesien haihdutuslauhteiden ja -konsentraattien karakterisointi ja jatkokäsittely. Julkaisussa: Korhonen, M. & Thun, R. (toim.). SIHTI 2 Energia- ja ympäristöteknologia. Tutkimusohjelman vuosikirja 1996. Projektiesittelyt. Espoo: VTT Kemiantekniikka. S. 127 - 136.
3. Fagnäs, L. 1998. Chemical characterisation of evaporation residues and condensates in closed water systems, Proc. Workshop "Challenges and Approaches to Closed Water Cycles - Recent Developments and Applications in the Process Industry, 26 - 28 May 1997. 7 s.
4. Fagnäs, L., Kuoppala, E., Huru, S., Kyllönen, H., Moilanen, A. & Snellman, A. 1998. Haihdutustekniikan soveltaminen prosessiteollisuuden jätevesien puhdistukseen. Projektin väliraportti. VTT Energia, Espoo, 2.4.1998.
5. Snellman, A. 1998. Saostuminen jäte- ja prosessivesien haihdutuksessa. Diplomityö. Espoo: Teknillinen korkeakoulu, Puunjalostuksen osasto. 70 s. + liitt. 10 s.

515T Tuhkan ja metsäteollisuuden muiden jätejakeiden prosessointi hyötykäyttöön soveltuviksi

Mukana olevat yritykset ja organisaatiot

Mukana olevat yritykset ovat hieman vaihdelleet projektin eri vaiheissa:

Aluksi mukana olivat Metsäteollisuus ry, UPM-Kymmene Oy Kymi, UPM-Kymmene Oy Kaukas, Ahlstrom Machinery Oy, Kemira Agro Oy, Larox Oy sekä VTT Energia.

Viimeisenä tutkimusvuotena mukana ovat olleet Enso Fine Papers Oy Veitsiluodon tulosityksikkö, Kemira Agro Oy, Kymi Paper Oy, entinen UPM-Kymmene Oy Kymi, Larox Oyj, Sunila Oy sekä VTT Energia.

Yhteystiedot

VTT Energia
PL 1603, 40101 Jyväskylä
Puh. (014) 672 611, faksi (014) 672 597

Vastuunalainen johtaja/projektipäällikkö

Pentti Pirkonen/Saara Isännäinen, VTT Energia, Vedenerotustekniikan tutkimusryhmä

Projektin kesto

1994 - 1998

Projektin kustannukset ja rahoitus

Kokonaiskustannukset: 2 665 000 mk

Rahoitus: Tekes 1 245 000 mk, teollisuus 720 000 mk

Projektin kuvaus

Tutkimuksen tavoitteena oli kehittää menetelmä tuhkan ja metsäteollisuuden muiden jätejakeiden (viherlipeäsakka ja bioliete) hyötykäyttökelpoisuuden parantamiseksi ensisijaisesti ravinteiden palauttamiseksi metsiin

- vähentämällä raskasmetalleja sekä
- yhdistämällä eri jakeita tuotteen käyttöarvon lisäämiseksi ja rakeistamalla tuote levitettävyyden helpottamiseksi.

Laboratoriokokein selvitettiin mm. tuhkan luokittelua, biolietteen vedenerotusta tuhkan kanssa, viherlipeäsakan kuiva-ainepitoisuuden nostamista ja pesua sekä polttomahdollisuuksia. Pilot-kokein tutkittiin mm. biolietteen erilliskäsittelyä sekä ilman tuhkaa että tuhkan kanssa, biolietteen lisäkuivausta, suodatetun viherlipeäsakan pesua ja puristusta sekä tehtiin tuhkan ja biolietteen pelletointikokeita. Lisäksi selvitettiin sellutehtaan happamien jätevesien neutraloimista viherlipeäsakalla sekä tehtiin viherlipeäsakan polttokokeita VTT:n pilot-mitan kuplivassa leijupetikattilassa. Viimeisenä tutkimusvuotena tehtiin kokeita viherlipeäsakan lisäämisestä lietteen joukkoon ennen vedenerotusta sekä jatkettu sakan polttokokeita laboratoriossa ja tehty täyden mitan polttokokeita tehtailla.

1. Tausta

Suomen metsäteollisuuden jätteitä sijoitettiin vuonna 1997 kaatopaikoille lähes yhtä paljon kuin edellisenäkin vuonna. Valtaosa kaatopaikalle viedyistä jätteistä oli energiantuotannon tuhkia, 180 000 tonnia, sekä viherlipeäsakkaa ja meesaa yhteensä 88 000 tonnia. Jätevedenpuhdistamon lietteitä vietiin kaatopaikoille 127 000 tonnia, siistauslietettä 85 000 tonnia, kuitu- ja pastalietteitä 60 000 tonnia (Metsäteollisuus ry, Ympäristönsuojelun vuosikirja, vuoden 1997 tilastot).

Sellu- ja paperiteollisuuden jätejakeista monet ovat hyödyntämiskelpoisia sivutuotteita. Kuitu- ja puhdistamolietteistä hyödynnetään noin puolet suurimmaksi osaksi polttamalla. Vähiten hyödynnetään tällä hetkellä energiantuotannon tuhkia, viherlipeäsakkaa, meesaa ja siistauslietteitä.

Metsäteollisuuden kuorikattilan tuhka, bioliete ja viherlipeäsakka sisältävät puun mukana metsästä tulleita ravinteita, joten tuhka olisi luonnollista palauttaa takaisin metsiin lannoitteeksi. Puun tuhka sisältää melko suuria määriä kalsiumia ja muita ravinteita ja sen kalkitusvaikutus on hyvä.

Puusta peräisin olevia ravinteiden lisäksi tuhkaan ja viherlipeäsakkaan konsentroituu myös puun sisältämiä raskasmetalleja. Raskasmetalleista kadmium ylittää yleisesti lannoitelain raja-arvot (taulukko 1) moninkertaisesti. Myös sinkki-, kromi- ja nikkelpitoisuus ylittävät toisinaan raja-arvot, mutta suhteellinen ylitys ei ole niin suuri kuin kadmiumilla.

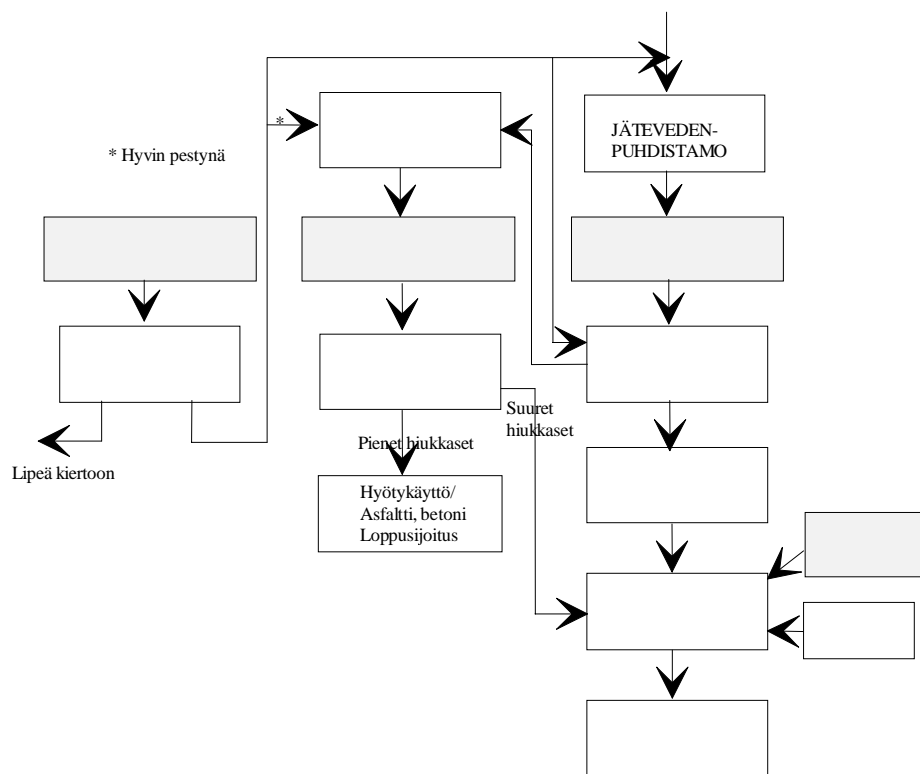
Korkeat raskasmetallipitoisuudet estävät tai ainakin rajoittavat puutuhkan käyttöä lannoitteeksi. Raja-arvot eivät kuitenkaan koske tuhkan palauttamista metsään.

Kuva 1 esittää projektin aikana muotoutuneen kaavion tuhkan, biolietteen ja viherlipeäsakan prosessoimiseksi lannoitteeksi.

Taulukko 1. Metsäteollisuuden kuorikattilan tuhkan, viherlipeäsakan ja lietteen projektissa mitattuja raskasmetallipitoisuuksia sekä Maa- ja metsätalousministeriön lannoitteille asettamat raja-arvot raskasmetallien osalta. Näitä ei kuitenkaan sovelleta metsään levitettävälle puu- tai turvetuhkaan eikä julkiseen viherrakentamiseen tai maisemointiin tarkoitettuihin maanparannusaineisiin.

mg/kg	As	Cd	Cu	Cr	Hg*	Ni	Pb	Zn
Puutuhka	5 - 33	3,5 - 30	90 - 320	70 - 560		45 - 390	5 - 140	900 - 3 000
Viherlipeäsakka	< 5	3,5 - 22	110 - 250	170 - 520		100 - 330	5 - 30	1 400 - 2 200
Liete	< 5	0,5 - 4	9,3 - 60	17 - 65		7 - 40	5 - 13	90 - 510
Lannoitelain raja-arvo	-	3	600	300	2	100	150	1 500

* Elohopeaa ei tutkittu projektin aikana



Kuva 1. Metsäteollisuuden sivutuotteiden prosessointi lannoitteeksi.

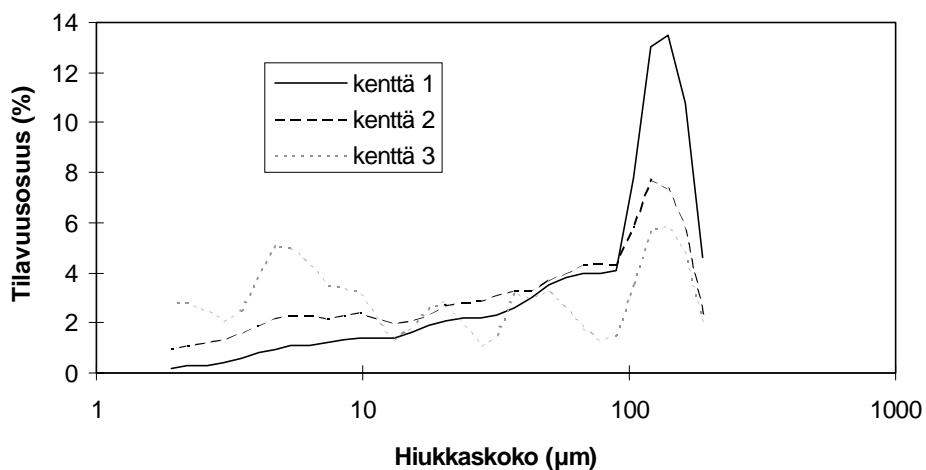
2. Tuhkan raskasmetallipitoisuuden alentamis- mahdollisuudet

Projektissa on tutkittu keinoja alentaa tuhkan raskasmetallipitoisuuksia luokittelemalla tuhkaa. Luokittelukokeiden tavoitteena on ollut löytää menetelmä tuhkan sisältämän kadmiumin konsentroimiseksi mahdollisimman vähäisin kustannuksin pieneen tuhkamäärään. Tuhkassa raskasmetallit ovat konsentroituneet pieniin hiukkasiin.

Projektissa tutkittiin sähkösuotimen luokitteluominaisuuksia. Suurin osa kokeista tehtiin 3-kenttäisellä sähkösuotimella. Lisäksi kokeita tehtiin pneumaattisella laboratorioluokittimella.

- Sähkösuodin toimii suhteellisen tehokkaasti luokittelijana siten, että ensimmäiseen kenttään rikastuvat keskikokoiset ja suuremmat partikkelit ja viimeiseen pienet (kuva 2).
- Sähkösuotimen viimeisen kentän tuhkan kadmiumpitoisuus on selvästi suurempi ensimmäisen ja toisen kentän tuhkaan verrattuna. Rikastuminen viimeiseen kenttään on ollut parhaimmillaan nelinkertainen ensimmäisen kentän tuhkaan verrattuna. Tapauskohtaiset erot ovat kuitenkin suuria.
- Sähkösuotimen luokitteluominaisuuksiin voidaan vaikuttaa rajoittamalla tai pulssittamalla virtaa.
- Tuhkan raskasmetallipitoisuutta voidaan pienentää luokittelemalla eli poistamalla pieniä hiukkasia erillisellä luokittelijalla.

Kuva 2 esittää sähkösuotimen eri kentistä otettujen tuhkanäytteiden hiukkaskokojaukumat. Ensimmäisen kentän kadmiumpitoisuus oli 3,2 mg/kg tuhkaa ja



Kuva 2. Hiukkaskokojaukumat sähkösuotimen eri kentistä otetuissa näytteissä.

viimeisen kentän 14 mg/kg tuhkaa eli yli nelinkertainen 1-kentän tuhkaan verrattuna. Tutkitussa 3-kenttäisessä sähkösuotimessa tuhkasta kertyi ajo-olosuhteista riippuen ensimmäiseen kenttään 84 - 95 %, toiseen 4 - 15 % ja viimeiseen kenttään noin 1 % koko tuhkamäärästä. Vaikka eri kenttien tuhkan kadmiumpitoisuuksissa on suuria eroja, ei sähkösuodin normaalikäytössä pienennä pääfraktion eli ensimmäisen kentän tuhkan kadmiumpitoisuutta kuin 15 - 25 %. Sähkösuodinta säätämällä saadaan tilannetta parannetuksi. Parhaimmillaan ensimmäisen kentän tuhkamäärä oli vajaa 60 % koko määrästä ja sen kadmiumpitoisuus putosi noin 60 %. Silloin toisen kentän noin 40 % tuhkaa sisälsi kadmiumista yli 70 %.

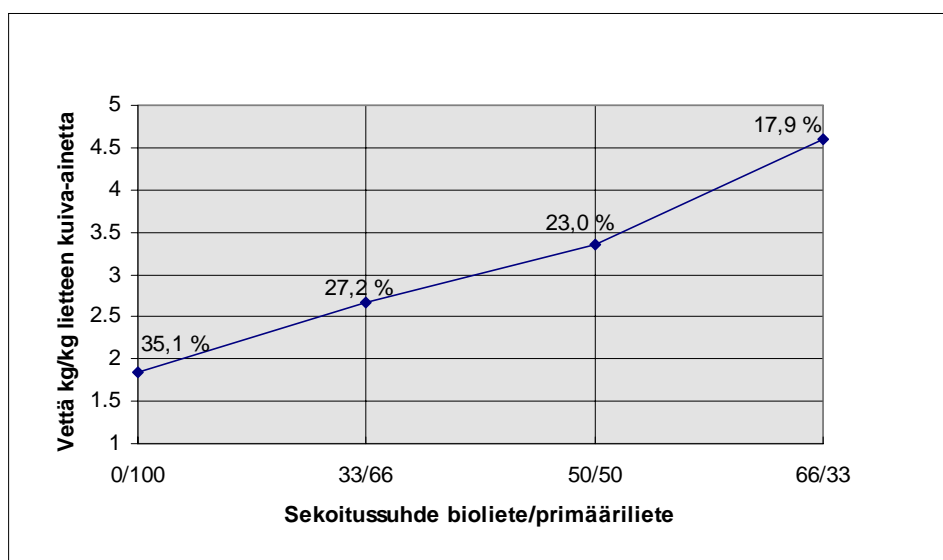
3. Lietteenkäsittelyn tehostaminen

Metsäteollisuudessa biolietteen mekaaninen vedenpoisto tehdään yhdessä muiden lietteiden kanssa suotonauha- tai ruuvipuristimilla. Uutena ajatuksena on, että osa biolietteestä käsiteltäisiin erikseen ja käytettäisiin rakeistukseen, jolloin sen osuus sekalietteessä vähenisi ja samalla sekalietteen vedenerotus- ja poltto-ominaisuudet paranisivat. Biolietteen käsittelyä pyrittiin helpottamaan lisäämällä joukkoon vedenerotuksen apuaineeksi sähkösuotimen 1. kentän tuhkaa.

3.1 Bio- ja primäärilietteen suhteen vaikutus vedenerotukseen

Lietteiden seossuhteen vaikutusta kakun kuiva-ainepitoisuuteen selvitettiin VTT:n vedenerotussimulaattorilla tehdyllä koesarjalla.

Primääriliete oli puristuskokeissa huomattavasti helpompaa käsitellä kuin bioliete. Kun biolietteen osuus nousi 66 %:iin, muuttui lieteseoksen käsiteltävyys selvästi huonompaan suuntaan.



Kuva 3. Bio- ja primäärilietteen seossuhteen vaikutus lietteen jäännöskosteuteen.

3.2 Biolietteen vedenerotuksen parantaminen

Pelkän biolietteen vedenerotus suotonauhapuristimella ei pilot-kokeiden perusteella aiheuta erityisongelmia, joskin kuiva-ainepitoisuus jää pieneksi. Biolietteen vedenerotusta pystyttiin hieman parantamaan ja tarttuvuutta vähentämään, kun vedenerotuksen apuaineena käytettiin sähkösuotimen 1. kentän lentotuhkaa (karkein tuhka-ae). Tuhkan vaikutus jäi tehtaalla tehdyissä pilot-kokeissa vähäisemmäksi kuin aikaisemmin suoritetuissa laboratorioskokeissa, joissa tuhkan lisäyksellä lietekakun kuiva-ainepitoisuus saatiin nostetuksi 18 %:sta 25 %:iin. Tehtaalla tehtyjen kokeiden tulosten perusteella tuhkaa ei kannata lisätä lietteenkäsittelyn apuaineeksi, koska vaikutus jäi niin vähäiseksi.

4. Viherlipesakan hyötykäyttö

Lietemäisen ja hankalasti käsiteltävän viherlipesakan koostumus vaihtelee eri tehtaiden välillä ja samassakin tehtaassa ajo-olosuhteiden mukaan. Precoat-suotimella käsitellyn sakan pääkomponentti on kalsiumkarbonaatti. Muita run-

saasti esiintyviä yhdisteitä ovat magnesium- ja natriumsuolat. Sakan laatu on muutamien sakanäytteiden analyysitulosten perusteella:

Tuhkapitoisuus	59,9	(39 - 8)	paino-%
Hehkutushäviö	41,7	(32 - 61)	paino-%
C-pitoisuus	19,7	(8,7 - 50,5)	paino-%
H-pitoisuus	0,6	(0,03 - 0,85)	paino-%
N-pitoisuus	0,01	(0,01 - 0,04)	paino-%
Cl-pitoisuus	0,04	(0,03 - 0,05)	paino-%

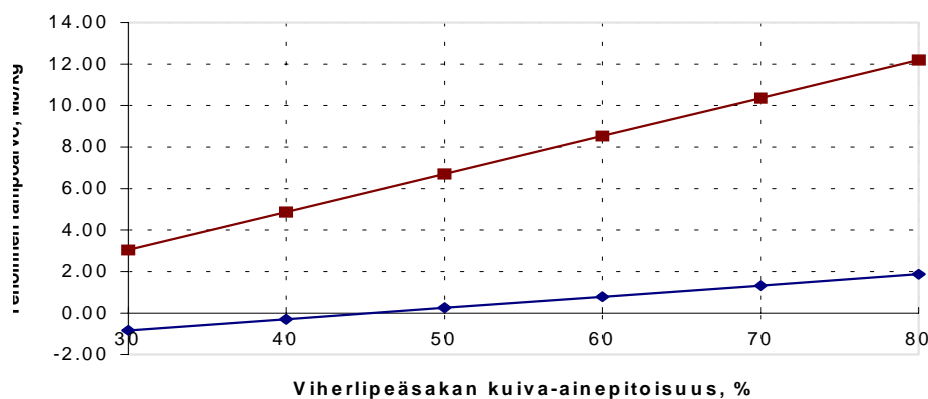
Yksi vaihtoehto on, että hyvin pesty ja kuivattu viherlipeäsakka poltetaan kuorikattilassa muiden polttoaineiden mukana. Tämä on erityisen perusteltua silloin, kun sakan hiilipitoisuus on tavanomaista korkeampi. Poltto vähentää loppusijoitettavan aineen määrää ratkaisevasti ja toisaalta sakan palamaton osa saadaan ulos tuhkana, jonka jatkokäsittely ja sijoittaminen on helpompaa.

Toinen vaihtoehto on käyttää emäksistä sakkaa happamien vesien neutralointiin. Sakan käyttäminen jätevesien neutralointiin vähentää sakan määrää sekä polton kannalta haitallisten alkalien ja rikin määrää. Liukenematta jääneellä osalla voi olla positiivinen vaikutus lietteen vedenerotukseen ja jäteveten liuenneilla ravinteilla voi olla positiivinen vaikutus puhdistamon toimintaan ainakin silloin, kun puhdistamolla on pulaa ravinteista tai hivenaineista. Sakka lisää biolietteen tuhkan määrää, mikä on otettava huomioon puhdistamon ajossa.

4.1 Viherlipeäsakan poltto

Tutkittujen viherlipeäsakkojen tuhkapitoisuudet vaihtelivat välillä 39 - 89 %. Sakan palavan osan lämpöarvoksi arvioitiin 26 MJ/kg. Näillä tiedoilla laskettiin sakan teholliset lämpöarvot (kuva 4).

Viherlipeäsakan laskennallinen lämpöarvo polttokosteudessa (40 - 60 %) vaihtelee noin nollassa selvästi positiiviseen eli tapauksesta riippuen sakan poltto vaatii energiaa tai siitä saadaan energiaa. Suurin mitattu sakan tehollinen lämpöarvo on 15,6 MJ/kg kuiva-ainetta ja joissakin tapauksissa on saatu nolla. Parhaimmillaan sen lämpöarvo on riittävän korkea sakan polttamiseksi sellaisenaan, mutta käytännössä se tulee polttaa muihin polttoaineisiin sekoitettuna.



Kuva 4. Viherlipeäsakan laskennallinen lämpöarvo kuiva-ainepitoisuuden funktiona (palavan osan lämpöarvo 26 MJ/kg, sakan tuhkapitoisuus 39 % (ylempi suora) ja 88.7 % (alempi suora) 650 °C:ssa tuhkautettuna.

Suurimpana ongelmana polton kannalta on sakan sisältämä alkali (etenkin Na), jonka määrä pitäisi saada mahdollisimman pieneksi ennenkuin sakkaa voidaan turvallisesti polttaa. Myös sakan aiheuttama tuhkamäärän lisäys voi joskus muodostua ongelmaksi.

Erot eri tehtaiden sakkujen välillä ovat suuria ja tämän vuoksi tuloksia ei voida yleistää, vaan eri tehtaiden tilanne on selvitettävä erikseen.

4.2 Sakan käsittelyn tehostaminen

Viherlipeäsakan mukana poistetaan lipeäkierron epäpuhtauksia pyrkien siihen, että poistettava sakka sisältää mahdollisimman vähän natriumia ja kakun määrä on mahdollisimman vähäinen. Natriumin määrää voidaan vähentää pesemällä kakku ja kakun määrää jättämällä kakun suodatusvaiheessa meesa pois eli puristamalla sakka sellaisenaan mahdollisimman kuivaksi kakuksi.

Puristuskokeilla tutkittiin eri tekijöiden vaikutusta sakkakakun kuiva-ainepitoisuuteen. Painesuodatuksella saatiin aikaan kuiva kakku (kuiva-aine yli 50 %).

Kakun kuiva-ainepitoisuutta voidaan nostaa edelleen käyttämällä suodatuksen yhteydessä apuainetta.

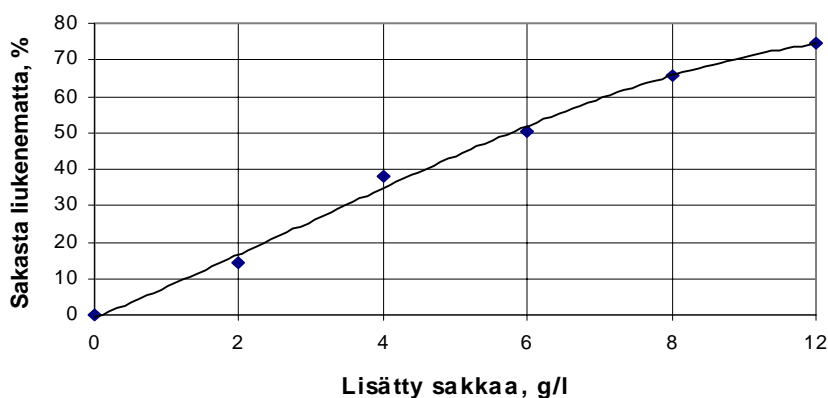
Sakkakakku on vaikea pestä sellaisenaan korkean suodatusvastuksen takia. Kuitenkin sakan polton ja kemikaalihäviöiden vuoksi pesun onnistuminen on erittäin tärkeä. Pesun tehokkuutta voidaan parantaa apuaineen ja pesunesteen määrän lisäyksellä. Myös ohentamalla kakkua tai lisäämällä joukkoon sähkösuotimen 1. kentän tuhkaa tai meesaa, voidaan pesua helpottaa (nopeuttaa). Suodattimen kapasiteetti kasvaa käytettäessä suodatuksen yhteydessä apuainetta.

Kakun jäännösalkalin pitäisi olla mahdollisimman pieni. Hyvänä tuloksena voidaan pitää kakun liukoisen alkalin määrää 1 - 2 paino-% Na_2O , eikä se saisi olla yli 5 paino-%. Ensimmäisissä kokeissa saavutettu pesutulos oli ilman apuainetta pienimmillään runsas 5 paino-% Na_2O ja apuaineen kanssa päästiin alle 4 paino-%. Suodattimen kiintoainekapasiteetti oli tällöin 6 - 30 kg ka/(m²h). Toisella tehtaalla tehdyissä kokeissa kakun liukoisessa alkalissa päästiin tasolle alle 1 paino-% Na_2O . Tällöin kakku jäi sakkalietteestä johtuen ohueksi (suodattimen kiintoainekapasiteetti 3 - 5 kg ka/(m²h)).

4.3 Sakan käyttö jätevesien neutralointiin

Projektissa selvitettiin sellutehtaan happamien jätevesien neutralointia meesapitoisella viherlipesakalla. Sakalla voitaisiin korvata neutralointikalkki ja sakan sisältämät ravinteet olisivat puhdistamalla käytettävissä, mikä on eduksi erityisesti silloin, kun puhdistamalla on ravinnevajaus. Neutraloinnissa lisätyn sakan määrästä riippuen hieman yli puolet viherlipesakasta liukenee (kuva 5), jolloin polton kannalta haitallisia alkaleja (mm. kalium ja natrium) ja rikkiä menee puhdistamon kautta vesistöön. Niistä liukeni jäteveteen suurin osa (kaliumista ja natriumista kokeesta riippuen 60 - 100 % ja rikistä hieman vähemmän). Liukeneen osa joutuu biolietteeeseen ja menee lietteen mukana polttoon. Liukeneematta jääneellä, biolietteen joukkoon joutuvalle sakalle saattaa olla positiivinen vaikutus lietteen vedenerotukseen. Sakan sisältämästä fosforista liukeni kokeissa vain 20 - 30 %, joten jäteveden fosforipitoisuuteen sakan lisäämisellä ei näytä olevan suurta merkitystä. Myös raskasmetallit liukenivat melko huonosti.

Lisätyn sakan määrä vaikuttaa siihen, miten suuri osa sakasta liukenee (kuva 5). Noin 5 kg sakkaa vesikuutiota kohti nosti happaman jäteveden pH:n neutraalille alueelle, kun lähtö pH oli 2,6 ja toisessa tapauksessa 1 kg/m³ veden pH:n ollessa 4,2.

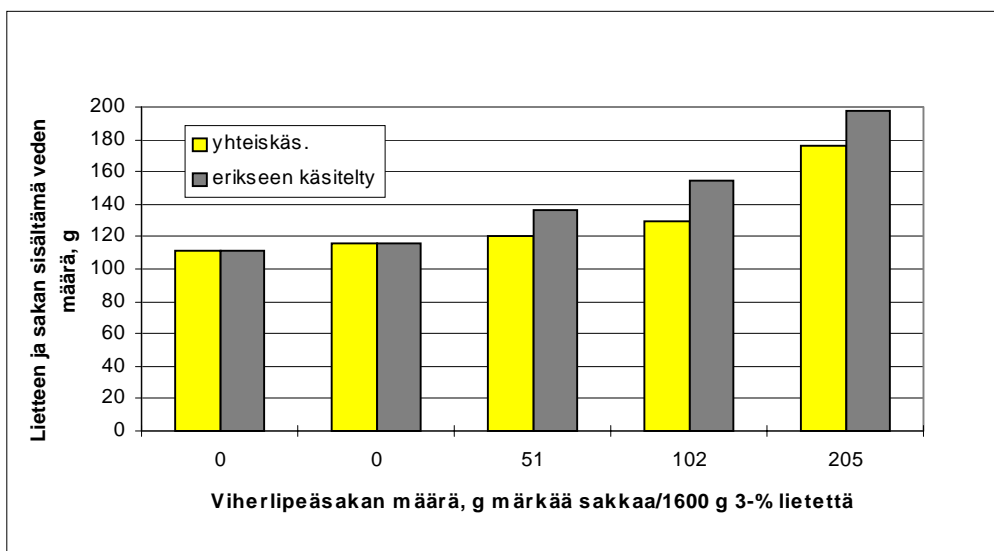


Kuva 5. Happaman jäteveden neutraloinnissa viherlipesakalla liukenematta jääneen sakan osuus (%) eri annostusmäärillä.

4.4 Sakan ja biolietteen yhteiskäsittely

Viherlipesakka voidaan ohjata polttoon lietteenkäsittelyn kautta eli lisäämällä sakkalietettä lietteen joukkoon ennen mekaanista vedenerotusta. Tällöin viherlipesakka sekoittuu lietteeseen hyvin ja samalla siitä peseytyy pois helposti veden liukenevia aineita. Lisäystä sakasta liukeni noin 10 % suodosvedeen, jonka pH nousi lisätyn sakan määrästä riippuen lähelle 10:tä.

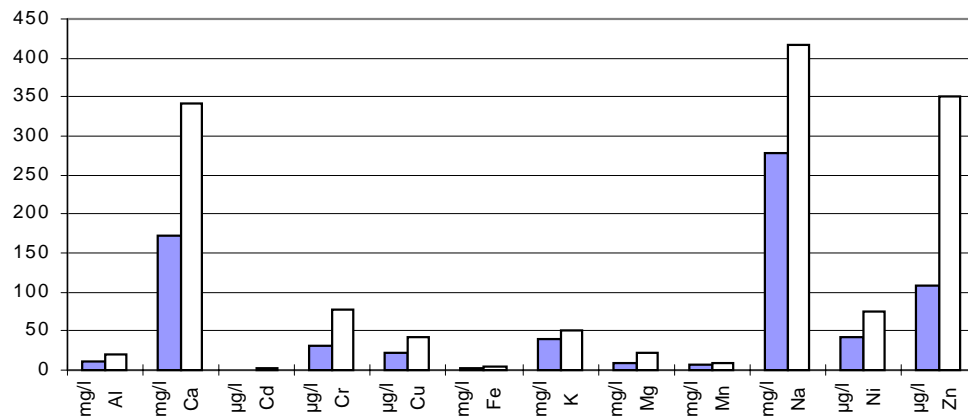
Sakan lisäys parantaa lietteen vedenerotusominaisuuksia (kuva 6). Sakan lisäys nosti lietekakun kalsium-, magnesium-, mangaani-, natrium-, fosfori- ja sinkkipitoisuutta. Analyysitulosten perusteella suurin osa alkuaineista jäi kakkuun 80 - 100 %:sesti, mutta mm. kalium (n. 20 % jäi kakkuun), natrium (n. 20 %) ja rikki (25 - 40 %) liukenivat tehokkaammin. Viherlipesakan lisäys nosti suodosveden kalium- ja natriumpitoisuutta. Myös kalsiumin ja magnesiumin pitoisuus lisääntyi tavanomaisella annostuksella.



Kuva 6. Lietteän ja viherteäsaakan sisältämä veden määrä, kun ne käsitellään (ennen polttoa) yhdessä tai erikseen (1 600 g 3-% lietteä).

Tehdaskokeissa precoat-suotimella kuivattu sakka lietettiin veteen ja johdettiin jätevedenpuhdistamolle. Näin sakka sekoittui lietteeseen hyvin ennen mekaanista vedenerotusta. Sakkaa lisättiin vajaa 20 % lietteän määrästä, mikä on noin puolet pienempi kuin laboratoriokokeiden pienin sakkalisäys. Sakan lisäys nosti hieman ruuvipuristimelta tulevan lietteän kuiva-ainepitoisuutta. Polton kannalta haitallisista natriumista ja kaliumista liukeni suodosveteen noin 3/4 osaa ja vastaavasti raskasmetalleista vajaa 10 %. Tämä näkyi suodosveden laadussa (kuva 7).

Lietteänkäsittelyn suodosveden alkuaineiden pitoisuuksien lisääntyminen ei vaikuta merkittävästi puhdistamolta vesistöön johdettavan veden laatuun.



Kuva 7. Viherlipesäksän lisäämisen vaikutus lietteenkäsittelyn suodosveden laatuun, vasen = 0-koe, oikea = viherlipesäksä lietteen mukana.

4.5 Viherlipesäksän polttokokeet VTT Energian leijurerrosreaktorissa

Poltossa säksän määrä vähenee huomattavasti ja säksä muuttuu miellyttävämpään ja helpommin hyödynnettävään muotoon, tuhkaksi. Näin eri sivutuotteet saadaan prosessista ulos tuhkana, joka voidaan rakeistettuna käyttää lannoitteeksi. Ensinnä tutkittiin laboratoriokokein VTT Energian kerrosleijureaktorilla viherlipesäksän vaikutuksia polttoon. Kokeissa jäljiteltiin täyden mitan kuorikattilan olosuhteita.

Kokeiden avulla selvitettiin poltettavuus ja riskit sekoitettaessa riskialtista säksää pääpolttoaineeseen kerrosleijupoltossa. Mahdolliset riskit ovat:

- kerrostuman muodostus, joka johtaa lämmönsiirtopintojen likaantumiseen, heikentyneeseen lämmönsiirtoon ja mahdollisesti korroosioon,
- sintraantumisongelmat peltialueella,
- kohonnut päästöt ja
- tuhkan lisääntynyt ympäristöriski tai muuten sopimaton koostumus.

Pääpolttoaineena oli kuori-turveseos tai tehtaan oma polttoaine. Tutkitut viherlipeäsakat olivat UPM Kymmene Oy Kymin tehtaan meesapitoinen sakka, UPM Kymmene Oy Kaukaan tehtaan pilot-mitan painesuotimella ilman meesaa käsitelty sakka sekä Sunila Oy:n tehdasmitan painesuotimella ilman meesaa käsitelty, korkean lämpöarvon omaava sakka. Lisäksi tehtiin polttokokeet Veitsiluodon viherlipeäsakkapitoisella lietteellä.

Sakat käyttäytyivät poltossa eri tavalla ja eri tekijät aiheuttivat riskejä polton kannalta. Parhaimmillaan sakat voivat olla melko hyvää polttoainetta tai poltto voi olla sakalle hävityskeino, jossa määrä pienenee huomattavasti.

Mikään tutkituista viherlipeäsakkoja sisältävistä seoksista ei ollut täysin riskitöntä polttaa. Pienin riski on polttaa sakkaa, joka alkalimetalli- ja rikki-pitoisuudet olivat pieniä. Natrium, kalium, rikki ja kloori ovat vaarallisimmat alkuaineet kerrostumissa korroosion kannalta. 5 %:n seos ei lisännyt merkittävästi koelaitteen likaantumista, mutta suurempia sakkamääriä poltettaessa osa lentotuhkasta jäi reaktorin seinämille. Ainoa havaittu riski poltettaessa tätä sakkaa 5 %:n seoksena kuoren ja turpeen kanssa on klooriyhdisteistä johtuva mahdollinen lämmönsiirtopintojen korroosion lisääntyminen. Kerrostuman suuri kalsiumpitoisuus voi olla suojaava tekijä, samoin sen hyvin pieni rikki-pitoisuus, joka oli alle kuori-turveseoksen arvon.

Suuren lämpöarvon (15,6 MJ/kg ka) omaavaa sakkaa voisi käyttää jopa energian tuotantoon, jos se olisi turvallista polttaa. Valitettavasti sakka sisälsi paljon natriumia, joka lienee pääsyyinä havaittuihin ongelmiin. Kerrostuma ja lentotuhka sisälsivät paljon natriumia. Tällaista sakkaa poltettaessa on suuri riski lisääntyvälle kattilan likaantumiselle, lämmönsiirtopintojen korroosiolle ja petin sint-raantumiselle. Myöhemmin tehtiin uusi polttokoe saman tehtaan paremmin pestyllä sakalla, jossa natriumpitoisuus oli noin 6 paino-% polttoaineen tuhkasta, kun se aikaisemmassa kokeessa oli noin 17 paino-%. Uudessa kokeessa sakan ei havaittu aiheuttavan ongelmia, kun sen osuus oli 10 % polttoaineen määrästä.

Analyysitulosten perusteella sakka, jonka natriumpitoisuus oli muita pienempi ja alkalimetallien yhteispitoisuus jopa selvästi alle kuori-turveseoksen arvon, näyttäisi olevan turvallista polttaa. Sen riskinä oli kuitenkin korkea rikki-pitoisuus. Petin käyttäytyminen muuttui voimakkaasti 10 %:n seoksella. Ongelmat johtunevat rikkiyhdisteistä. Kerrostuman ja lentotuhkan rikki-pitoisuudet olivat tällä sakalla korkeita.

Sakkapitoisen lietteen polttokokeessa ei havaittu mitään varoittavia merkkejä lietteen osuuden ollessa alle 10 % pääpolttoaineen määrästä.

Polttokokeiden häkä- ja metaanipitoisuudet savukaasussa olivat kaikissa kokeissa pieniä. Myös NO_x-tasot olivat matalia (noin 100 ppm til. 4 % O₂:ssa). Mikäli päästöihin sovellettaisiin jätteenpoltolle säädettyjä rajoja, rikkidioksidi ja suolahappotasot aiheuttaisivat ongelmia.

4.6 Täyden mitan polttokokeet

Kolmella tehtaalla tehtiin polttokoe tai seurattiin sakan polttoa. Kymi Paper Oy:n tehtaalla Kuusankoskella tehtiin kahden viikon aikana viherlipeäsakan polttokoe tehtaan kuorikattilassa. Sakka lietettiin veteen ja pumpattiin puhdistamolle sekoitussäiliöön yhdessä puhdistamolta tulevan sekalietteen kanssa. Näin sakalle saatiin tavallaan lisäpesu, joka varmistaa, että polttoon menevän natriumin ja kaliumin määrä pysyvät pieninä.

Polttoaineena oli kuori, turve, liete ja ajoittain myös kaasu. Sakan osuus polttoon menevästä lietemäärästä oli noin 17 % ja koko polttoainemäärästä noin prosentti. Poltossa ei havaittu mitään normaalista poikkeavaa.

Polttoon menevän lietteen natriumpitoisuus nousi sakan takia lähes kaksinkertaiseksi ja kalsiumpitoisuus noin 50 %. Myös lietteen magnesium- ja mangaanipitoisuudet kasvoivat. Lietteiden määrän lisäys oli arviolta yli 10 % (ei pystytty mittaamaan). Natrium- ja kalsiumpitoisuuksien lisäys näkyi jossain määrin myös polttoon menevässä polttoainevirrassa. Viherlipeäsakan sisältämät raskasmetallit näkyivät pitoisuuksien nousuna lietteessä, mutta eivät enää kattilaan menevässä polttoainevirrassa. Polttoon menevän natriumin määrä lisääntyi analyysien perusteella 122 - 175 kg/d, mikä merkitsee laskennallisesti noin 20 %:n lisäystä polttoaineen natriumpitoisuuteen. Polttoaineen natriumpitoisuuden lähtötaso oli selvästi korkeampi kuin muilla tutkituilla tehtailla.

Viherlipeäsakka johdettiin lietteen joukkoon muutaman tunnin aikana päivässä, josta se joutui lietteenkäsittelyyn vähitellen laimentuen. Eri aikaan otetuissa lietenäytteissä näkyi sakan vaikutus lietteen alkuainepitoisuuksiin lisäen mm. lietteen kalsium-, kadmium-, kromi-, kupari-, magnesium-, mangaani-, natrium- ja

nikkelipitoisuutta. Jos sakka johdettaisiin tasaisesti pienenä virtana, sen vaikutus jäisi veteen helposti liukenevien aineiden osalta todennäköisesti pienemmäksi.

Sakan polttaminen nosti jonkin verran tuhkan natrium- (12 %)-, kalsium- (9 %) ja magnesium-(17 %)-pitoisuuksia. Tuhkan raskasmetallipitoisuuksien muutokset olivat melko vähäisiä.

Sunila Oy:n tehtaalla tehtiin noin vuorokauden kestävä viherlipeäsakan polttokoe. Sakka pestiin ja suodatettiin painesuotimella ja sekoitettiin etukäteen poltettavan kuoren joukkoon. Sakan osuus oli vajaa 8 % ja lietteen osuus noin 14 % polttoon menevän kiinteän polttoaineen kuivapainosta ja loput oli kuorta. Koejakson aikana poltettiin myös maakaasua. Sakan määrä oli kokeen aikana yli kaksinkertainen normaaliin tilanteeseen verrattuna.

Koe sujui ongelmitta. Liekki näytti tavanomaista kirkaammalta ja höyryntuotus oli suurempi. Sakka sekoittui polttoaineen joukkoon erittäin hyvin. Petin sintraantumista tai muita sakasta aiheutuvia ongelmia ei näin lyhyen kokeen aikana havaittu, mutta kokeen jatkuessa ongelmia olisi mahdollisesti ilmennyt.

Viherlipeäsakan natriumpitoisuus todettiin kokeen jälkeen tehdyissä analyyseissä huomattavasti suuremmaksi kuin ennen koetta tehtaalla tehdyissä analyyseissä. Alkalia oli lähes yhtä paljon kuin ensimmäisissä laboratorioskokeissa, joissa korkea alkalipitoisuus todettiin riskiksi. Sakan mukana polttoon meni natriumia koejakson aikana laskelmien mukaan noin 840 kg. Tämä näkyi selvästi koejakson polttoaineen natriumpitoisuuden huomattavana nousuna. Polttoaineen natriumpitoisuus oli kokeen aikana 0,35 % (0,47 % Na_2O), kun 0-kokeen arvo oli vain 0,01 % natriumia. Kalsiumpitoisuus nousi noin kaksinkertaiseksi ja rikki-pitoisuus lähes 7-kertaiseksi arvosta 0,3 arvoon 2 g/kg.

Lentotuhkan natriumpitoisuus nousi noin 2,5-kertaiseksi. Myös lentotuhkan rikkipitoisuus oli kokeen aikana lähes 10 % tavanomaista korkeampi.

Enso Oyj:n Veitsiluodon tehtaalla viherlipeäsakka käytetään happamien jätevesien neutralointiin. Noin puolet sakasta liukenee veteen ja loppu joutuu lietteeseen ja sen mukana edelleen polttoon. Jätevedessä sakan polton kannalta haitallisten alkaliainepitoisuuksien pitoisuus pienenee. Viherlipeäsakan osuus oli vajaa 20 % lietteen määrästä ja 0,6 % polttoon menevästä polttoaineen määrästä.

Veitsiluodon sakan natriumpitoisuus oli muihin tehtaisiin verrattuna suhteellisen korkea. Sakan määrä oli kuitenkin niin vähäinen ja se peseytyi hyvin ennen polttoa, että sen vaikutusta ei voinut havaita lietteen, polttoon menevän polttoaineen tai tuhkan laadussa. Sakan alkalit korvaavat kalkkia tai muuta pH:n nostoon tarkoitettua kemikaalia. Muuten sakan merkitystä puhdistamalla tai puhdistamolta lähtevään veteen on vaikea havaita.

Täyden mitan polttokokeet osoittavat, että:

- Viherlipeäsakka on mahdollista polttaa erittäin hyvin pestynä. Huonosti pestyssä sakassa ongelmia saattaa aiheutua erityisesti natriumin liian suuresta pitoisuudesta, mikäli polttoon menevän sakan osuus on suuri.
- Sakan johtaminen jätevesien tai lietteenkäsittelyn kautta tehostaa pesua ja pienentää huomattavasti polton kannalta haitallisten aineiden pitoisuuksia.
- Viherlipeäsakka ei aiheuta ongelmia lietteenkäsittelyssä vaan se saattaa nostaa lietekakun kuiva-ainepitoisuutta. Suurin osa sakan sisältämistä helppoliukoisista aineista joutuu suodosveden mukana puhdistamolalle kun taas vain pieni osa sakan raskasmetalleista liukenee suodosveteen.
- Sakan poltto ei vaikuta merkittävästi tuhkan kadmiumpitoisuuteen.
- Tuhkan määrä lisääntyi niin vähän, että sitä ei kokeissa pystytty havaitsemaan ja tuhkan määrä pysyi normaalin vaihtelun rajoissa.

5. Rakeistus

Ennen levitystä tuhka on rakeistettava. Parhaillaan menossa olevissa muissa projekteissa selvitetään tuhkan rakeistusta, levitystä metsään ja vaikutuksia ympäristöön. Tässä projektissa on tehty rakeistuskokeita, joissa tuhkan kostutukseen on käytetty biolietettä.

Kollerimyllyllä tuhkan ja biolietteen seoksille tehdyt rakeistuskokeet osoittivat, että höyryn käyttö paransi rakeitten kestävyttä. Toisaalta biolietteen käyttö heikensi rakeita sitä enemmän mitä suurempi osuus sitä oli seoksessa. Lietteen osuus jäi näissä rakeistuskokeissa niin pieneksi (noin 10 %), että sillä ei ole mitään käytännön merkitystä typpilisäyksenä tai biolietteen menekin takia, sillä se ei muuta juurikaan jäljelle jäävän lietteen lietesuhdetta.

Kun halutaan lisätä tuotteen typpipitoisuutta ja/tai käyttää biolietettä niin paljon, että sillä on vaikutusta lietesuhteeseen, on rakeistus tehtävä täysin eri pohjalta. Tavoitteena ei ole kuivien, lujien rakeiden aikaansaaminen, vaan tavoitteena on tehdä agglomeraatteja, jotka

- eivät pölyä,
- kestävät kuljetuksen ja levityksen agglomeraatteina,
- koostuvat lentotuhkasta ja mahdollisimman suuresta määrästä bio/biovoit-
toista mekaanisesti kuivattua puhdistamolietettä,
- täyttävät eri aineille asetetut pitoisuusvaatimukset ja ovat kuiva-ainepitoisuu-
deltaan 25 - 40 %.

Lietteen lisäämisellä saadaan agglomeraatteihin tyypeä, jota tuhkassa ei ole. Lisäksi lietteen väheneminen poltosta nostaa kattilan hyötysuhdetta, polttoaineen lämpöarvoa ja parantaa polttoaineseoksen käsiteltävyyttä.

Projektissa ideoidussa käsittelymenetelmässä lentotuhka kuljetetaan voimalai-
tokselta mekaanisen vedenerotuksen tilaan, jossa kuivattua lietettä sekoitetaan
tuhkan kanssa kuljetuskontteihin, joilla materiaali kuljetetaan rekka-autolla tai
traktorilla metsään. Kuljetuskonteista se levitetään joko kuljetustraktorilla tai
erillisellä traktorilla metsään. Tyhjätkontit palautetaan tehtaalle täytettäväksi.
Materiaalia ei lasketa maahan kertaakaan kuljetus/käsittelyketjun aikana ennen
metsälevitystä. Tässä vaihtoehdossa sekoitettua massaa ei erityisesti
agglomeroida vaan se muokkautuu kuljetus- ja käsittelylaitteissa erikokoisiksi
murusiksi mm. tuhkan itsekovetusprosessin tuloksena.

Mikäli tuhka-biolieteseos halutaan agglomeroida, se voitaisiin tehdä tehtaalla
sopivalla materiaaleja pyörittävällä ja sekoittavalla menetelmällä (vrt.
betonimylly). Tällöin olisi mahdollista hyödyntää itsekovettumistaipumuksen
ohella. myös tuhkan korkea lämpötila.

Uuden käsittelymenetelmän kustannukset arvioidaan samansuuruisiksi (60 -
70 mk/t) kuin yhdellä tehtaalla käytössä olevan vertailumenetelmän. Tarkaste-
lussa oli mukana kaksi kuljetusmatkaa (25 ja 50 km). Vertailumenetelmässä
tuhka ja liete ajetaan kaatopaikalle, jossa ne sekoitetaan pyöräkuormaajalla.
Sekoittelun jälkeen massa kuormataan rekka-autoihin ja kuljetetaan metsäauto-

tien varteen ja puretaan kasaan. Kasasta seos kuormataan levitystraktoriin ja levitetään lautaslevittimellä. Tämän menetelmän heikkoja puolia on moninkertainen purku- ja kuormaus.

Idean pohjalta tehtiin rakeistuskokeita, joissa rakeiden kosteus oli suuri, yli 60 %. Tuhka kuorrutti muodostuneet erikokoiset lietepallot, jotka eivät tarttuneet metallipintoihin eivätkä toisiinsa, joten saadut rakeet kestäisivät todennäköisesti kuljetuksen ja levityksen. Tuhkan osuus rakeissa oli 13 - 22 % ja levitysmääräksi laskettiin 12 t/ha. Näillä määrillä tuhkan joukkoon menisi biolietteen kuiva-ainetta lähes yhtä paljon kuin tuhkaa.

Konttimenetelmä yhdistettynä tehtaalla tehtävään liete-tuhkaseoksen agglomerointiin näyttää lupaavalta niin teknisesti kuin taloudellisestikin, joten jatkossa kannattaisi erillisessä hankkeessa lähemmin suunnitella ja toteuttaa se käytännön mitassa. Tuote soveltuu sellaisiin metsiin, jotka hyötyvät typpilisäyksestä. Kuljetusmatkat eivät voi kustannussyistä olla kohtuuttoman pitkiä, mutta 50 km:n säteellä tehtaasta löytyy runsaasti levitykseen soveltuvaa metsää.

6. Jäännöstuhkan käyttömahdollisuudet

Kuorikattilan viimeisen kentän tuhkasta huomattava osa on hiukkaskooltaan 1 - 10 µm, joten se voisi soveltua hyvin betonin lisäaineeksi. Kuorikattilan tuhkassa ongelmaksi voi muodostua korkea rikkipitoisuus (SO₃-pitoisuus 3 - 10 %). Erot eri tehtaiden tuhkien välillä ovat merkittäviä.

Asfaltin lisäaineena on käytetty lähinnä kivihiilituhkaa. Asfalttinormeissa määritellään käytettävän lisäainetuhkan ominaisuudet. Metsäteollisuuden kuorikattilan kolmannen eli viimeisen kentän lentotuhka on liian hienojakoista käytettäväksi sellaisenaan normien mukaisena asfaltin lisäaineena. Sen laskennallinen ominaispinta-ala ylittää selvästi asfaltin hienoainekselta vaaditun 1 000 - 5 000 m²/kg.

7. Yhteenveto

- Lannoitteeksi menevän tuhkan kadmiumpitoisuutta voidaan vähentää 15 - 25 % sähkösuotimella luokittelemalla ja erotustehokkuutta voidaan parantaa säätämällä sähkösuodinta tai käyttämällä erillistä luokittelijaa. Sähkösuotimen viimeisen kentän raskasmetallipitoisuudet ovat muiden kenttien pitoisuuksia suurempia. Mm. Cd-pitoisuus voi olla yli nelinkertainen ensimmäiseen kenttään verrattuna.
- Viherlipeäsakan polttokokeet eivät tyrmänneet sakan polttoa, mutta eivät myöskään lupaa riskitöntä polttoa. Sakan polttomahdollisuudet pitää arvioida tapauskohtaisesti. Parhaimmillaan sakat voivat olla melko hyvää polttoainetta (energiasisältö jopa 5 MJ/kg) tai poltto voi olla sakalle hävityskeino (energiasisältö lähes nolla), joka vähentää sen määrää huomattavasti. Sakka on pestävä hyvin ennen polttoa, ja sen osuus poltossa ei saa olla liian suuri. Tavoitteena voidaan pitää jäännösalkalipitoisuutta 1 - 2 paino-% Na_2O ja sakan määränä korkeintaan muutama prosenttia polttoaineen määrästä.
- Sakan poltto lisää tuhkan määrää, mutta ei vaikuta merkittävästi sen laatuun. Poltto vähensi viherlipeäsakan määrää, ja jäljelle jäävä laskennallinen tuhkamäärä oli 16 - 44 % polttoon menevästä sakkamäärästä.
- Viherlipeäsakan määrä vähenee käytetystä meesan määrästä riippuen noin puoleen, kun se käsitellään ilman meesan lisäystä painesuotimella ja samalla sen kalsiumpitoisuus pienenee.
- Viherlipeäsakan käyttö happamien jätevesien neutralointiin vähentää polttoon menevän sakan määrän noin puoleen (noin puolet liukenee) ja sen mukana polttoon joutuvien haitallisten aineiden määrää ratkaisevasti. Kaliumin ja natriumin määrä väheni noin neljännekseen ja rikki hieman vähemmän. Sakan raskasmetallit ja fosfori eivät ole kovin helposti veteen liukenevia, ja esimerkiksi fosforista liukeni 20 - 30 %.
- Pelkän biolietteen vedenerotus suotonauhapuristimella onnistuu, joskin lopputuotteen kuiva-ainepitoisuus jää melko pieneksi, noin 15 %:iin.
- Biolietteen ja tuhkan rakeistuskokeissa saatiin aikaan erittäin kovia pellettejä. Biolietteen osuus jäi näissä kokeissa kuitenkin melko pieneksi, mikä merkitsisi, että vain noin 10 % biolietteen kokonaismäärästä menisi tuhkan mu-

kana lannoitteeksi. Rakeistuskokeissa lietteen on todettu heikentävän lannoiterakeiden lujutta.

- Lannoitteeksi menevän biolietteen määrä pitäisi saada moninkertaiseksi (noin puolet biolietteestä), jotta sillä olisi kokonaisuuden kannalta merkitystä. Tähän voitaisiin päästä kuivaamalla lietettä ennen rakeistusta ja/tai käyttämällä rakeistuksessa enemmän lietettä, jolloin jouduttaisiin tinkimään lopputuotteen kovuudesta. Tämä on mahdollista projektissa kehitetyllä uudella rakeistuskonseptilla.

Mikäli viherlipeäsakka ja liete poltetaan tehtaan kuorikattilassa, loppusijoitettavaksi jää vain tuhka, joka täytyy rakeistaa ennen levitystä metsään. Rakeistukseen voitaisiin käyttää biolietettä, jolloin tuhkan joukkoon saataisiin myös tyyppiä (tuhkassa ei ole tyyppiä). Myös muita lannoitteeksi soveltuvia jakeita, kuten meesa tai lannoitelisät, voidaan lisätä rakeistukseen.

Kun osa biolietteestä käsitellään erikseen, se muuttaa polttoon menevän lietejakeen bio- ja primäärilietteen suhdetta edullisemmaksi ja nostaa lieteseoksen kuiva-ainepitoisuutta. Tämä merkitsee polttoon menevän lieteseoksen vesimäärän huomattavaa vähenemistä.

8. Johtopäätökset

Ongelmaksi metsäteollisuuden sivutuotteiden prosessoimiselle lannoitteeksi saattaa muodostua lannoitelaki, mikäli sitä sovelletaan rakeistettuun tuhka-lieteseokseen. Lannoitelain määräyksiä ei sovelleta puutuhkan levittämiseen metsään.

Sivujakeiden konseptin mukaisesta prosessoinnista (kuva 1) aiheutuu nykyiseen verrattuna monenlaisia säästöjä käyttökustannuksissa. Merkittävimpiä ovat energiantuotantoon, kemikaaleihin sekä kaatopaikkakustannuksiin liittyvät säästöt.

Poltossa muodostuvat säästöt tai tuotot johtuvat kuivemmasta polttoaineesta, mikä on seurausta polttoon menevän lieteseoksen lietesuhteen parantumisesta. Tästä seuraa mm. kattilan hyötysuhteen paraneminen ja polttoaineen lämpöarvon lisääntyminen.

Kemikaalisäästöjä syntyy, kun viherlipeäsakka käsitellään ilman meesaa, jolloin kakun ja sen mukana prosessista poistuvan meesan ja mahdollisesti myös natriumin määrä vähenee. Kun meesaa ei tarvita sakan käsittelyyn, sitä voidaan käyttää muihin kalkkia korvaaviin kohteisiin tai korvauskalkin määrää voidaan vähentää tehostamalla epäpuhtauksien poistoa lipeäkierrosta. Sakan käyttö jätevesien neutralointiin vähentää neutralointikalkin tarvetta.

Sakan tehokas pesu on tärkeää ja vaatii lisäselvityksiä, jotta voitaisiin taata kaikissa oloissa riittävän hyvä pesutulos.

Kaatopaikalle sijoittamisessa saadaan merkittävää säästöä, kun viherlipeäsakkaa, tuhkaa ja lietettä ei viedä kaatopaikalle. Viherlipeäsakka ja liete menevät polttoon ja niiden palamaton aines joutuu tuhkaan, joka käytetään pääosin lannoitteeksi ja jossain määrin myös muuhun hyötykäyttöön. Säästöt kaatopaikkakustannuksissa ovat yhdellä tehtaalla useita miljoonia markkoja vuodessa.

Viherlipeäsakan johtaminen lietteenkäsittelyyn tai polttoon edellyttää investointeja. Runsaasti raskasmetalleja sisältävän tuhkan hienojakeen johtaminen muuhun käyttöön vaatii investointeja tämän jakeen erottamiseksi (lisäkuljetin). Sakan käsittely ilman meesaa vaatii siihen soveltuvan laitteen. Käyttökustannuksia uusi konsepti ei merkittävässä määrin lisää muuten kuin rakeistuksen osalta. Tuhkan rakeistus maksaa menetelmästä riippuen 100 - 300 mk/t. Levityskustannukset tulevat lisäksi. Tuhka-biolieteseoksen rakeistus ja levitys uudella menetelmällä voisi maksaa 60 - 70 mk/t (150 - 300 mk/t kuiva-ainetta). Mikäli seoksen levityksessä sovelletaan Ruotsissa käytettyä kadmiumrajaa 50 g/ha olisi tuhkaa mahdollista levittää hehtaarille muutama tonni eli uuden konseptin laskennassa käytetty määrä 12 t/ha tuhka-lieteseosta olisi mahdollinen. Tällainen typpipitoinen tuote voitaisiin levittää kangasmetsiin, joissa typpi on kasvua rajoittavana tekijänä.

Projektin tulosten hyödynnettävyys on hyvä. Suurin osa tuloksista pystytään ottamaan käyttöön melko pienillä lisäinvestoinneilla ja lyhyellä aikavälillä. Lisäksi sakan polton edellyttämien investointien takaisinmaksuaika on lyhyt. Esimerkiksi jos tehtaan sakkamäärä on 20 000 t märkää sakkaa/a ja siitä jää polton jälkeen tuhkaa 5 000 t, vuotuinen säästö on noin 1,5 milj.mk (kaatopaikkakustannukset 100 mk/t).

Turvetuotannon ympäristökysymykset

610Y Aqua Peat III – Parhaan käyttökelpoisen tekniikan soveltaminen turvetuotannon vaikutusten hallintaan

Mukana olevat yritykset ja organisaatiot

Vapo Oy, Kansanterveyslaitos, Ilmatieteen laitos ja VTT

Yhteystiedot

Vapo Oy Energia
PL 22, 40101 Jyväskylä
Puh: (014) 623 5752, faksi (014) 613 599

Vastuullinen johtaja/tutkijat

Vastuunalainen johtaja: Pirkko Selin, Vapo Oy
Tutkijat: Risto Hiljanen & Jari Marja-aho, Vapo Oy

Kustannukset ja rahoitus

Kokonaiskustannukset: 2 000 000 mk
Rahoitus: Tekes 800 000 mk

Yhteenvedo vuoden 1998 tutkimuksista

1. Turvetuotantoalueen vesienkäsittelyn kehittäminen

Turvetuotantoalueelta tulevien kuivatusvesien **kemikalointimenetelmän kehittämistä** on jatkettu. Erityisesti on kiinnitetty huomiota kemikaalin tehokkaaseen sekoittumiseen kehittämällä saostuskemikaalin syöttötekniikkaa sekä lisäämällä

selkeytsaltaaseen hämmennyslevyjä. Tämän seurauksena kemikalointiprosessi on saatu toimimaan paremmin ja annostelukemikaalit tehokkaampaan käyttöön. Samalla on alennettu käyttökustannuksia jopa noin 0,20 mk/käsittely vesi-m³. **Kemikaloinnin taloudellisuutta** on kehitetty myös kalkin annostelutekniikkaa kehittämällä. Kahdelle kemikalointiasemalle rakennettiin kalkkisiilot sekä niihin liittyvä annostelulaitteisto vuonna 1998. Lisäksi on siirrytty 18-prosenttisen lipeän käyttöön pH:n säädössä niillä asemilla, jotka edelleen käyttävät lipeää kuivatusveden happamuuden käsittelyyn kemikaloinnille optimaaliseksi.

Kemikalointiasemien **toimivuuden seurantatekniikkaa** on kehitetty kahdelle asemalle vuonna 1998 asennettujen jatkuvatoimisten (on line) pH-mittarien avulla. Jatkuva pH:n seuranta kertoo välittömästi kemikalointiprosessin toimivuudesta ja auttaa käyttäjiä säätämään prosessia muuttuvissa olosuhteissa entistä nopeammin. Kahdelle kemialliselle vedenpuhdistusasemalle on rakennettu kaukokäytön mahdollistava laitteisto. Sen avulla voidaan puhdistusprosessin toimivuus tarkistaa ja prosessia voidaan tarvittaessa säätää käymättä suolla. Tämä tehostaa prosessin toimivuuden seurantaa ja vähentää menetelmästä aiheutuvia kustannuksia.

Kemikaloinnin avulla saavutetut keskimääräiset vedenpuhdistusasteet vuosina 1997 ja 1998 olivat seuraavat:

	1997	1998 (arvio)
Kiintoaine	80 %	65 %
Kokonaisfosfori	90 %	90 %
Kokonaistyyppi	40 %	45 %
COD _{Mn}	85 %	85 %
Väri	85 %	

Siirrettävä kemiallinen vedenpuhdistamo on kehitetty lyhytaikaisiin ja muutuviin veden puhdistustarpeisiin. Siirrettävä asema on rakennettu ja koekäytetty talven 1997 - 1998 aikana. Asema on rakennettu liikuteltavan suokonealustan päälle. Asemaan sisältyy oma energianlähde (dieselaggregaatti), vesipumppu, kemikaalipumput, kemikaalisäiliöt ja tarvittava instrumentointi sekä sähköistys. Siirrettävää kemikalointiyksikköä voidaan kuljettaa traktorilla tarvittavalle käsittelykohteelle. Aseman mukana kulkeva vesipumppu lasketaan pumppausal- taaseen, letkusto asennetaan ja aggregaatti ja muu laitteisto kytketään käyttö-

kuntoon. Aseman sisällä ovat sekä saostus- että pH:n säätökemikaalikontit, joista kemikaalipumpuilla pumpataan tarvittava määrä kemikaalia tuotantoalueelta tulevan veden sekaan. Veden ja kemikaalin seos johdetaan selkeytysaltaaseen, jossa muodostuu flokki. Käsitelty sakka eli flokki laskeutuu altaan pohjaan, josta se tarvittaessa poistetaan imuruoppaajalla lietealtaisiin. Siirrettävä asema on otettu käyttöön keväällä 1998 Haapaveden Haaponevalla, jossa sitä käytetään ainakin tuotantokauden 1999 loppuun saakka.

Maaperäimeytys eli kuivatusvesien johtaminen metsään todettiin toimivaksi vesienkäsittelymenetelmäksi. Tutkimusraportti vuosien 1994-1996 tuloksista on valmistunut. Puhdistustulokset olivat hyviä eli seuraavat:

Kiintoaine	87 %
Ammoniumtyppi	94 %
Kokonaistyyppi	76 %
Nitraattityppi	60 %
Kokonaisfosfori	72 %

Tutkimuksen aikana seurattiin maaperän, pohjaveden, kenttäkasvillisuuden, puuston sekä alapuolisen vesistön tilassa tapahtuneita muutoksia. Lehtipuiden kasvu hyötyi maaperäimeytyksestä ja havupuiden kasvu hieman kärsi sadettimien lähellä olevien puiden juuriston läheisyydessä seisovasta vedestä. Sadettimien mekaaninen rasitus voi aiheuttaa lähellä oleville puille rasitusvammoja. Kenttäkasvillisuus voimistui lisääntyneen typpiravinteiden vuoksi. Menetelmä soveltuu hyvin turvetuotantoalueiden vesienkäsittelyyn. Pikäaikaisessa käytössä imeytyskenttiä on oltava ainakin kaksi, sillä kentän on voitava palautua ja levätä noin 10 vuoden välein. Kentän optimaalinen kaltevuus on 1 - 1,5 %. Parhaiten toimii koivuvaltaiselle alueelle perustettu maaperäimeytyskenttä.

Haihdutusta tutkittiin Haapaveden Haaponevalla. Pengerretty haihdutusallas osoittautui kuitenkin vain muutaman vuoden aikana toimivaksi vesienkäsittelymenetelmäksi. Sitä voidaan käyttää tilapäisesti esimerkiksi tuotantovaiheen viimeisten vuosien vesienkäsittelyn tehostamisessa tai peruskunnostusvaiheen kuormituksen hallinnan yhteydessä noin kaksi-kolme vuotta. Haihdutusallas poisti kohtalaisesti kokonaisfosforia ja nitraattityppeä, mutta alkoi jo kolmannen vuoden jälkeen lisäämään kokonaistyyppi- ja ammoniumtyppipitoisuutta.

2. Pumppaamoiden toimivuus ja kaukovalvonta

Pumppukuivaus on yleistynyt turvetuotantoalueiden kuivatusmenetelmänä. Tällä hetkellä noin 25 % Vapo Oy:n turvetuotantoalueista on pumppukuivatuksen varassa. Pumppaamalla turvekerros voidaan hyödyntää tehokkaammin. Samalla vältytään laskuojien perkauksilta sekä niihin liittyviltä ympäristöhaitoilta. Pumppujen ja pumppaamorakenteiden ikääntyessä huolto- ja kunnossapitotyö sekä valvontatarve kasvavat. Pumppujen toimintavarmuus on onnistuneen turvetuotannon ehdoton edellytys.

Aqua Peat -projektissa on selvitetty vaihtoehtoisia pumppaamoiden kunnon- ja kaukovalvontajärjestelmiä. Pilot-järjestelmän rakentaminen vaatii mm. uuden tiedonsiirtotekniikan käyttöönottoa. Kokeiltavaksi valitun kunnon- ja kaukovalvontajärjestelmän rakentaminen aloitettiin kesäkuun 1998 alussa ja pilot-kohteiden (3 kpl) osalta koekäyttövaiheeseen päästiin syyskuussa. Koekäytön aikana nähtiin, että kunnon- ja kaukovalvontajärjestelmä soveltuu teknisesti turvetuotantoalueiden pumppaamoiden käyttövarmuutta parantavaksi järjestelmäksi ja että se helpottaa jokapäiväistä työskentelyä. Gsm-tiedonsiirtoyhteys on osoittautunut riittävän luotettavaksi tiedonsiirtomenelmäksi myös syrjäseudulla sijaitsevilta tuotantoalueilta.

3. Kuormitustarkkailun kehittäminen

Turvetuotantoalueiden kuormitus lasketaan tuotantoalueilta poistuvan vesimäärän ja eri ainepitoisuuksien tulona. Tarkkailuvelvoitteita tulee sekä lupaehdoista että viranomaismääräyksistä. Myös valtioneuvoston päätös vesiensuojelun tavoiteohjelmasta velvoittaa turvetuottajia seuraamaan toimintansa **vesistökuormitusta**.

Aqua Peat -projektissa on kehitetty **virtaamanmittauksen tarkkuutta** uuden virtaamanmittaustekniikan avulla. Kyseessä on automaattinen ja jatkuvatoiminen sekä tiedot tallentava virtaamanmittaus, joka paineanturitekniikkaa soveltaen voidaan liittää erilaisiin mittapatoratkaisuihin (mm. Thompsonin mittapatoihin sekä venturikanaviin). Tiedontallennuksen hoitaa dataloggeri.

Veden laadun seurannan osalta on selvitetty on line -mittauksen käyttömahdollisuutta. Turvetuotantoalueilta tulevista vesistä on mahdollista mitata kohtuullisen luotettavasti ja jatkuvatoimisesti pH, sähkönjohtavuus, lämpötila ja kiintoaine. Näiden vedenlaatutekijöiden muutoksen perusteella voidaan todeta kuormitusnäyttenottotarve. Kaikki markkinoilla olevat mittausvälineet eivät kuitenkaan sovellu turvetuotantoalueen kuivatusvesien havainnointiin, sillä maasto-olosuhteet asettavat laitteiston koetukselle. Haapaveden Piipsannevalla rakennetulla tarkkailuasemalla on testattu maasto-olosuhteissa kahta VTT:n laboratoriotesteissä parhaaksi osoittanutta kiintoaineen jatkuvatoimista (on line) mittauslaitetta. Toinen näistä laitteista on osoittautunut hyväksi turvetuotantoalueen kuivatusvesien kiintoainepitoisuuden seurannassa. Mittauslaitteella on pystytty seuraamaan kiintoainepitoisuuden vaihtelua varsin tarkasti myös matalilla kiintoainepitoisuuksilla ja koekäyttöjakson perusteella voidaankin todeta, että myös kiintoaineen jatkuvatoiminen mittaus turvetuotantoalueilla on mahdollista.

Lisäksi on selvitetty vesianalyysien välistä tilastollista riippuvuutta (mm. fosfori ja typpi sekä COD_{Mn}) luotettavan havainnointiparametrin löytämiseksi. Esimerkiksi sähkönjohtavuus ja pH muuttuvat useasti silloin, kun veden fosfori- ja typpipitoisuudet muuttuvat. Tutkimuksessa on myös selvinnyt, että mitattavien parametrien avulla on mahdollista kehittää myös vedenlaatumalleja.

4. Lietteenpidätintutkimus

Haapaveden Piipsannevalla selvitettiin erilaisten sarkaojiin asetettavien lietteenpidättimien padotus- ja kunnossapito-ominaisuuksia sekä pidättimien vaikutusta vedenlaatuun. Tutkimuksessa kävi selvästi ilmi, että pidättimien välillä on eroja sekä padotuksen että kunnossapitotarpeen osalta. Ainoastaan selvästi padottavat pidättimet paransivat vedenlaatua, sillä veden seisoessa pitkään sarkaojassa kiintoaine laskeutuu ojan pohjaan. Näitä ei voida kuitenkaan aina käyttää tuotantokentälle aiheutuvien kuivatusongelmien vuoksi.

Vähiten vettä sarkaojaan padottivat ja tuotannon kannalta kuivatuksellisesti parhaiten toimivat Agromerko Oy:n ja Pielaputki Oy:n valmistamat makaavat lietteenpidätinmallit. Lisäksi pystyputkista varsin hyvin toimi malli ”Alkkia”. Muut makaavat pidättimet ja pystymalliset pidättimet padottivat em. pidättimiä huomattavasti enemmän.

Kunnossapitotarpeen osalta parhaita olivat Agromerko Oy:n ja Pielaputki Oy:n valmistamat pidättimet. Ne eivät juuri tukkeutuneet eivätkä irronneet paikoiltaan päisteputken päästä. Muilla pidättimillä esiintyi pidättimen rakenteesta johtuvaa tukkeutumista ja jotkut pidättimet irtosivat erittäin helposti päisteputkesta.

Vedenlaadun osalta selvää eroa ei pidättimien osalta voitu tehdä. Aikaisemmissa tutkimuksissa todettu riippuvuus padottamisen ja kiintoaineen laskeutumisen välillä piti paikkansa myös tässäkin tutkimuksessa. Jos vesi seisoo sarkaojassa pitkään, niin kiintoaine laskeutuu ojan pohjaan. Kuitenkin tuotanto vaikeutuu tässä tapauksessa kohtuuttomasti, eikä käytännössä ole juuri mahdollista padottaa vettä tuotantoalueiden sarkaojiin tuotannon siitä kärsimättä.

5. Turvetuotannon pölypäästöt

Turvepölyn leviämiseen liittyviä tutkimuksia jatkettiin vuonna 1998 Ilmatieteen laitoksen, Kansanterveyslaitoksen sekä Kuopion Yliopiston kanssa. Tutkimuksen aikana tehtiin laskeuma- ja leijumamittauksia, seurattiin toiminnan ja lähiympäristön ilman laadun välistä riippuvuutta, mallinnettiin turvepölyn leviämistä sekä arvioitiin turvepölyn terveysvaikutuksia uusimpien pienhiukkastutkimusten valossa.

Ilmatieteen laitos kehitti mittausten pohjalta turvetuotantoalueen pölyn (TSP) leviämistä kuvaavan mallin, jonka lähtökohtana on pistemäisen lähteen viuhkamalli. Turvepölyn mallittamisessa erityispiirteenä on mm. pölyn sisältämien hiukkasten kokojakauman huomioonottaminen pitoisuuksia laskettaessa. Keskeinen osa mallikehittelyä oli myös riittävän yksityiskohtaisten päästötietojen ajallisen vaihtelun sekä päästölähteiden sijainnin (imuvaunujen liikkeet turvetuotantoalueella) selvittäminen. Mallin soveltamisessa tarvittiin myös meteorologisia lähtötietoja.

Mittaukset ja mallin soveltaminen tehtiin Ylä-Savossa Vieremän Kortesuolla vuosina 1996 - 1997. Tulokset raportoitiin vuonna 1998. Leijuman alueellisen jakauman laskenta-alue kattoi Kortesuon ympäristössä 9 x 9 kilometrin suuruisen alueen, jolle sijoitettiin runsaat tuhat laskentapistettä tiheimmillään 100 metrin välein. Hiukkasmittauksilla hankittiin tutkimusalueelta reaaliaikaista pitoisuustietoa, jota käytettiin leviämismallilaskelmien vertailuaineistona. Hiukkas-

mittaukset tehtiin hengitettävien hiukkasten lyhytaikaispitoisuudet havainnoivalla PM₁₀-monitorilla sekä leijumakeräimillä. Keräimillä mitattiin pienhiukkasten (PM₁₀ sekä kokonaispölyn (TSP) vuorokausipitoisuuksia.

Hiukkasmittaukset tehtiin 100 m:n etäisyydellä tuotantoalueen reunasta. Tässä pisteessä hengitettävien hiukkasten (PM₁₀) ohjearvoon (70 µg/m³) verrattavat mitatut pitoisuudet jäivät kesällä 1996 pieniksi (11 - 26 µg/m³), kesällä 1997 mitattiin korkeampia arvoja (25 - 49 µg/m³). Keskiarvotasolla tarkasteltuna sekä kokonaisleijuman (TSP) että hengitettävien hiukkasten (PM₁₀) pitoisuudet Kortesuon vieressä vastasivat taajamien asuntoalueilla kesäisin esiintyviä pitoisuuksia. Sen sijaan erityisesti suurimmat tunti- mutta myös vuorokausipitoisuudet olivat korkeampia kuin taajamien asuntoalueilla ja osittain jopa korkeampia kuin lähellä vilkasliikenteisiä katuja. Lyhytaikaispitoisuuksien tuulensuuntariippuvuuksia selvitellessä näkyi turvetuotantoalueen lisäksi läheisen soratien pitoisuuksia kohottava vaikutus.

Turvetuotannon pölylähteistä päästötasoltaan parhaiten tunnetun vanhan imuvaunun aiheuttama kokonaispölypitoisuuden vuorokausikeskiarvo voi tehtyjen laskelmien mukaan korkeimmillaan ylittää kokonaisleijuman vuorokausiohjearvopitoisuuden (120 µg/m³) osalla tuotantoaluetta, mutta ei sen ulkopuolella. Selkeässä ja tyyntyvässä illassa voi muodostua inversiotilanne, joka hidastaa pölypitoisuuden laimenemistä. Tällaisen inversion purkautuessa voi laajemmalla alueella esiintyä lyhytkestoisia pölyepisodeja, joissa 100 µg/m³ tuntipitoisuus voi laskelmien mukaan ylittyä noin kolmen kilometrin etäisyydelläkin päästöalueesta. Näille tilanteille ei kuitenkaan ole voimassaolevaa ohjearvoa.

Pelkästään vanhan imuvaunun päästöillä mittauspaikealle lasketut pölyn vuorokausipitoisuudet jäivät systemaattisesti vertailukelpoisia mitattuja TSP-pitoisuuksia pienemmiksi, koska muiden työvaiheiden aiheuttamat hajapäästöt puuttuivat mallilaskelmista. Tekemällä joitain arvioita näiden päästöjen mahdollisista tasoista ja käyttämällä niitä leviämismallin lähtötietoina, saatiin alustavia arvioita eri työvaiheista ja -koneista aiheutuvien päästöjen vaikutuksesta esiintyvään pitoisuusarvoihin. Samalla haettiin sellaista päästöyhdistelmää, jolla mallin mittauspisteeseen antamat tulokset olisivat mahdollisimman hyvin yhteensopivia mittaustulosten kanssa.

Laskemalla edellä kuvatulla tavalla saadulla päästöyhdistelmällä (turvesuon arvioituilla kokonaispäästöillä) koko alueen pitoisuusjakauma saatiin tulos, jonka mukaan pölypitoisuudet voivat osalla turvetuotantoaluetta ylittää monikymmentekertaisiksi pelkästään vanhan imuvaunun aiheuttamiin pitoisuuksiin verrattuna. Tuotantoalueen ulkopuolella ero kuitenkin pienenee nopeasti.

Tehdyt arviot uuden imuvaunun pölyämisestä vanhaan verrattuna antoivat tulokset, että uuden keräysvaunun päästöt jäävät keskimäärin matalammalle ja leviävät suppeammalle alueelle. Arviossa käytetyillä päästömäärillä korkeimmat laskennalliset pitoisuusarvot yltyvät tuotantoalueella noin puoleen vanhan imuvaunun vastaavista arvoista. Etäisyyden päästöalueelta kasvaessa uuden imuvaunun suhteellinen osuus vanhaan nähden pienenee.

Kansanterveyslaitos teki Aqua Peat 3 -projektin yhteydessä kirjallisuustutkimuksen, jonka perusteella tarkasteltiin turvepölyn vaikutusmekanismeja terveyden kannalta, hiukkasten depositiota keuhkoihin, hiukkasten poistumista hengitysteistä, hiukkasten terveysvaikutuksia sekä ympäristöperäisiä pölyn aiheuttamia sairauksia sekä työperäisiä turvepölyn terveysvaikutuksia. Kirjallisuudesta löytyvät tiedot aikaisemmista turvepölyn ympäristerveydellisistä vaikutuksista olivat vähäisiä.

Aqua Peat 3 -tutkimuksessa kartoitettiin myös turvepölylle mahdollisesti altistuva väestön määrä. Turvetuotantosoiden ympäristössä 2 km säteellä suon keskipisteestä asuu 6 426 henkilöä jakautuen 335 tuotantosuon ympäristöön. Keskimäärin yhden tuotantosuon ympärillä 2 km:n säteellä asuu 19 ihmistä. Arviossa on otettu huomioon vain ympärivuotiset asukkaat. Kesämökkiasutus voi paikoin nostaa huomattavasti teoreettisesti altistuvaa väkimäärää.

Maailman terveysjärjestö (WHO) on laatimassa uusia ilmanlaadun ohjearvoja. Niiden mukaan ulkoilman PM_{2,5} vuorokausikeskiarvon kohoaminen 25 µg/m³ lisää päivittäistä kokonaiskuolleisuutta 15 % ja sairaalaan ottoja 12,5 %. Vastavasti PM₁₀ vuorokausikeskiarvon kohoaminen 50 µg/m³ arvioidaan lisäävän kokonaiskuolleisuutta 15 %, sairaalaanottoja 4 %, yskäoireita 23 % ja astmalääkinnän tarvetta 17 %. Tietoisena WHO:n uusien ohjearvojen valmistelusta Aqua Peat 3 -tutkimuksessa tarkasteltiin tilannetta turvepölyn kannalta, vaikka se poikkeaa sekä kokojakaumaltaan että kemialliselta koostumukseltaan tavanomaisesta kaupunki-ilman hiukkasaineksestä. Ilmatieteen laitoksen Vieremän

Kortesuolla tekemistä mallilaskelmista saatu korkein vuorokausikeskiarvo (lisäys) leijuvalle pölylle (TSP) tuotantoalueen välittömässä läheisyydessä on luokkaa $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Noin 2 km säteellä korkeimmat TSP pitoisuudet (lisäykset) ovat enää $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ luokkaa. Tämä TSP:n lisäys on ilmeisesti lähes kokonaisuudessaan PM_{10} -lisäystä. WHO:n arvion mukaan tämän suuruinen PM_{10} -lisäys aiheuttaisi noin 3 %:n lisän päivittäiseen kuolleisuuteen, sekä samaa suuruusluokkaa olevan vaikutuksen esimerkiksi astmaatikkojen oireiluun ja sairaalassakäynteihin. Turvetyömaat sijaitsevat yleensä hieman kauempana asutuksesta ja tuotantokoneet ovat käytössä vain 40 - 60 päivänä vuodesta. Tällöin pölypäästö- ja leviämisolosuhteet vaihtelevat huomattavasti eri päivien välillä. Näin ollen keskimääräinen päivittäinen laskennallinen kuolleisuuslisä on tuotantoalueen lähiympäristössäkin paljon edellämainittua 3 % pienempi. Koska myös **tuotanto-alueiden lähiympäristöissä** altistuvien asukkaiden määrä on pieni, ei näin pientä **kuolleisuus- tai sairastavuusvaikutusta ole käytännössä sairaustilastoista mahdollista tilastollisesti havaita.**

Kesällä 1998 Kortesuolla jatkettiin mittauksia sykloneilla varustetun imuvaunun pienhiukkaspäästöjen ja hajapäästöjen selvittämiseksi. Mittaukset tekivät Kansanterveyslaitos sekä Kuopion Yliopiston ilmafysiikan ja -kemian laboratorio. Mittaukset kohdistettiin alle 2,5 um:n kokoluokkaa oleviin hiukkasiin ($\text{PM}_{2,5}$). Uuden imuvaunun poistoilman $\text{PM}_{2,5}$ -päästöiksi saatiin 0,08 g/s ja vanhan imuvaunun poistoilman päästöksi 0,30 g/s. Leviämismallin avulla määritettiin imuvaunujen ja käynnön hajapäästöksi 0,05 g/s ja aumauksen hajapäästöksi 0,24 g/s. Onnistuneita mittauksia saatiin vain rajoitetuista sääolosuhteista. Lisää mittauksia tarvittaisiin mm. tuulen nopeuksilla 3 - 10 m/s ja yli 200 m:n etäisyydellä toiminnasta.

Päästöjen leviämistä tarkasteltiin Yhdysvaltain Ympäristöviraston (EPA) hajapäästöpolymallilla (Fugitive Dust Model). Tuulen suunta ja nopeus vaikuttavat huomattavasti $\text{PM}_{2,5}$ -pitoisuuteen toiminnan lähellä. Mikäli hajapäästön määrä ei riipu tuulen nopeudesta, suurin pitoisuus (yli $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$) saadaan pienillä tuulennopeuksilla, kun tuuli on sarkojen suuntainen. Kaukana päästölähteestä (useita satoja metrejä) tuulen merkitys on vähäinen, sillä pitoisuudet ovat kaikilla tuulen nopeuksilla ja suunnilla hyvin pieniä (alle $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Ilmakehän stabiilisuus vaikuttaa päästön hajontaan pysty- ja vaakasuunnassa. Suurimmat pitoisuudet esiintyvät stabiilin ilmakehän vallitessa eli yöllä. Stabiili-

lisuusluokalla on merkitystä myös suon ympäristössä esiintyviin pitoisuuksiin. Kilometrin etäisyydellä ero on suurimmillaan noin 7 ug/m^3 . Koska turvetta nostetaan myös yöllä, tarvittaisiin yöaikaisia mittauksia varmentamaan mallin anatamia tuloksia.

Hajapäästöt muodostivat 70 - 90 % uuden imuvaunun aiheuttamasta PM_{2,5}-pitoisuudesta alle 10 metrin etäisyydellä vaunusta. Yli sadan metrin etäisyydellä hajapäästöjen osuus oli kaikissa olosuhteissa noin 40 %.

Vapo Oy selvitti pölytarkkailuissa käytetyn standardoidun **laskeuman mittausten menetelmän (SFS 3865)** tarkkuutta ja soveltuvuutta turpeen pölylaskeumien arvioimiseen. Lääkintöhallituksen yleiskirjeen 1664 mukaan kokonaislaskeuman enimmäissuosituksena pidettiin $10 \text{ g/m}^2/\text{kk}$. Tämä laskeuma koetaan selvästi liikaavaksi. Ilmansuojelulaki (1982) kumosi voimaan tullessaan yleiskirjeen, joten virallisesti ohjearvo ei ole enää voimassa. Menetelmää on kuitenkin edelleen käytetty, sillä korvaavaa, kenttäkelpoista mittaustapaa ei ole käytettävissä.

Laskeuman määrittäminen em. menetelmällä perustuu yläosastaan avoimien, tunnetun suuruisten astioiden asettamiseen sopiviin maastokohteisiin pölyävän lähteen läheisyyteen. Astioihin eli keräimiin lisätään vettä sekä levä- ja bakteerikasvun ehkäisemiseksi yleensä alkoholipohjaista lisäainetta. Lisäaineen tulee olla sellaista, että se ei vaikuta häiritsevästi näytettä analysoitaessa. Ennalta määrätyn keräysajan (15 tai 30 vrk) jälkeen keräimissä olevaan nesteeseen laskeutuneen pölyn määrä analysoidaan laboratoriossa. Analysoinnissa määritetään keräysnesteeseen liukenematon aines suodattamalla tai sentrifugoimalla ja liukoinen aines haihuttamalla sopiva määrä suodosta. Molemmista voidaan edelleen erottaa epäorgaaninen aines orgaanisesta hehkuttamalla.

Tutkimukset koostuivat kolmesta laboratoriokokeesta ja kahdesta kenttäkokeesta. Lisäksi analysoitiin rinnakkaisnäytteitä useista käynnissä olleista pölytarkkailuista. Tarkasteltavia aiheita olivat leväkasvuston estoon käytettävät kemikaalit ja niiden väkevyys, suodatusvaiheet laboratoriossa sekä liunneen aineen osuus koko pölylaskeumassa. Lisäksi tutkittiin myös keräysliuksessa käytettävän veden laadun vaikutusta.

Leväkasvua ehkäisevistä lisäaineista valikoitui parhaaksi glutaraldehydipohjainen Dilurit CS 46. Se esti leväkasvua paremmin kuin aikaisemmin käytetyt alkoholipohjaiset aineet. Lisäksi etuna on tarvittavan kemikaalimäärän pienuus. Sopiva seossuhde on esimerkiksi 0,025 tilavuus-% 1,5 - 3 litraan vettä. Keräysnesteenä on syytä käyttää tislattua (tai ionivaihdettua) vettä, sillä vesijohtovesi saattaa sisältää siinä määrin epäpuhtauksia, että niillä on vaikutusta analyysituloksiin.

Turvetuotannon pölylaskeuman arviointiin soveltuu lähinnä liukenemattoman laskeuman eli kiintoaineen määrittäminen. Myös sen orgaanista ja epäorgaanista osuutta voidaan arvioida. Liunneen laskeuman arviointi sen sijaan ei ole tarkoituksenmukaista ainakaan nykyisillä menetelmillä, sillä pienet pitoisuudet aiheuttavat epävarmuustekijöitä (ennenkaikkea punnituksissa), jotka voivat vääristää lopputulosta merkittävästi kokonaislaskeumaa arvioitaessa.

Kiintoainetta määritettäessä rinnakkaismääritykset varmentavat laskeuma-arviota, mutta laskeuman ollessa pieni, noin 2 g/m²/kk tai sen alle, rinnakkaismääritykset (eroavat yleensä toisistaan alle 10 %) eivät tämän tutkimuksen perusteella ole välttämättömiä.

Yllä mainituilla tarkennuksilla täydennettynä standardin mukainen laskeumanmääritys soveltuu edelleen varauksin turvetuotannon pölylaskeumien mittaamiseen. Tulosten käyttökelpoisuutta alentavat kuitenkin eräät seikat:

- kiintoaineen määrittäminen ilman lisäanalyysejä (mikroskopointi) ei erottele turvetuotannosta aiheutuvaa laskeumaa muusta laskeumasta
- pitkä keräysaika (15 tai 30 vrk) "tasoittaa" laskeumaa, jolloin lyhytaikaisten päästöjen merkitys aliarvioidaan
- tulokset kuvaavat huonosti vesistöissä tehtyjä havaintoja
- ohjeavot puuttuvat.

Näistä syistä korvaavan mittausmenetelmä kehittäminen olisi suotavaa.

6. Turvetuotannon melupäästöt

Tutkimuksessa selvitettiin turvetuotannon aiheuttamaa ympäristömelua mittaamalla eri kunnostus- ja tuotantomenetelmien melupäästöjä ja arvioimalla laskennallisesti pitkäaikaisia keskiäänitasoja. **Laskennalliset arviot edustivat sääolosuhteita, joissa melun vaimeneminen on vähäistä, toisin sanoen meluisinta mahdollista tilannetta.** Tutkimukset suoritti Jyväskylän Yliopiston Ympäristöntutkimuskeskus.

Melumittauksia tehtiin teollisuuslaitosten melupäästöjen mittaukseen tarkoitettuna ns. laatikkomenetelmän mukaisesti (Nordtest method: NT ACOU 080). Tällöin melua mitataan taajuuskaistoittain melun aiheuttajan ympärille kuvitellun laatikon pinnoilta ja mittauslaatikko sijaitsee lähellä melulähdettä (alle 10 m). Näin ympäristön olosuhteet eivät vaikuta merkittävästi mittaustuloksiin. Mittauksissa mitauspisteiden lukumäärät vaihtelivat välillä 8 - 16 riippuen mitattavan melun symmetrisyydestä. Kääntämisen, jyrinnän ja karheamisen melun oletettiin olevan samanlainen koneiden molemmilla sivustoilla, jolloin mittauksia tehtiin vain toiselta sivulta. Mittauksia tehtiin kuudella turvetuotantoalueella kesällä 1997 ja niitä täydennettiin osin kesällä 1998. Mittaukset tehtiin todellisissa tuotantotilanteissa, jolloin tuloksiin vaikuttivat osaltaan myös erot traktoreiden melutasoissa. Mittaustulokset esitetään taulukossa 1.

Taulukko 1. Eri tuotantovaiheiden aiheuttamia melutasoja koneiden lähellä ja tehotasoja (dBA). Taulukossa on esitetty myös mittausetäisyys ja mittauslaatikon pinta-ala.

Työ	Etäisyys m	Ala m ²	Äänitaso dBA	Tehotaso dBA
Jyrsintä	2 - 5	275	86	110
Kääntäminen	2 - 5	450	78	103
Karheaminen	2 - 5	335	76	100
Jyrsinturpeen haku	5 - 10	734	83	110
Imuvaunu 1 (vanha)	2 - 5	287	85	108
Imuvaunu 2 (uusi)	2 - 5	287	95	118
Palaturpeen nosto	2 - 3	143	94	114
Palaturpeen haku	2 - 5	680	91	118
Kunnostusjyrsintä	2 - 3	162	95	116
Tasausruuvi	2 - 3	215	95	117
Lastaus	5	172	85	107

Useissa tuotantovaiheissa melu oli suurimmaksi osaksi traktoreiden aiheuttamaa melua. Jyrsinturpeen kääntäminen ja karheaminen aiheuttavat melua, joka on verrattavissa pellon muokkausta tekevän traktorin aiheuttamaan meluun. Jyrsinturpeen kuormauksessa melutasot olivat suuremmat useamman traktorin käydessä samanaikaisesti. Näiden tuotantovaiheiden aiheuttamat merkittävät (55 dB) melutasot eivät laskennallisen arvion perusteella ulottuneet tuotantoalueen ulkopuolelle.

Turpeen jyrsinnän, palaturpeen haun ja turpeen noston vanhalla imuvaunulla (I-30) aiheuttamat hetkelliset 55 dB:n melualueet ulottuivat 100 - 200 metrin etäisyydelle. Käytännössä nämä tuotantomenetelmät eivät kuitenkaan aiheuta pitkäaikaisena keskiäänitasona 55 dB:n ylityksiä tuotantokenttien ulkopuolella.

Palaturpeen nosto ja turvekentän kunnostustoimet (kunnostusjyrsintä, kunnostusruuvi) aiheuttivat laskennallisesti 55 dB:n melutasoja 300 - 400 metrin etäisyydelle saakka. Näiden tuotanto- ja kunnostustoimien tekeminen yöaikaan (klo 22 - 07) voi aiheuttaa sen, että ympäristön melutasot nousevat ohjearvon (50 dB) tasolle noin 500 m:n etäisyydelle saakka, mikäli sääolosuhteet ovat melun vaimenemisen kannalta epäedulliset ja maasto on avointa. Vastaavasti toiminnan aiheuttama päiväkainainen keskiäänitaso rajoittuu 55 dB:n tasolle toiminnan kestosta riippuen tuotantokentän läheisyyteen 200 - 300 metrin etäisyydelle.

Turpeen nostaminen uudella imuvunulla (JIK-35) aiheutti selvästi muita tuotantomenetelmiä suurempia melutasoja. Mitatun vaunun melupäästöissä matalien taajuuksien äänenpainetasot olivat poikkeuksellisen korkeita, minkä vuoksi melun vaimeneminen arvioitiin vähäiseksi. Laskennallisesti arvioitiin mitatun vaunun saattavan aiheuttaa melutasolle annettujen ohearvojen ylityksiä turvetuotantoalueen läheisyydessä noin kilometrin säteellä tuotantoalueen reunoista. Tarkentavissa mittauksissa vuonna 1998 suurimmaksi melulähteeksi tässä vaunussa osoittautui voimansiirrossa käytetty suorahampainen kulmavaihteisto. Kyseinen vaihteisto on uusimmassa prototyypissä korvattu hiljaisemmalla mallilla ja sen melutaso onkin pudonnut noin 10 dB. Uudistus tulee vähentämään uuden sarjavalmisteisen imuvaunun ympäristöön aiheuttamaa melua selvästi.

7. Salaojitus turvetuotantoalueiden vesienkäsittelyssä

Salaojituksella pystytään parantamaan suon kuivatusta ja siten myös turvetuotannon toimintaedellytyksiä. Tuotantoalueen kuivatustapa vaikuttaa suon hydrologi-

aan ja sitä kautta myös valumavesien laatuun ja turvetuotannosta aiheutuvaan vesistökuormitukseen. Salaojitettujen alueiden valumien huippuarvot pienenevät avo-ojitukseen verrattuna. Tämä seikka on erityisen tärkeä turvetuotantoalueen kuormituksen hallinnassa.

Aqua Peat 3 -projektissa on selvitetty turvetuotantoalueen salaojitusta vesienkäsittelymenetelmänä. Salaojitetulta turvetuotantoalueelta tulevan valumaveden laatua on seurattu kuivatukseen liittyvien tutkimusten yhteydessä. Selvityksessä on ollut mukana kaksitoista Vapo Oy:n tuotantoaluetta eri puolilta Suomea. Ojitukset ja vesinäytteenotto on tehty vuosina 1988 - 1997. Suot on ojitettu myyrä-, putki- tai hakesalaojin. Selvityksessä on ollut mukana yhteensä lähes 350 ha salaojitettua tuotantoalaa siten, että on myyräsalaojia on ollut yhteensä noin 130 ha:n alalla, putkisalaojia noin 159 ha:n alalla ja hakesalaojia noin 48 ha:n alalla.

Vesinäytteet on otettu kertanäytteinä noin viikon välein pääsääntöisesti kesällä. Näytteenotto-ojat vaihtelevat vuosittain. Koska veden laatu näyttää vaihtelevan voimakkaasti myös saman suon eri ojien välillä, osa vuosien välisestä vaihtelusta selittyy eri näyteojilla. Näytteenoton epäsystemaattisuudesta johtuen tuloksia voidaan pitää vain suuntaa antavina.

Tässä selvityksessä mukana olleilla soilla salaojitus näyttää toimineen hyvin myös vesienkäsittelymenetelmänä. Koska pintavalunnan osuus kokonaisvalunnasta vähäni, pieniä myös kiintoainehuuhtouma ja kokonaisfosforin huuhtoutuminen verrattuna avo-ojitettuihin alueisiin. Useimmilla soilla myös CODMn -huuhtouma jäi alle avo-ojitettujen alueiden keskiarvon.

Aikaisempien tutkimusten perusteella ammoniumtypen huuhtoutuminen on ollut suurempaa salaojitetuilta alueilta kuin avo-ojitetuilta. Tässä selvityksessä myös ammoniumtypen huuhtoutuminen jäi salaojitetuilla alueilla useimmiten pienemmäksi kuin avo-ojitetuilla alueilla, vaikkakin ero avo-ojitettuihin alueisiin ei ollut niin suuri kuin muiden vedenlaatutekijöiden kohdalla. Syvävalunnan kasvu lisää aikaisempien tutkimusten mukaan myös raudan huuhtoutumista. Tässä selvityksessä mukana olleilla tuotantoalueilla raudan huuhtoutumisen oli pienempää kuin yleensä avo-ojitetuilta tuotantoalueilta.

Tämän selvityksen perusteella salaojitus on monilla alueilla käyttökelpoinen ja kuormitusta vähentävä vesienkäsittelymenetelmä.

Tulevaisuuden tutkimustarpeet

Teollisuuden näkemysten kartoitus SIHTI 2 - tutkimusohjelman jatkotutkimusta varten

Torsti Loikkanen, Kari Larjava & Rabbe Thun
VTT Kemiantekniikka

1. Johdanto

Ympäristön kokonaisvaltainen kestävä käyttö Suomessa ja kansainvälisesti on välttämätöntä. Energian tuotanto, käyttö ja sen tehokkuus sekä vaihtoehtoiset tekniikat ovat kestäväen kehityksen kannalta ydinalueita. Tämä näkemys perustuu sekä EU:n että muihin kansainvälisiin linjauksiin (Rion seurantakokous Kiotossa) että kotimaisiin linjauksiin. Energia- ja ympäristötekniikassa tapahtuvien rakenteellisten muutosten ja tekniikan kehittämisen aikajänne on tavallisesti pitkä, usein 15 - 20 vuotta. Tekesin rahoittama pitkäjänteinen tutkimus on kestäväen kehityksen ja hyvinvoinnin sekä ekokilpailukyvyn kannalta merkittävää ja välttämätöntä. Menetelmäkehitystä ja panostusta ongelmien ratkaisemiseksi ja kilpailukykyisten ympäristömyötäisten tuotteiden kehittämiseksi tarvitaan. Tutkimusta tarvitaan myös kansainvälisten sopimusten edellyttämien toimien tueksi sekä ympäristönsuojelun ohjauksen yhtenäistämisen vuoksi. Yritysten laaja osallistuminen jatkotutkimukseen on tärkeitä. Synergiat ja yhteistyömahdollisuudet kotimaisen energia- ja ympäristöalan kehitykseen ja tutkimukseen sekä kansainväliseen kehitykseen ja tutkimukseen tulee huomioida jatkotutkimuksen suunnittelussa.

Tässä selvityksessä kartoitettiin johtoryhmän näkemykset jatkotutkimuksen tarpeista ja painopisteistä. Johtoryhmä tuo ne julkisuuteen ehdotuksinaan jatkon suunnittelua varten. Selvityksessä tarkastellaan jatkotutkimuksen strategiaa, hallintoa ja organisaatiota, tutkimuksen toimintaympäristöä, koordinaatiota alan tutkimukseen sekä tutkimuskohteita (strategiset tutkimukset, teknologian kehittäminen).

2. Lähtöasetelmat

Energia- ja ympäristökysymysten hallinta edellyttää tulevaisuudessa integroitua, kokonaisvaltaista ja systemaattista tarkastelua. Ongelmaratkaisuissa tarvitaan teknologian kehittämisen sekä elinkaarianalyysien ja muun ympäristöhallinnan integroitua tarkastelua. EU:ssa ja kansallisesti tulossa oleva ympäristönsuojelun ohjauksen yhtenäistäminen edellyttää kokonaisvaltaista otetta ja sen mukaisia teknologisia ratkaisuja ja näitä tukevaa tutkimusta. Kilpailukykyiset laitetoimitukset ovat kasvavasti jätehuollon ja muiden ympäristöongelmien kohdalla palvelupaketteja, joissa kilpailukykyinen teknologia ja ympäristöhallinta on integroitu toisiinsa. Kokonaisvaltainen lähestymistapa tukee tutkimuksen fokusoimista ympäristön kannalta olennaisiin teknologioihin.

Energiaa ja ympäristöä koskevat ohjelmat lähtivät liikkeelle ympäristöongelmista (erityisesti happamoitumisesta) ja niihin liittyvän tietopohjan vahvistamisesta. Seuraavassa vaiheessa painopisteasettelu oli määrätietoisempi. Lähtökohtana oli tietopohjan parantaminen, mutta aiempaa fokusoidummin ja tekniikkavetoisemmin. Jatkossa tulee edetä myös tähän suuntaan. Tietopohjaa ympäristövaikutuksista tulee vahvistaa erityisesti pienhiukkasten ja raskasmetallien osalta. Painon asettaminen ympäristövaikutusten, niitä aiheuttavien tekniikoiden sekä päästöjä vähentävien ja eliminoivien ratkaisujen välillä tulee jatkoa suunniteltaessa harkita huolellisesti.

SIHTI 2:ssa paino on ollut energiatekniikan piirissä tuotannossa ja tuotteissa ja siinä on tutkittu ekovientituotteita kuin suodattimia ja pesureita. Tutkimustarpeita on myös muiden tuotteiden ja niiden käytön energiasisällössä ja ympäristövaikutuksissa sekä myös energian käytön ja kulutuksen ympäristövaikutuksissa. Lisäksi elintapojen ja energiankulutuksen merkitys korostuu (mm. Rion sopimuksen jatkotyö). Ympäristötekniikkaan liittyviä tutkimustarpeita on runsaasti myös energiatekniikan ulkopuolella

Ympäristönsuojelun tavoitteista samoin kuin energiatuotannon vaihtoehtoista päätetään poliittisesti. Ympäristöteknologian tutkimuksen tulee kuitenkin olla aikaansa edellä ja entistä ympäristömyötäisempiä mahdollisuuksia on jatkuvasti tutkittava. Teknillisten mahdollisuuksien ja koeteltujen tekniikoiden tulee olla selvillä ennen normien, direktiivien ja lakien asettamista. Parhaat käytettävissä olevat tekniikat (BAT) antavat päästörajoituksille suuntaa.

Tutkimuksen projektirahoituksen tulee olla järkevässä suhteessa hankkeen odotettavissa oleviin tuottoihin. On tutkittava teknillisesti, taloudellista ja ympäristön kannalta tärkeitä sekä myös käyttövolyymitaan ja liiketaloudelliselta merkitykseltään olennaisia kohteita. Rahoitettavien kohteiden painoarvoa on harkittava huolellisesti. Kehittämiskohteiksi tulee valita kärkihankkeita. Hankkeiden tulee pääsääntöisesti olla lähellä markkinoita (yrityshankkeet), mutta myös uusia lupaavia esikaupallisia riskihankkeita voidaan toteuttaa (tutkimushankkeet).

Jatkotutkimuksessa tulee selvittää kansainvälisten sopimusten edellyttämien toimien tekniikkaa ja taloutta. Ympäristöongelmien kansainvälinen luonne korostaa energia- ja ympäristötekniikan siirron merkitystä kehittyneistä maista kehittyviin, mikä on mahdollisuus Suomen ekoviennille. Tutkimusta voidaan toteuttaa nykyistä enemmän kansainvälisenä yhteistyönä. Tutkimusaiheita selvitettyä on perehdyttävä kansainväliseen alan tutkimuksen tilaan tilanne ja harkinnan mukaan osallistuttava kansainvälisiin hankkeisiin.

Energiamarkkinoiden vapautuminen edellyttää ympäristönäkökulmaa laajempien kokonaisuuksien hallintaa. Energia integroituu eri teollisuudenalojen tuotantoketjuun aiempaa voimakkaammin ”perimmäisenä” kysymyksenä.

Ympäristön merkitys kilpailutekijänä korostuu jatkuvasti perinteisen markkajattelun rinnalla. Ekomarkkinoiden vaatimusten kehitysnäkymät on oltava läpäisevästi teknologioiden kehittämisen olennaisena näkökulmana ja hankerahoituksen myöntämisen kriteerinä. Suomalaisia osaamisen vahvuuksia, kuten sähkön ja lämmön yhteistuotanto, tulee tehdä tunnetuksi.

Yritysten omistuspohja kansainvälistyy jatkuvasti. Keskustelujen mukaan kaivataan linjausta (KTM, Tekes) siitä, vaikuttaako yrityksen omistustausta kansallisen julkisen tuen myöntämiseen. Taustalla on ajatus kotimaisen strategisen osaamisen siirtymisestä ulkomaisille kilpailijoille. Keskusteluissa asiasta esitettiin mm. seuraavia näkökohtia. (1) Tietovirrat tapahtuvat vastavuoroisesti. Ulkomailta sijaitsevat suomalaisyritykset hyödyntävät sijaintimaan kansallisia tutkimusvoimavaroja ja osaamista, jota virtaa myös Suomeen. Suomessa sijaitsevat ulkomaiset yritykset menettelevät samoin täällä. Avoimeksi jää, ovatko tietovirrat tai onko niiden oltava tasapainossa. (2) Vaikka tuotanto esimerkiksi konepajateollisuudessa tapahtuu paljolti ulkomailla, mm. tilaajamaassa, strategiset ydintekniikat sekä tutkimus- ja kehitystoiminta tapahtuvat kotimaassa. Voidaan kysyä, on-

ko julkisen tutkimusrahoituksen myöntämiskriteeriksi riittävää se, että t&k on kotimaassa vai pitäisikö tuotannonkin olla kotimaassa. (3) Konsernien eri maissa olevat yksiköt usein kilpailevat keskenäänkin ja konsernit kilpailuttavatkin niitä innovoinnissa. Suomessa olevat kansainväliset yhtiöt ovat menestyneet tässä hyvin ja osaltaan julkinen tuki on tähän myötävaikuttanut ja osaaminen ja hyöty pysyy täällä.

EU:n yhteisessä tutkimuslaitoksessa (Joint Research Centre, JRC) tutkitaan keskeisiä prosessiteollisuuden alueita lukuunottamatta paperi- ja selluteollisuutta. Laajentuneessa EU:ssa paperi ja sellu on merkittävä teollisuudenala. Koska EU:n tutkimuksessa ei ole SIHTI 2:ta vastaavaa ohjelmakokonaisuutta eikä JRC:ssa alan tutkimusta, voitaisiin harkita JRC:n paperi- ja selluteollisuuden tutkimuslaitoksen perustamista Suomeen. Kansallisen EU-jäsenrahoituksen kannalta ehdotuksen tavoitteena on myös voimavarojen ohjaus Suomen taloudelle tärkeälle teollisuudenalalle

EU:lla on eri teollisuudenalojen parhaiden käytettävissä olevien tekniikoiden (BAT) soveltamisen suunnitelma, joka tarkoittaa tulevaisuudessa kehitystä kohti samansuuntaisten kriteerien soveltamista eurooppalaisessa teollisuudessa ympäristövaikutusten osalta (IPPC). Kansallisia BAT-linjauksia valmistellaan yritysten ja muiden tahojen edustajista kootuissa työryhmissä eri toimialoilla. BAT-hankkeesta saattaa nousta tutkimustarpeita jatkossa.

3. Ohjelman hallinto, johtaminen, organisaatio

SIHTI 2:n johtoryhmässä on edustettuna alan teollisuus, KTM, YM ja VTT. Ohjelma eroaa Tekesin muista ohjelmista siten, että yritysten osallistuminen ohjelman johtamiseen ja hankerahoituksen kohdentamiseen on poikkeuksellisen vahva. Tämä on vaikuttanut myönteisesti teollista soveltamista lähellä olevien hankkeiden syntymiseen. Teollisuus on antanut käytännön tietoa ja tarpeita tutkijatahoille ja tutkimus tieteellistä perustaa teollisuuden ratkaisuille. Eri tahoista koostuva johtoryhmä on tärkeä sekä teollisuuden sisäisen että teollisuuden, hallinnon ja tutkimuksen välinen kansallinen foorumi, jossa käsitellään ympäristönsuojelun tavoiteasetteluja ja niiden edellyttämiä teknologisia mahdollisuuksia. Yhteistyö edistää kansallista edunvalvontaa.

Ohjelmalla on oltava yleiset ja osittain melko yksilöidytkin tavoitteet ja projektien hyväksymiskriteerit. Kehyksen puitteissa pyydetään yrityksiä ja tutkimustahoja tekemään projektiehdotuksia, joita johtoryhmä käsittelee ja hyväksyy. Jatkotutkimuksen suunnittelussa voidaan käyttää hyväksi luvussa 4 esitettyä strategisten ja teknologisten tutkimusaiheiden luetteloa. Tekes on ohjelman päärahoittaja, ja ohjelman linjaukset on käsiteltävä Tekesissä ja rahoituspäätökset edellyttävät sen hyväksyntää.

Tutkimusohjelma tulee pitää koossa siten, ettei se hajoa sateenvarjomaiseksi irrallisia aiheita sisältäväksi kokonaisuudeksi. Projektiehdotuksia voidaan tarvittaessa ohjata myös muihin, aiheen kannalta sopivimpiin Tekesin ohjelmiin. Ohjelmapuute tulee olla joustava siten, että projekteja tärkeiksi nousseista ja johtoryhmän relevanteiksi toteamista aiheista ja uusista mahdollisuuksista voidaan rahoittaa, vaikkei niitä ole voitu ennakoida ohjelman suunnitteluvaiheessa. Ohjelmapuutetta ja strategiaa tulee tarkistaa vuosittain.

Johtoryhmän toimintaa kehitetään jatkossa tarpeellisilta osin. Voidaan mm. harvita, onko tarvetta hankerahoituksen päätöksentekovaiheessa jäävätä yritykset, joiden ehdotuksia päätös koskee. Ohjelman yhteenvedoista ja seminaarien järjestämisestä on vastannut VTT, joka on toiminut myös ohjelman yhtenä tutkimustahona. On osoittautunut tarpeelliseksi järjestää ohjelmaseminaareja vuosittain, ja niitä voidaan täydentää myös kansainvälisellä osuudella. Tutkimusraportit julkaistaan korkeatasoisena sarjana ja tulosten ja raporttien nopea ja tasokas julkaiseminen on tärkeätä. Projektien kesto teollisuusprojekteissa on yleensä 2 - 3 vuotta ja tutkimushankkeissa enemmänkin.

Yritysten osallistumismaksu ohjelmaan on tärkeä osa ohjelman kokonaisrahoi-
tusta ja samalla tärkeä väline yritysten sitoutumisen kannalta ohjelmaan. Osallistumismaksut tulee koota suunniteltujen tiedossa olevien tarpeiden ja kohteiden perusteella. Osallistumismaksujen käytön ja päätöksenteon periaatteista tulee keskustella. Tutkimuslaitokset vastaavat taustaministeriöidensä kanssa osallistumisen edellyttämästä omarahoituksesta.

Ohjelmalle tehtyjen projektiehdotusten käsittely on oltava tehokasta. Projektiehdotuksia tulee hyväksyä ohjelmalle asetettujen kriteerien mukaisesti. Ehdotusten käsittelyä ja päätöksentekoa voidaan tehostaa apuvälineillä (kriteerien muistilistat, pisteytys jne).

Ohjelman tutkimushankkeisiin osallistuu erikokoisia yrityksiä, ja osallistumisen tavoitteet voivat poiketa suurten ja pienten välillä. Pkt:n osallistumisessa korostuu yritysideoiden hakeminen ja kehittäminen, suurilla lisäksi tekniikan kehityksen seuranta, johon ohjelma antaa näköalapaikan. Pk-yritysten mahdollisuuksia osallistua jatkotutkimuksessa tulee tehostaa mm. parantamalla niille kohdistettua tiedottamista ohjelmasta. Niiden riittävä edustus tutkimusohjelman johtoryhmässä tuo esille pkt:n tarpeita ja ajattelutapaa. Mukana voi olla sekä innovatiivisia että ”tavanomaisia” pk-yrityksiä. Vuosimaksun tasoa tulee harkita myös pk-yritysten näkökulmasta.

4. Toimintaympäristö ja koordinaatio alan tutkimukseen

4.1 Ympäristökysymysten kansainvälinen yhteistyö ja tutkimus

Jatkotutkimuksen suunnittelun tulee olla koordinoitua kansainvälisen ja kotimaisen energia- ja ympäristöalan kehitysnäkymien ja tavoitteiden sekä tutkimuksen painopisteiden kanssa. Tällaisia ovat erityisesti EU:n 5. ympäristöohjelma ja siihen perustuva ympäristöpolitiikka, EU:n tutkimuksen 5. puiteohjelma, Rion kokous jatkotoimineen, yhteistoimeenpano ja teknologian ennakoitua koskevat tutkimukset. Lisäksi eri maiden tutkimuksen ja osaamisen sisällöllinen vertailu suomalaiseseen on hyödyllistä.

EU:n 5. ympäristöohjelmassa 1993 - 2000 asetettiin kokonaisvaltaiset ympäristötavoitteet, ja ohjelman toteutumisesta julkaistiin arvio 1997. Jatkotutkimuksen suunnitelmassa tulee käyttää hyväksi ympäristöohjelmaa tavoitteineen sekä selvittää sen asettamia tarpeita tekniikan kehittämiseksi. Erityisesti tulee selvittää EU:n suunnitellut ja valmistelussa olevat direktiivit ja muut säädökset. Ainakin polttolaitosten päästädirektiivi on valmistelussa. Polttoainedirektiivi tullaan uusimaan. Raja-arvojen määrittely ja täyttämistä koskevat vaatimukset tulevat yhä täsmällisemmiksi, ja siten päästömittausten luotettavuuden ja harmonisoinnin merkitys korostuu. Myös raskasmetallitutkimuksen ja haihtuvien orgaanisten yhdisteiden merkitys ja tutkimustarve korostuu jatkossa. Ympäristönsuojelun ohjauksen ja lainsäädännön yhtenäistyminen asettaa uusia vaatimuksia tutkimukselle (Direktiivi 96/61/EY 24.9.1996). Nämä kehityslinjat tulee ottaa huomioon sekä on ennakoitava ja toteutettava niitä koskevia tutkimushankkeita.

EU:n tutkimuksen 5. puiteohjelman energia- ja ympäristötutkimuksen painopisteet ovat SIHTI 2:n jatkon suuntaamisen tukena. Siksi ne tulee huolellisesti selvittää jatkotutkimuksen suunnittelussa.

Ilmastomuutos on keskeinen asia, jota Kioton kokous joulukuussa käsittelee. Tavoite on, että vuodeksi 2010 kaikki teollisuusmaat alentavat päästöjään 15 % verrattuna vuoden 1990 tasoon. Pyrkimyksenä on alentaa hiiltä sisältävien energialähteiden osuutta. Merkittävät päästöongelmat (lämmön- ja energiantuotto, liikenne) liittyvät energiakysymyksiin ja myös nykyistä (kivihiili)tekniikkaa on tehostettava.

Yhteistoimeenpano on ympäristönsuojelun suunnittelua ja toteuttamista kansainvälisesti koordinoituna yhteistyönä, toteuttaen toimet eri valtioiden tai alueiden välillä taloudellisesti tehokkaasti. Asialla on merkitystä mm. Itä-Euroopan osalta. Jos yhteistoimeenpano lähtee liikkeelle, se vaikuttaa ekoliiketoiminnan kasvuun merkittävästi. Vaikka kehitysmaat vastustavat sitä, ympäristötekniikka kiinnostaa niitä. Kiina ei tule mukaan, ennen kuin riittävä määrä tekniikkaa on siirretty kehitysmaihin. World Bank on esittänyt yhteistoimeenpanon toteuttamiseksi rahastoaloitteen, joka julkaistaan syksyllä 1998. KTM on perustamassa työryhmää yhteistoimeenpanosta. Myös globaaleja ympäristörahoitusmekanismeja kehitetään ja kansainvälisen päästökaupan mahdollisuuksista keskustellaan. Näillä seikoilla on liittymänsä myös kehitysapuun, jossa Suomella on ekovienti-mahdollisuuksia.

EU:n sekä eri maissa tehdyt teknologioiden kehitystä ennakoivat tutkimukset antavat jatkotutkimuksen suunnittelulle ja suuntaamiselle vihteitä ja johtopäätöksiä. Energia- ja ympäristötekniikan kehitystrendit perustuvat ympäristöongelmien ja vaatimusten arvioituihin kehitysnäkymiin.

4.2 Kansallinen toimintaympäristö ja tutkimus

Ympäristölainsäädännössä tapahtuva kehitys antaa visioita tuleville ratkaisuille. Ohjauksen ja lainsäädännön kokonaisvaltainen yhdentäminen vaikuttaa merkittävästi teknologisiin ratkaisuihin ja nämä vaatimukset tulee ottaa huomioon jatkotutkimuksessa. Muutokset edellyttävät aikaisempaa selvemmin ilma-, vesi- ja jäteongelmat kattavien teknillisten systeemien kokonaisuuksien hallintaa. Osat

yksityiskohtineen on hallittava edelleen, mutta uutena vaatimuksena korostuu ympäristövaikutusten, päästölähteiden ja tekniikoiden kokonaisvaltainen integroitu tarkastelu. Samoin korostuu eri kuormituslähteiden vertailtavuuden merkitys sekä teknillisesti että taloudellisesti haattaessa kattavia ja kustannustehokkaita ilma-, vesi- ja jätekuormitusta vähentäviä kokonaisratkaisuja.

Rikki ja typpi ovat edelleen kotimaisia suojelutoimia edellyttäviä painopisteitä. Esimerkiksi uusissa metsäteollisuuslaitoksissa päinvastaisista odotuksista huolimatta on päästöjen hallinnassa vaikeuksia (esimerkiksi Raumalla metsäteollisuuden SO_x-päästöjen kasvu 7 %:lla vuodesta 1995 vuoteen 1996).

Jatkotutkimuksen suunnittelussa tulee ottaa huomioon ympäristöteknologiaan liittyvät muut kotimaiset tutkimusohjelmat. Meneillään ja suunnitteilla on tällä hetkellä useita ohjelmia, ja koordinaatio on välttämätöntä sekä päällekkäisen tutkimuksen välttämiseksi että yhteishankkeiden luomiseksi. Koordinointi ja siihen pohjautuvat linjakysymykset on välttämätöntä selvitettävä SIHTI 2:n jatkotutkimuksen suunnittelua ja päätöksiä varten. Asiaa varten pidetään tarpeellisena järjestää hyvissä ajoin SIHTI 2:n johtoryhmän ja muita ympäristöohjelmia tuntevien asiantuntijoiden workshop, jonka tavoitteena on selvittää jatkotutkimuksen tarpeita ja eri ohjelmien rajapintoja.

Ympäristöministeriön ympäristöklusteriohjelmalle on varattu 5 Mmk vuonna 1997 ja 10 Mmk vuonna 1998. Ulkomaankauppaliitolla on oma ympäristö- ja energiaklusteriohjelmansa. Tekesin metsäteollisuuden ohjelmassa on myös rajapintoja energia- ja ympäristötekniikkaan (esim. turpeen energiakäytön alueella). Kemianteollisuus ry.:n valiokunnan strategiassa on ympäristöteknologiaan liittyviä näkökohtia, samoin Suomen Akatemian tuoreessa ympäristöterveydenhuollon tutkimusohjelmassa. LINKKI-ohjelman sisältönä ovat energian ja ympäristön sosio-ekonomiset aiheet. Jatkotutkimuksen kannalta on tiedettävä, missä määrin LINKKI sisältää teknillisiä aiheita. Jatkotutkimuksen suunnitteluun vaikuttavat myös Tekesin muut ympäristötekniikkaan liittyvät ohjelmat (ympäristörakentaminen, ympäristögeotekniikka) ja ohjelmakaavailut (keskusteluissa ovat olleet esillä ilmansuojelun ja vesihuollon ohjelmat). SYKE valmistelee jätealan tutkimuksen puiteohjelmaa 1998 - 2002. Parhailaan valmistellaan laajaa kansallista klusteripohjaista teknologian ennakoititutkimusta. Niin energia- kuin eräiden muidenkin teollisuusklustereiden asiantuntijaraporteissa käsitellään myös ympäristökysymyksiä.

Eri näkökulmista samoja aiheita tarkastelevien ohjelmien välillä voisi olla kokemuksia välittävää vuorovaikutusta, yhteisiä seminaareja, suppeampia workshop’peja ja yhteisprojektejakin. Työnjako erityisesti kotimaisten energia- ja ympäristöohjelmien välillä on elintärkeää.

Tutkimusohjelmien lisäksi tulee ottaa huomioon aihepiiriin liittyvät yksittäiset hankkeet. Tällainen on mm. Tekesin rahoittama elinkaarianalyysin state-of-the-art, jossa selvitetään elinkaarianalyysin nykytilaa ja kehittämistarpeita, erityisesti miten hyvin analyysi tukee päätöksentekoa yrityksissä ja hallinnossa.

Yllämainittujen ohjelmien koordinoinnista vastaa suunnitteluvaiheessa erityisesti Tekes, KTM ja YM sekä tutkimusohjelmien johtoryhmät.

5. Tutkimuskohteet

SIHTI 2-vuosiseminaarin paneelikeskustelussa ohjelman johtoryhmä esitti jatkoa varten tutkimustarpeita ja aiheita (luettelo seuraavalla sivulla).

Luettelo toimi selvityksen haastattelurunkona, johon keskusteluissa esitettiin alla olevia kommentteja ja täydennyksiä. Aiheet on jaettu aiempaan tapaan strategisiin ja teknologisiin. Ympäristöasioiden kokonaisvaltaisen ympäristöhallinnan (tekniikat, ympäristöhallinnan menetelmät, ympäristötalous jne.) näkökulmasta jako ei voi olla kategorinen ja sen toimivuudesta samoin kuin muista mahdollisista luokittelutavoista keskusteltiin. Esimerkiksi globaalien, kansallisten, paikallisten ja teknologisten kohteiden omina kohtinaan voi konkretisoida projektien tavoitehakuisuutta ja selkeyttää rahoituksen myöntämistä.

Strategiset tutkimukset

Ympäristökysymysten kansainvälinen yhteistyö
Energiatuotannon vaihtoehdot
Energiamarkkinoiden avautuminen
Ekomarkkinoiden vaatimusten kehitysnäkymät
Valtioiden rajat ylittävän ympäristönsuojelun ohjauksen kehittäminen (kansainvälinen optimointi)
Arvottamisen kehittäminen suojelutoimien hyötyjen vertailun ym. päätöksenteon tueksi
Elinkaarianalyysin ja muiden ympäristöhallintamenetelmien kehittäminen ja soveltaminen
Energia-alan ja eri teollisuusalojen välisen yhteistyön kehittäminen
Suomeen etabloituneiden yritysten erityiskysymykset
Terveystuolto ja ympäristöteknologia

Teknologian kehittäminen

Päästöjen vähentäminen voimaloissa
Haihtuvat orgaaniset yhdisteet
Pienhiukkaset
Savukaasujen puhdistus
Polton kehittäminen muiden alojen ympäristöongelmien ratkaisuna
Biokaasun käyttövaihtoehdot (moottori, poltto)
Poltto/lentotuhkan käyttökohteet ja jalostus
Jätteiden käsittely, konversiotekniikat, hyötykäyttö
Kaupunki-ilman laatu ja sisäilman laatu
Kemiallisten lannoitteiden käyttöominaisuuksien parantaminen

6. Strategiset tutkimukset

Strategisissa hankkeissa tuotetaan taustaselvityksiä ja reunaehdoja sekä kehitetään ympäristöhallinnan ja talouden menetelmiä teknologisia ratkaisuja koskevan päätöksenteon tueksi yrityksissä ja hallinnossa. Tutkimusohjelma toimii näissä asioissa tärkeänä teollisuuden sisäisenä sekä teollisuuden, hallinnon ja tutkimustahojen välisenä tulevaisuussuuntautuneena keskustelufoorumina, jossa käsitellään energiakysymysten ja ympäristönsuojelun tavoiteasetteluja sekä niiden edellyttämiä teknologisia tarpeita ja mahdollisuuksia.

6.1 Valtioiden rajat ylittävän ympäristönsuojelun ohjaus (kansainvälinen optimointi)

Ympäristöongelmat ovat rajat ylittäviä, ja siksi ympäristönsuojelutoimienkin tulee olla kansainvälisiä. Ympäristönsuojelussa kehittyneissä valtioissa varsin merkittävälläkin suojeleinvestoinneilla voidaan kuitenkin päästä vain melko vähäisiin kuormituksen vähenemiin, kun samalla investointivolyyymilla kehittyvissä maissa voidaan päästä merkittäviinkin vähennyksiin. Tästä syystä on tärkeätä selvittää valtioiden rajat ylittävien ympäristönsuojelutoimien kehittämistä eli ns. yhteistoimeenpanoa sekä siihen liittyen suojeleluun käytettävien voimavarojen optimoimista kansainvälisesti yli rajojen. Yhdysvalloissa käytettävän päästökauppaidean soveltamisesta valtioiden välisenä instrumenttina käydään myös kansainvälistä keskustelua. Jatkossa tarvitaan aihepiiriin liittyviä teknillistaloudellista ja menetelmien kehittämiseen liittyvää tutkimusta sekä tapaustutkimuksia (esim. Suomen ja naapurimaiden välisten suojelelutoimien optimoimisesta).

6.2 Arvottaminen, kustannukset ja hyödyt

Ympäristövaikutuksia yhteismitallistava tarkastelu eli arvottaminen (valuation) sekä taloudellisen arvon asettaminen näille vaikutuksille (economic valuation) ovat keskeisiä eri päästölähteiden vertailua ja toimenpiteiden kustannustehokasta priorisointia tukevia aiheita sekä yrityksissä että viranomaistahoilla. Yhtenäistetty ympäristölainsäädäntö korostaa aihepiirin merkitystä eri kuormitusmuotojen välisen vertailun osalta. Taloudellinen tarkastelu liittyy hyöty-kustannusanalyysiin (CBA), ympäristövaikutukset kattavaan kokonaiskustannusten arviointiin (TCA), yritysten ympäristöhallintaan ja ympäristöraportointiin sekä ympäristönsuojelun taloudellisen ohjauksen kehittämiseen. Ympäristökustannusten ja ympäristövaikutusten kustannustietouden merkitystä korostavat sekä EU:n 5. ympäristöohjelma että Rion sopimus, ja näillä aloilla tutkimuksen on suotavaa olla aikaansa edellä.

Taloudellisessa ympäristötutkimuksessa paino jatkossa tulee asettaa metodiikkaan, jolla selvitetään haittoja vähentävien teknisten ratkaisujen hyötyjä ja kustannuksia. Alan tutkimusta on tehty mm. Oulun yliopistossa, Helsingin kauppa-
korkeakoulussa, Energy-Ekono Oy:ssä, Elinkeinoelämän tutkimuslaitoksessa ja VTT:ssä. Ympäristövaikutusten aiheuttamia kustannuksia yhteiskunnalle tulisi

myös selvittää. Taloudellinen ympäristötutkimus on fokusoitava olennaisiin asioihin. Yksi tällainen on yhteisesti hyväksyttävät terveysvaikutusten taloudelliset kriteerit.

Markkinavetoisille taloudellisen ohjauksen muodoille annetaan EU:n 5. ympäristöohjelman mukaan tulevaisuudessa kasvava paino myös jäsenmaissa. Tämä ja myös yhdyntyvä ympäristöasioiden hoito asettaa taloudellisen ja muun ohjauksen tutkimukselle uusia vaatimuksia.

6.3 Elinkaarianalyysit

Elinkaarianalyysi on osaltaan SIHTI 2:nkin myötävaikutuksella lähtenyt Suomessa verrattain hyvin liikkeelle. Yritykset käyttävät elinkaarianalyysia kasvavasti ympäristöhallintansa tukena. Jatkotutkimuksessa voidaan tukea tähän aihepiiriin liittyviä metodologisia kehittämishankkeita sopivalla laajuudella. Elinkaarianalyysin tilaa ja kehittämistarvetta erityisesti yritysten ja hallinnon ympäristönsuojelua koskevan päätöksenteon tarpeiden näkökulmasta tarkastellaan loppukesästä 1997 alkavassa Tekesin elinkaarianalyysin state-of-the-art-hankkeessa.

6.4 Ympäristöhallinnan muut menetelmät

Yritysten kotimaiset ja ulkomaiset asiakkaat, osakkaat, tilintarkastajat ja sidosryhmät kiinnittävät jatkossa kasvavaa huomiota yritysten ympäristövastuuseen ja ympäristöhallintaan. Yritykset tarvitsevat vastaisuudessa sofistikoitua ympäristöraportointia ja tilinpitoa, joka kattaa tietoja yritysten ekotaseista ja niihin liittyvistä kustannuksista. Raportointi on yhä merkittävämpi osa myös ympäristömyötäistä vientitoimintaa. Jatkotutkimuksessa voidaan luoda tälle edellytyksiä ja jouduttaa kotimaassa sijaitsevien yritysten tähän liittyvää kehittämistoimintaa. Aihepiirejä ovat ympäristöhallinta, ympäristöraportointi, yrityksen ekotase ja ekotehokkuus, ympäristöriskien hallinta sekä ympäristövaikutuksiin liittyvä kustannustietous. Jatkotutkimuksessa voidaan toteuttaa ympäristöhallinnan metodologisia hankkeita.

6.5 Energia-alan ja eri teollisuusalojen välinen yhteistyö

Yritykset ovat koti- ja ulkomaisten osakkaiden, asiakkaiden ja sidosryhmien näkökulmasta ympäristövastuussa energian valintojen, käytön ja lähteiden osalta. Energiaratkaisut ja ympäristönsuojelun vaatimuksia koskevat ratkaisut ovat poliittisia päätöksiä, joilla on kauaskantoisia vaikutuksia teollisuuden tulevaisuuden suunnitelmiin. Investoinnit tehdään pitkällä aikahorisontilla ja siksi teknillisistä vaihtoehdoista ja mahdollisuuksista tulisi olla tietoa jo hyvissä ajoin. Tällaisia energiateollisuuden ja muun teollisuuden välisiä kysymyksiä ja teknillisiä vaihtoehtoja ennakoivia selvityksiä tarvitaan.

6.6 Energian ja ympäristön institutionaalisia näkökohtia

Eri intressitahojen yhteistyö ja siihen liittyvät institutionaaliset kysymykset korostuvat energiakysymysten ja ympäristöhallinnan kohdalla jatkossa kasvavasti. Yhteistyön tarve korostuu mm. teknologian käyttäjien, tuottajien ja kehittäjien välillä sekä tuotteiden arvoketjussa mukana olevien kesken sekä horisontaalisesti että vertikaalisesti. Päätöksenteon menettelytavat, menetelmät ja prosessit, eri intressitahojen vaikuttamisen muodot ja mahdollisuudet ovat tärkeitä ympäristöä koskevien vaihtoehtojen pohdinnassa ja konsensuksen löytämisessä. Elintavat ja energiankulutus ovat tärkeitä aiheita, joissa jakelulaitosten tekniikoiden tuntemusta ja tietoja kuluttajien käyttäytymisestä voidaan käyttää hyväksi. Tutkimuskohteita voivat olla mm. energian säästö ja neuvonta. Suuren yleisön mielenkiinnolla, esimerkiksi onko sen paino enemmän laitevalmistajissa kuin laitekäyttäjissä, on vaikutuksensa tutkimukseen.

7. Teknologian kehittäminen

Energia- ja ympäristöongelmien ratkaiseminen edellyttää jatkossa kasvavasti useiden tekniikan alojen asiantuntemusta. Esimerkiksi polttokattiloiden nykyiset seinämateriaalit eivät kestä, ja materiaaleja ja ratkaisuja selvittämään tarvitaan sekä poltto-, materiaali- että ympäristötekniikan asiantuntemuksen yhdistämistä.

Energia- ja ympäristökysymysten hallinta edellyttää systemaattista ja kokonaisvaltaista tarkastelua, joka tukee tutkimuksen fokuoimista ympäristön kannalta

olennaisiin teknologioihin. Energia- ja ympäristökysymysten kokonaisuutta voidaan tarkastella kierrätysjärjestelmänä tms. kokonaisvaltaisena systeeminä. Polttokattilalaitos yms. teknologiat ovat tämän integroidun systeemin osaprosesseja. Kokonaisvaltaisen kehikon tarvetta ympäristöteknologian tarkastelulle korostaa myös yhdyntävän ympäristönsuojelun ohjauksen ja sen edellyttämien teknillisten ratkaisujen hallinta.

Ympäristöasioiden hallinnassa kysyntä kohdistuu jatkossa kasvavasti kokonaisvaltaisiin luonteeltaan strategisiin Master Plan -tyyppisiin teknologioiden kokonaistoimituksiin, jotka kattavat esimerkiksi jätehuoltoketjun ja kierrätysjärjestelmän kokonaisvaltaisen ratkaisun. Suunnitelmien tulee kattaa ympäristönsuojelun eri alueiden teknisiä ratkaisuja, ympäristöhallintaa, koulutusta ja muuta kotimaista tietotaitoa. Tällaisten kokonaistoimitusten merkitys korostuu mm. Kaakois-Aasian maissa ja Etelä-Amerikan markkinoilla ja Itä-Euroopassakin.

7.1 Päästöjen kokonaisvaltainen vähentäminen voimaloissa

Päästöjen vähentäminen voimaloissa on laitevalmistajien merkittävä kilpailukeino nykyisin ja ala on elinkaarensa harjalla. Alan tutkimuksellinen painoarvo on kuitenkin harkittava tarkasti. Kehityksessä on päästy pitkälle, mutta jos jatkotutkimuksella voidaan saada vain marginaalisia lisäetuja, onko valtion tutkimustuki tarpeellista.

7.2 Savukaasujen puhdistus

Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden merkittävä vähentäminen on yhä hankalampaa, ja alue on jatkossa edelleen vakava haaste. Taustalla on mm. se, että puunjalostuksessa on keskitytty kuituihin liukeneviin haittoihin, muttei haihtuviin. Suomessa asiasta on keskusteltu puunjalostusteollisuudessa (mm. hakekenttä synnyttää ongelmia suopasaannon osalta). Kiinteiden lähteiden haihtuville orgaanisille yhdisteille valmistellaan parhaillaan EU:ssa teollisuudirektiiviä.

Kotimaisella teollisuudella savukaasujen puhdistuksessa kansainvälistä eturivin osaamista, ja SIHTI 2:lla on ollut osaltaan merkittävä yrityshankkeita ja ekovientiiä edistävä vaikutus. Kotimaiset SO₂- ja NO_x-päästöraajat tulevat tiukkenemaan. Samoin pienhiukkasia koskevat ongelmat edellyttävät tulevaisuudessa

merkittäviä ratkaisuja. Siten pesuritekniikan kehittäminen pysyy ajankohtaisena kehittämiskohteena. Tilausta on nähtävissä jatkossa integroiduille pesuritekniikoille (esim. dieselmoottoriin kytketty pesuri). Samoin katalyyttitekniikka on vahvassa kehitysvaiheessa. Savukaasujen puhdistus tulee olemaan jatkotutkimuksessa panostusalue.

Pienhiukkaset ovat tärkeä alue sekä perustietojen tuottamisen osalta että tulevaisuudessa tulossa olevien rajoitusten ja niiden tarvitseman tekniikan takia. Vaikutustutkimusten ohella teknillisenä tutkimuskohteena on parhaiden suodatinvaihtoehtojen (sähkö, tekstiili) selvittäminen diesellaitoksille.

Rikkidioksidipäästöt on relevantti tutkimuskohde edelleen SIHTI 2:n jatkovaiheessa. Rikkidioksidin päästörajoitukset tiukkenevat myös kehitysmaissa (mm. Maailman Pankki toimii tähän suuntaan), millä on vaikutuksensa mm. dieselvoimalatekniikkaan. Rikinpoistolaitoksia lisätään, jolloin tuhkaa syntyy yhä enemmän ja jäteongelma kasvaa.

Kasvihuonepäästöt liittyvät useisiin mainittuihin kohtiin ja ovat edelleen relevantti tutkimusalue.

Raskasmetallien merkitys ympäristöriskinä on kasvamassa kotimaassa ja myös EU:ssa laajemmin, ja aihepiiri edellyttää tutkimuspanostusta SIHTI 2:n jatkovaiheessa.

7.3 Sekapoltto

Polton kehittäminen on edelleen yksi tärkeä vaihtoehto jätehuollon kehittämisessä ja eri alojen ympäristöongelmien ratkaisuna. Tähän liittyen käytetyt autonrenkaat ym. jättemateriaalit, niiden polttamisen päästöjen sekä polttoaineiden käsittelyjärjestelmät edellyttävät tutkimusta. Jätehuollon näkökulmasta jätteen muuntaminen energiaksi on monessa tapauksessa ainoa realistinen vaihtoehto Suomessa ja myös muissa maissa, mikä tarjoaa ekovientimahdollisuuksiakin.

Sekapolton osuus kasvaa tulevaisuudessa ja synnyttää uudentyyppisiä jätteitä, joiden hyötykäyttöpotentiaalia ei tunneta riittävästi. Samoin hallittavien päästökomponenttien määrä kasvaa. Sekapoltto edellyttää polton hallinnan ja siihen liittyvän mittaustekniikan jatkuvaa kehittämistä.

7.4 Energiatuotannon vaihtoehdot ja kotimaiset polttoaineet

Suuret laitevalmistajat eivät todennäköisesti jatkossakaan näe riittävää kaupallista potentiaalia ratkaisujen kehittämiseksi globaalisesti eksoottisille polttoaineille. Toisaalta niille, jotka kehittävät näitä omia tarpeitaan varten, avautuu ekovientinäkymiä. Siten energiatuotannon uusia teknologiavaihtoehtoja tulee tutkia valikoiden tarkoituksenmukaisessa laajuudessa. Tarvitaan myös menetelmiä ja kriteerejä energiatuotannon erilaisten vaihtoehtojen vertailemiseksi.

Pienimuotoisen tuotannon kehittäminen on yksi tärkeä tutkimusalue.

Kansallinen energiatuotanto on tuontipolttoaineiden varassa, mutta jatkossa tarvitaan myös tärkeä kotimaisten energiamuotojen tutkimusta. Turpeen, puun sekä veden ympäristövaikutusten tutkimukselle tarvitaan rahoituslähteitä. Turpeen nostamisen ja käytön tekniikasta pääosa on kotimaista kehitystyötä ja SIHTI 2:n hankkeet ja samoin turpeeseen liittyvät vesiprojektit ovat olleet tärkeitä. Myös puu ja puujäte kotimaisena energialähteenä on jatkossa tärkeä tutkimuskohde, samoin veden käyttö energiamuotona.

Biokaasun käyttötekniikkaa on jo olemassa. Aihepiirin tutkimuspanostusten on kuitenkin oltava oikeassa suhteessa sekä biokaasun käyttövolyymiin että tutkimuspanostuksista odotettaviin tuottoihin lyhyellä ja pitkällä ajanjaksolla.

7.5 Energiatuotannon sivutuotteiden hyötykäyttöselvitykset

Tuhka- ja kipsimäärät kasvavat edelleen ja päästörajoitusten tiukkeneminen saattaa eräissä tapauksissa johtaa jätteiden laadun heikkenemiseen nykyisestäään (esim. low-NO_x). Jätelaki ja kaatopaikkamääräykset lisäävät jätehuollon suhteellista merkitystä energiantuotannossa.

Energiantuotannon sivutuotteiden hoitamisessa korostuu edelleen niiden luonnonmateriaaleja korvaava rooli mihin tulee hakea ratkaisuja ohjelmaan osallistuvien tahojen yhteisin voimin.

7.6 Prosessien säätötekniikka, ohjaus, mittaus

Päästömittausten ja mittalaitteiden käytettävyyden ja luotettavuuden parantaminen on tärkeä kehittämiskohde. Mittalaittejärjestelmät on integroitava ohjausjärjestelmään ja kehitettävä ennakoivaa ohjaustekniikkaa. Säätöjärjestelmiä ja päästömittausta tulee kehittää reagoimaan nopeasti viiveiden ja päästövaihtelujen välttämiseksi. Samoin on kehitettävä polttoaineen sisäänmenovaiheen ohjausta ennakoivaksi ja itseoppivaksi siten, että se reagoi sisäänmenevän polttoaineen mukaan. Mm. sumean logiikan kehittäminen tarjoaa ratkaisuvaihtoehtoja ja ilmeisiä vientimahdollisuuksiakin. Monipoltossa polttoaineen rakenteen ohjaus kaipaa myös systematiikkaa ja samoin varajärjestelmiä on kehitettävä ennakoivasti reagoivaan suuntaan.

Päästömittauksen luotettavuuden kehittäminen on tärkeä aihe myös EU:n polttoainedirektiivin uusimisen sekä raja-arvojen ja mittauksen harmonisoinnin takia. Jatkuvatoimiset mittalaitteet yleistyvät, jolloin laadunvarmistuksen merkitys tulee korostumaan entisestään.

8. SIHTI 2:n johtoryhmän ehdotus energia- ja ympäristötekniikan tutkimusohjelmaksi - yhteenveto

8.1 Tausta

Energian tuotanto, käyttö ja sen tehokkuus sekä vaihtoehtoiset tekniikat ovat kestävä kehityksen kannalta ydinalueita. Eri toimialojen energiainvestoinnit tehdään pitkälle aikavälille ja niiden teknilliset mahdollisuudet tulee tuntea hyvissä ajoin. Energia-alan ja ympäristötekniikan rakenteellisten muutosten ja tekniikan kehittämisen aikajänne on pitkä, usein 15 - 20 vuotta. Energia- ja ympäristökysymysten hallinta teollisuudessa edellyttää systemaattista kokonaisvaltaista tarkastelua, joka tukee tutkimuksen kohdentamista olennaisiin teknologioihin. Ympäristö-kysymysten globalisoituminen ja energiamarkkinoiden avautuminen tuo uusia tutkimuksellisia haasteita kustannustehokkaiden ympäristönsuojeluratkaisujen löytämiseksi.

8.2 Energia- ja ympäristötekniikan tutkimusohjelma 1998 - 2002

SIHTI 2 -tutkimusohjelmasta saatujen kokemusten ja johtoryhmän haastattelukierroksen perusteella (liitemuistio) energia- ja ympäristöteknologialle tarvitaan myös jatkossa tutkimusohjelma, joka vastaa ylläoleviin haasteisiin. Ympäristöklusterin tutkimusohjelma ja Suomen Akatemian terveydenhuollon tutkimusohjelma ovat aihepiiriltään laajoja, mutta kattavat vain osan em. tutkimustarpeista. Jotta energia- ja ympäristötekniikan tutkimuksen tarpeet tulisivat riittävästi katetuiksi, SIHTI 2:n johtoryhmä ehdottaa Tekesin rahoittamaa ohjelmaa, joka keskittyy yritysten energia- ja ympäristötekniikan sekä ympäristöhallinnan välineiden ja menetelmien kehittämiseen ja soveltamiseen.

Tutkimusohjelma koostuisi energia- ja ympäristötekniikan hankkeista sekä yritysten ympäristöhallinnan menetelmien ja välineiden kehittämistä ja soveltamista koskevista hankkeista. Kantava ajatus olisi, että teknologia, ympäristö ja talous olisi otettu ohjelmassa kokonaisvaltaisesti huomioon. Tutkimusohjelman tulisi kattaa kaikki Suomessa käytettävät energiamuodot ja niiden vaikutukset. Ohjelman painopistealueiksi ehdotetaan seuraavia:

8.3 Teollisuuden ympäristökustannukset ja -hallinta

Yritysten osakkaat, asiakkaat, rahoittajat ja muut sidosryhmät kiinnittävät kasvavaa huomiota ympäristöhallintaan ja ympäristöjohtamiseen, ja ympäristöasiat integroituvat yhä syvemmin talouspäätöksiin. Yritysten on kehitettävä ympäristölaskentatointia, -raportointia ja -tilinpitoa, jotka antavat tietoja ekotaseista ja niiden kustannuksista. Yritysten ja hallinnon tarpeisiin tulee kehittää ympäristöhaittoja vähentävien teknisten ratkaisujen hyötyjen ja kustannusten arvioimismenetelmiä. Taloudellista ja muuta arvottamista tarvitaan päästöjen vaikutusten keskinäiseen vertailuun ja suojeletoimien kustannustehokkaan priorisoimisen tueksi. Ympäristökysymysten laaja-alaisuus, yhtenäistyvä ympäristölainsäädäntö ja ympäristöasioiden taloudellinen merkitys ja ohjaus edellyttävät riittävän syvällistä energian käyttömuotoihin ja niiden vaikutuksiin paneutumista.

8.4 Prosessien säätö- ja päästömittaustekniikka

Prosessien ohjauksen merkitys korostuu päästöjen ja muiden haittojen vähentämisessä kustannustehokkaana ratkaisuna. Se edellyttää luotettavaa reaaliaikaista mittaustekniikkaa ja sen kytkentää prosessien säätöön. Päästömittauksen luotettavuuden kehittäminen on tärkeä aihe myös EU:n polttoaine- ja päästädirektiivien uusimisen sekä raja-arvojen ja mittauksen harmonisoinnin takia (myös BAT). Jatkovatimet mittalaitteet yleistyvät, jolloin laadunvarmistuksen merkitys tulee korostumaan entisestään.

8.5 Ympäristökuormituksen vähentäminen

SIHTI 2 -ohjelmassa on tuotettu kansainvälisesti johtavaa osaamista pienhiukkasta ja tutkimuksen tuloksia on hyödynnetty kaupallisissa sovelluksissa (sähkösuodattimet, pesurit, mittalaitteet). Jatkossa tulee kiinnittää erityistä huomiota hiukkasten koostumukseen (raskasmetallit). Kansainväliset rajoitustoimet edellyttävät energiantuotannon vaikutusten tuntemusta ja siihen liittyvän tutkimuksen vahvistamista päästöjen velvoitteiden hallitsemiseksi.

8.6 Kestävän kehityksen mukaiset laitoskonseptit

Kokonaisvaltainen uusien ympäristömyötäisten energiatuotannon ja teollisuuslaitoskonseptien kehittäminen korostuu vastedes. Esimerkkejä näistä ovat tulevaisuuden kaupunkivoimala, vähäpäästöinen sellutehdas, pienimuotoinen yhdistetty lämmön ja voimantuotanto sekä yhdyskuntien integroidut jätehuoltoratkaisut. Edellä mainittujen kokonaisratkaisujen kehittäminen tukee "Master Plan" -tyyppisiä teknologian vientihankkeita.

8.7 Sivutuotteiden hyötykäyttö

Ilmapäästöjen tehostuva puhdistus tuottaa kasvavia määriä tuhkaa, kipsiä ja muita mahdollisia sivutuotteita riippuen valitusta puhdistustekniikasta. Tämä edellyttää uusien innovatiivisten hyötykäyttökohteiden selvittämistä. Uusien polttoaineiden ja sekapolton myötä sivutuotteiden ominaisuudet on selvitettävä siten, että hyötykäytön edellytykset tunnetaan.

SIHTI 2, Energia- ja ympäristötekniologia

Julkaisut 1997 - 1998

Koordinaatio

Alakangas, E. & Thun, R. (toim.). 1997. SIHTI 2, Energia- ja ympäristötekniologia. Tutkimusohjelman katsaus 1995 – 1996. (Programme Review 1995 – 1996). Espoo: VTT Kemiantekniikka, 50 s.

Karlsson, M. & Thun, R. 1997. (editors). Proceedings of the Invitational Expert Seminar “Challenges and Approaches to Incorporating the Environment into Business Decisions”, Opio, France, June 3-5, 1996. Lund.: International Institute for Industrial Environmental Economics & VTT Non-Waste Technology. IIIIEE Communications 97:3, 224 s. + liitt.

Korhonen, M. & Thun, R. (toim.) 1997. SIHTI 2, Energia- ja ympäristötekniologia. Tutkimusohjelman vuosikirja 1996. 346 s. + liitt. 5 s. Espoo: VTT Kemiantekniikka (VTT Symposium 170).

Korhonen, M. & Thun, R. (toim.) 1998. SIHTI 2, Energia- ja ympäristötekniologia. Tutkimusohjelman vuosikirja 1997 - 1998. Espoo: VTT Kemiantekniikka (painossa).

Larjava, K. & Thun, R. 1997. SIHTI 2, Energy- and environmental technology, intermediate report, 1993 - 1995. Energy Technology Programmes 1993 – 1998. Technology Programme Report 4/97, s. 124 – 141. Helsinki: Tekes. ISBN 951-53-0756-2.

Loikkanen, T. 1997. Teollisuuden näkemysten kartoitus SIHTI 2-tutkimusohjelman jatkotutkimusta varten. (Survey of industry’s future research needs). Projektiraportti. Espoo: VTT Kemiantekniikka. 11 s.

Thun, R., Backman, M. & Tulenheimo, V. (toim.). 1998. Proceedings of the Invitational Expert Seminar “Total Cost Assessment – Recent Developments

and Industrial Applications”, Nagu, Finland, 15 - 17 June 1997. Lund: International Institute of Industrial Environmental Economics & VTT Chemical Technology. IIIIEE Communications 98:xx (painossa).

Skillius, Å. & Wennberg, U. (toim.). 1998. Proceedings of the Invitational Expert Seminar ”Continuity, Credibility and Comparability – Key Challenges for Corporate Environmental Performance Measurement and Communication”, Eze, France, 13 - 16 June 1998. Lund: International Institute of Industrial Environmental Economics & VTT Chemical Technology. IIIIEE Communications 98:xx (painossa).

Thun, R.& Korhonen, M. (toim). 1999. Proceedings of the Invitational Expert Workshop “Challenges and Approaches to Closed Water Cycles – Recent Developments and Applications in the Process Industry”, Helsinki, 26-28 May 1997. Helsinki: VTT Chemical Technology & VTT Energy. VTT Symposium Series XX (julkaistaan).

Strategiaselvitykset

Tieteelliset julkaisut

Helminen, R.-R. 1998. Eco-efficiency in the Finnish and Swedish pulp and paper industry. Espoo. The Finnish Academy of Technology. 184 s (Acta Polytechnica Scandinavica. Mathematics, Computing and Management in Engineering Series No 90)

Lehtilä, A., Savolainen, I. & Tuhkanen, S. 1997. Indicators of CO₂ emissions and energy efficiency; Comparison of Finland with other sources. Espoo: VTT Energy. 80 s. + liitt. (VTT Publications 328).

Lehtilä, A. & Tuhkanen, S. 1998. Cost-effective measures for the greenhouse gas abatement: The case of Finland. Espoo: Technical Research Centre of Finland. (VTT Publications) (painossa).

Pipatti, R. 1998. Emission estimates for some acidifying and greenhouse gases and options for their control in Finland. Thesis. Espoo: VTT Energy. (VTT Publications 340).

Pipatti, R. & Wihersaari, M. 1998. Cost-effectiveness of alternative strategies in mitigating the greenhouse impact of waste management in three communities of different size. *Mitigation and Adaptation Strategies of Global Change*, Vol 2, s. 337 - 358.

Tuhkanen, S., Lehtilä, A. & Savolainen, I. 1998. The role of CH₄ and N₂O emission reductions in the cost-effective control of the greenhouse gas emissions from Finland. In: *Mitigation and Adaptation Strategies of Global Change*. (painossa)

Tähtinen, M., Lehtilä, A., Pipatti, R., Wistbacka, M. & Savolainen, I. 1997. Economic reduction of acidifying deposition in Finland by decreasing emissions in Finland, Estonia and Russia. *Elsevier Science: The Science of the Total Environment*, 204(1997), pp 177 - 192.

Seminaariesitelmät

Hongisto, M. 1997. Assessment of external costs of power production – a commensurable approach? Paper presented at the invitational expert seminar: “Total Cost Assessment – Recent Developments and Industrial Applications”, Nagu, Finland, 15 - 17 June 1997. 18 s.

Lehtilä, A., Savolainen, I. & Tuhkanen, S. 1998. Cost-effective reduction of CO₂, CH₄ and N₂O emissions in Finland. In: *Proceedings of the 4th Int. Conf. On Greenhouse Gas Control Technologies*, Interlaken, Switzerland, 30 August – 2 September 1998 (painossa).

Otterström, T. 1997. Externalities assessment – From theory to practice; Case: Road traffic emissions. Paper presented at the invitational expert seminar: *Total Cost Assessment – Recent Developments and Industrial Applications*, Nagu, Finland; 15 - 17 June 1997. 10 s.

Pingoud, K. 1997. Assessment of environmental costs in EU's ExternE Project. Paper presented at the invitational expert seminar “*Total Cost Assessment – Recent Developments and Industrial Applications*”. Nagu, Finland, 15 - 17 June 1997.

Muut julkaisut ja raportit

Gynther, L., Otterström, T., Laurikka, H. & Vesa, P. 1998. Ympäristökustannusten laskentamenetelmät. Helsinki: Ympäristöministeriö. Suomen ympäristö. Ympäristöpolitiikka 205.

Heiskanen, E., Heininen, M., Heurlin, E. af, Lovio, R., Pänkäläinen, M. & Tulenheimo, V. 1997. Energiayhtiöiden ympäristölaskenta ja –raportointi. Espoo: VTT Kemiantekniikka. 148 s. (VTT Tiedotteita 1857). ISBN 951-38-5148-6.

Heininen, M. 1997. Climate change in the environmental communication of Finnish Energy Companies. Julkaisussa: Kivisaari, S. & Lovio, R. (toim.). Bright ideas? Environmental management in Finnish perspectives. Helsinki: Helsinki School of Economics and Business Administration. 244 s. (Publication B-164).

Hongisto, M., Heikkinen, A., Soimakallio, H. & Järvinen, P. 1998. Energiatuotantovaihtoehtojen ulkoiset ympäristökustannukset päätöksenteon apuneuvona. Tutkimusprojektin loppuraportti. Vantaa. Imatran Voima Oy. 331 s. + liitt. (Fingergyn tutkimusraportti nro 4.)

Härkönen, J. & Karppinen, A. 1997. Halukkuus maksaa paremmasta ilmanlaadusta. Tutkimusraportti. Helsinki: Ilmatieteen Laitos. 29 s.

Härkönen, J. & Karppinen, A. 1997. Hanasaari B- voimalan rikinpoistoyksikön vaikutus pääkaupunkiseudun ilmanlaatuun. Ilmatieteen laitos. Tutkimusraportti 3 s.

Leino, P., Kosunen, P. & Rauhamäki, J. 1997. Energiaverojen vaikutus polttoainevalintoihin ja päästöihin. Espoo: VTT Kemiantekniikka. 94 s. + liitt. 1 s. (VTT Tiedotteita 1838).

Mroueh, U-M. & Loikkanen, T. 1998. Tulevaisuuden kaupunkivoimala. Espoo: VTT Kemiantekniikka. 94 s. (VTT Tiedotteita 1907.)

Otterström, T., Günther, L. & Vesa, P. 1998. Halukkuus maksaa puhtaammasta ilmanlaadusta. Espoo: Energia-Ekono. Tutkimusprojektin loppuraportti. 80 s. + liitt. (Raportti 60P00674-Q070-032.).

Rissanen, H. ym. 1997. Polttoaineketjujen paikalliset ympäristövaikutukset. Espoo. Energia-Ekono. Projektiraportti.

Opinnäytteet

Pipatti, R. 1998. Emission estimates for some acidifying and greenhouse gases and options for their control in Finland. Thesis. Espoo: VTT Energy. (VTT Publications 340).

Tuhkanen, S. 1998. Suomen kasvihuonekaasupäästöjen taloudellinen rajoittaminen – CO₂:n, CH₄:n ja N₂O:n mallipohjainen tarkastelu. Diplomityö. Espoo: Teknillinen Korkeakoulu. Teknillisen fysiikan ja matematiikan osasto.

Toimialaselvitykset – metsäteollisuus

Seminaariesitelmät

Fagnäs, L. 1999. Chemical characterization of evaporation residues and condensates in closed water systems. Proceedings of the workshop “Challenges and Approaches to Closed Water Cycles – Recent developments and applications in the process industry”, 26-28 May 1997, Helsinki. 8 p. (VTT Symposium xx, julkaistaan).

Muut julkaisut ja raportit

Fagnäs, L. & al. 1997. Jätevesien haihdutuslauhteiden ja –konsentraattien karakterisointi ja jatkokäsittely. Projektin loppuraportti. Espoo: VTT Energia.

Isännäinen, S. ym. 1998. Metsäteollisuuden kiinteiden jätteiden prosessointi lannoitteiksi. Tutkimusprojektin vuosiraportti. Jyväskylä: VTT Energy. 39 s. + liitt.

Opinnäytteet

Helminen, R.-R.. 1998. Eco-efficiency in the Finnish and Swedish Pulp and Paper Industry. Thesis. Espoo: The Finnish Academy of Technology. 183 s. (Acta Polytechnica Scandinavica – Mathematics, Computing and Management in Engineering Series Nr 90)

Keinänen, P. 1996. Teollisuuden jätevesien puhdistus haihduksella. Potentiaalikartoitus. Diplomityö. Espoo: Teknillinen korkeakoulu. 77 s. + 6 liitettä.

Snellman, A. 1998. Saostuminen jäte- ja prosessivesien haihduksessa. Diplomityö. Espoo: Teknillinen korkeakoulu, Metsätuotteiden teknologia. 70 s. + liitt.

Savukaasupäästöt ja niiden puhdistaminen

Tieteelliset julkaisut

Konttinen, J.; Zevenhoven, C.A.P. & Hupa, M. 1997. Hot gas desulfurization with Zinc Titanate sorbents in a fluidized bed. 1. Determination of sorbent particle conversion rate model parameters. Ind. Eng. Chem. Res., vol. 36, no.6, s. 2332 - 2339.

Konttinen, J.; Zevenhoven, C.A.P. & Hupa, M. 1997. Hot gas desulfurization with Zinc Titanate sorbents in a fluidized bed. 1. Reactor model. Ind. Eng. Chem. Res., vol. 36, no. 6, s. 2340 - 2345.

Konttinen, J., Zevenhoven, C. A. P. & Hupa, M. 1997. Modeling of sulfided zinc titanate regeneration in a fluidized bed reactor. 1. Determination of the solid conversion rate model parameters. Ind. Eng. Chem. Res., vol. 36, no. 12, s. 5432 - 5438.

Konttinen, J., Zevenhoven, C. A. P., Yrjas, P. & Hupa, M. 1997. Modeling of sulfided zinc titanate regeneration in a fluidized bed reactor. 2. Scale-up of the solid conversion model. Ind. Eng. Chem. Res., vol. 36, no.12, s. 5439 - 5446.

Raunemaa, T. & Yli-Tuomi, T. 1997. The composite variables of fine aerosol reconstructed mass at Rautavaara IMPROVE Site in Finland. *Journal of Aerosol Science*, vol. 28/S1, s. S235 - S236.

Sandelin, K., Backman, R., Wärnström, U. & Siikavirta, H. 1998. A description of process problems caused by aluminium fluoride blinding in wet FGD systems. Accepted for publication in *PowerTech*, VGB Kraftwerkstechnik.

Stepanov, A. & Korpela, T. 1997. Microbial basis for the biotechnological removal of nitrogen oxides from flue gases. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, vol. 25. s. 97 - 104.

Yli-Tuomi, T. & Raunemaa, T. 1997. PM10 Concentrations in urban sites in Finland. *Journal of Aerosol Science*, vol. 28/S1, s. S233 - S234.

Seminaariesitelmät

Laitinen, A., Hautanen, J. & Keskinen, J. 1997. Space charge precipitation. Paper presented at the 6:th Finnish national Aerosol Symposium, 15 - 16 April 1997. *Aerosol Science*, no. 31, s. 163 - 166.

Laitinen, A., Hautanen, J. & Keskinen, J. 1997. Enhancement of wet scrubber particle removal efficiency by space charge precipitation. Paper presented at the 16:th Annual AAAR Conference, 13-17 October 1997. *AAAR Abstracts*, s. 165.

Laitinen, A., Hautanen, J. & Keskinen, J. 1997. Effect of the space charge on wet scrubber fine particle removal efficiency. *Abstracts of the 1997 European Aerosol Conference*. *J. Aerosol Science*, vol 28, suppl. 1, s. 287 - 288..

Schleicher, B. ym. 1997. The electrostatic precipitator – a plasma assisted device to remove dust particles from a gas stream. In: *Abstracts of the Dusty Plasma Workshop*, Bad Honnef, Germany, 15-17 January 1997. 22 p.

Schleicher, B. ym. 1997. Determination of the collection efficiency of an electrostatic precipitator for submicron particles. *Julkaisussa: Abstracts of the American Association for Aerosol Research 16th Annual Meeting*, Denver, 13 - 17 October 1997. P. 228.

Yli-Tuomi, T. & Raunemaa, T. 1997. PM10 Concentrations in urban sites in Finland. Julkaisussa: Hämeri, K. & Ahonen, P. (toim.). Sixth Finnish National Aerosol Symposium, 15 - 16 April 1997, Finnish Association for Aerosol Research. Report Series in Aerosol Science, no. 31, s. 16 - 20. Helsinki: Limes Oy.

Yli-Tuomi, T. & Raunemaa, T. 1998. Comparison of PM measurement devices used in Finland. Hyväksytty esitettäväksi: Special Session of International Harmonization of Particulate Matter Indicators to be held at the International Aerosol Conference, Edinburg, September 1998.

Muut julkaisut ja raportit

Eklund, T., Kytö, M. & Nylund, N-O. 1997. Lean-burn-kaasumoottoreiden päästöjen minimointi voimantuotannossa. Espoo: VTT Energia. 49 s. + liitt. (VTT Tiedotteita 1813).

Laitinen, A. & Vaaraslahti, K. 1998. Pienhiukkasten sähköiset keräytymismekanismit savukaasupureissa. Tampere: Tampereen teknillinen korkeakoulu, Sähkötekniikan osasto. Fysiikka. 34 s. (Fysiikan laitos, Raportti 7-98.)

Ojanen, C. ym. 1998. Hengitettävien hiukkasten kokojakauma, koostumus ja lähteet pääkaupunkiseudulla. Helsinki: Pääkaupunkiseudun yhteistyövaliokunta (YTV). 74 s. + liitteet. (Julkaisusarja C 1998:7.)

Raunemaa, T. & Yli-Tuomi, T. 1997. 133T Suomen pienhiukkaskuormitus: taseiden arviointi lähderyhmittäin. Julkaisussa: Korhonen, M. & Thun, R. (toim.) SIHTI 2 Energia- ja ympäristöteknologia. Tutkimusohjelman vuosikirja 1996. Projektiesittelyt. S. 83 - 92. Espoo: VTT. (VTT Symposium 170.)

Sandelin, K. & Backman, R. 1997. Solubility of flue gas components in NaOH based scrubber solutions. Åbo: Åbo Akademi. Combustion Chemistry Research Group. (Report 97-2.)

Sandelin, K. & Backman, R., Wärnström, U. & Siikavirta, H. 1997. Equilibrium analysis of aluminium-fluoride complexes in wet limestone desulfurization processes. Turku: Åbo Akademi. Combustion Chemistry Research Group. (Report 97-6.)

Seppälä, S., Yli-Tuomi, T. & Raunemaa, T. 1998. Pientehokeräimellä kerättyjen kaupunkiilman PM2.5- ja PM10-hiukkasnäytteiden PAH-analyysi. Menetelmän testaus. Kuopio: Kuopion yliopisto, Ympäristötieteiden laitos. (Monistesarja 4/1998.)

Yli-Tuomi, T. & Raunemaa, T. 1997. Taajamien PM 10 pitoisuudet Suomessa. Kuopio: Kuopion yliopisto, Ympäristötieteiden laitos. 17 s. + 3 liitettä. (Monistesarja 24/1997.)

Yli-Tuomi, T., Seppälä, S & Raunemaa, T. 1998. Orgaanisten yhdisteiden hiukkasfääsipäästöt Suomessa – Esiselvitys. Kuopio: Kuopion yliopisto, Ympäristötieteiden laitos. 37 s. (Monistesarja 7/1998.)

Yli-Tuomi, T. & Raunemaa, T. 1997. Taajamien PM10 pitoisuudet Suomessa. Kuopio: Kuopion yliopisto, Ympäristötieteiden laitos (Monistesarja, 24/1997.)

Patentit

Usanov, N., Paavilainen, S., Gilvanova, E., Mäkelä, M. & Korpela, T. 1998. Denitrifying bacteria and processes of denitrification. Finnish Patent Appl. No 981883.

Opinnäytteet

Keikko, K. 1997. Savukaasupesurin aineen- ja lämmönsiirron mallintaminen. Lisensiaatintutkimus. 107 s. + liitt. 5 s. Tampere: Tampereen teknillinen korkeakoulu, konetekniikan osasto (TTKK Energia- ja prosessitekniikka, raportti 121.)

Keikko, K. 1998. Modelling of mass and heat transfer in packed column. Doctor's Thesis. Tampere: Tampere University of Technology. 90 p. + liitt. (TTKK Julkaisuja 239.)

Kontinen, J. 1998. Experiments and modeling of gasification gas desulfurization reactors with regenerable zinc titanate sorbents. Väitöskirja. Turku: Åbo Akademi, Dept. of Chemical Engineering. 82 s. + liitt. (Report 98-1.)

Sandelin, K. 1998. Chemical equilibrium in flue gas scrubbers and in aqueous solutions of combustion residues. *Lisensiaatintyö*. Turku: Åbo Akademi.

Sandelin, K. 1998. Logarithmic "Hägg-diagrams" for ammonia, hydrogen cyanide and thiocyanic acid (in Swedish). *Essay*. Turku: Åbo Akademi

Sandelin, K. 1998. Pourbaix-diagrams for nitrogen species. *Lisensiaatintyön liite*. Turku: Åbo Akademi.

Mittausteknologia

Tieteelliset julkaisut

Kulmala, A. tm. 1998. Hydrated electron-induced chemiluminescence of Thallium (I) ion.. *Anal. Chim. Acta* (painossa)

Kulmala, A. ym. 1998. Electrochemiluminescent labels for applications in fully aqueous solutions at oxide-covered aluminium electrodes. *Anal. Chim. Acta* (julkaistaan).

Laitinen, A ym. 1997. Bipolar charged aerosol agglomeration with alternating electric field in laminar gas flow. *Journal of Electrostatics*, vol.38, s. 303 - 315.

Larjava, K., Tormonen, K., Roos, A. & Jaakkola, P. 1997. Field measurement of flue gases from combustion of miscellaneous fuels using a low-resolution FTIR gas analyzer. *J. Air & Waste Management Assoc.* , vol. 47, s. 1284 - 1290.

Lehtinen, K., Jokiniemi, J., Kauppinen, E. & Hautanen, J. 1997. Kinematic coagulation of charged droplets in an alternating electric field. *Aerosol Science and Technology*. 23 s.

Lehtinen, K., Kulmala, Vesala & Jokiniemi, J. 1998. Analytical methods to calculate condensation rates of a multicomponent droplet. *J. Aerosol Science*, vol. 29, no. 9, s. 1035 - 1044.

Lehtinen, K., Kulmala, Vesala & Jokiniemi, J. 1998. Analytical multicomponent condensation rates. *Report Series in Aerosol Science*, no. 31, s. 107 - 112.

Papkovsky, D. ym. 1998. Optical sensing of sulfite with a phosphorescence probe. *Anal. Chim. Acta* (painossa).

Papkovsky, D. ym. 1998. Biosensors on the basis of luminescent oxygen sensors: The use of microporous light-scattering support materials. *Sens. Actuat. B.* (painossa).

Raunemaa, T. & Yli-Tuomi, T. 1997. The composite variables of fine aerosol reconstructed mass at Rautavaara improve site in Finland. *J. Aerosol Sci.*, vol. 28, suppl. 1, s. S235 - S236.

Yli-Tuomi, T. & Raunemaa, T. 1997. PM 10 concentrations in urban sites in Finland. *J. Aerosol Sci.*, vol. 28, suppl. 1, s. S233 - S234.

Seminaariesitelmät

Lehtinen, K., Jokiniemi, J., Vesala & Kulmala. 1997. Analytical multicomponent condensation rates. Paper presented at the European Aerosol Conference, Hamburg, 15-19 September 1997.

Leskinen, A., Laitinen, L., Raunemaa, T. & Ålander, T. 1998. Experimental studies on ozone and secondary aerosol formation from hydrocarbons and NO_x. *Proc. XXXII Annual Conference of the Finnish Physical Society, Tampere*, 19 - 21 March 1998., S. 16.

Leskinen, A., Laitinen, L., Raunemaa, T. & Ålander, T. 1998. Experimental studies on ozone and secondary aerosol formation in combustion. *Abstracts 5th Int. Aerosol Conference 1998. J. Aerosol Sci.*, vol. 29, suppl. 1, s. 453 - 454.

Leskinen, A., Raunemaa, T. & Ålander, T. 1997. Tandem DMA technique in analysis of a light fuel oil combustion aerosol. *Abstracts 1997 European Aerosol Conference, Hamburg*, 15-19 September 1997. *J. Aerosol Sci.*, vol. 28, suppl. 1, s. 545 - 546.

Leskinen, A., Raunemaa, T. & Ålander, T. 1998. TDMA techniques in the surface analysis of light fuel oil combustion aerosol. *Toimitettu: 2nd Int. Colloquium*

on Process Related Environmental Analytical Chemistry (PREACH), Espoo, Finland, 31 May – 3 June, 1998. 1 s.

Yli-Tuomi, T. & Raunemaa, T. 1998. Comparison of PM measurement devices used in Finland. Esitetty Int. Aerosol Conference, Edinburgh, September 1998.

Ålander, T. & Raunemaa, T. 1997. Thermal-optical method in automotive particle emission carbon analysis. Abstracts 1997 European Aerosol Conference, Hamburg, 15 - 19 September, 1997. J. Aerosol Sci., vol. 28, suppl. 1, s. 543 - 544.

Muut julkaisut

Kolehmainen, M., Raatikainen, O., Rissanen, E. & Ruuskanen, J. 1998. Monitoring odorous sulphur emissions using self-organizing maps for analysing ion mobility spectrometry data. Projektiraportti. Kuopio: Kuopion yliopisto, Ympäristötieteiden laitos.

Seppälä, S., Yli-Tuomi, T. & Raunemaa, T. 1998. Pientehokeräimellä kerättyjen kaupunki-ilman PM_{2.5}- ja PM₁₀-hiukkasnäytteiden PAH-analyysi. Menetelmän testaus. Kuopio: Kuopion yliopisto, ympäristötieteiden laitos. (Monistesarja 4/1998.)

Patentit

Pat. hak. FI 970593. 1997. Eristepintaisten johteiden käyttö analytiikassa. (Kulmala, S. ym.)

Pat. hak. FI 971253. 1997. Lyoluminesenssin käyttö analyttisiin tarkoituksiin. (Kulmala, S. ym.)

Pat. hak. FI 974631. 1997. Method for measurement of analyte concentrations. (Papkovski, D. ym.)

Pat. hak. FI 980695. 1998. Sensor active elements and methods for measuring analyte concentrations. (Papkovski, D. ym.)

Pat.hak. FI 981568. 1998. Kertakäyttöisiä anodeja analyyttisiin tarkoituksiin. (Kulmala, S. ym.)

Voimalaitosten päästöt ja jätteet

Scientific publications

Aunela-Tapola, L. ym. 1998. A study of trace-element behaviour in two modern coal-fired power plants. II. Trace element balances in two plants equipped with semi-dry flue gas desulfurisation facilities. *Fuel Processing Technology*, vol. 55, s. 13 - 34.

Hatanpää, E. ym. 1997. A study of trace element behaviour in two modern coal-fired power plants. I. Development and optimization of trace element analysis using reference materials. *Fuel Processing Technology*, vol. 51, s. 205 - 217.

Konferenssiesitelmät

Harju, T. ym. 1997. The mass balance studies of Mercury in bark- and peat-fired power plants. 1st Euroconference on Environmental Analytical Chemistry, Europe's Environment – Challenges for Analytical Chemistry, Neusiedl am See, 11 - 17 October 1997.

Harju, T. ym. 1998. Experimental mass balance studies of trace elements in peat-fired power plants. 11th World Clean Air and Emission Congress. Durban, 13 - 18 September 1998.

Harju, T., Piepponen, S. & Tolvanen, M. 1998. The role of parallel analysis results in the mass balance studies of peat- and bark-fired power plants. 2nd Int. Colloquium on Process-related Environmental Analytical Chemistry, Espoo, 31 May – 3 June 1998.

Tolvanen, M. 1998. Sekapolton päästöt – uusia haasteita mittaustekniikalle. Kemianpäivät 11. - 13.11.1998.

Muut julkaisut ja raportit

Ranta, J. 1997. Biopolttoaineiden kaasutuksen tuhkien ominaisuudet ja hyödyntäminen. Espoo: VTT Energia. 69 s. + liitt. (VTT Tiedotteita 1826.)

Opinnäytteet

Lescheva, N. 1997. Characteristics of sulfobacteria from *Thiodendron* genus. PhD thesis. Moscow: Laboratory of Microbial Ecology, Institute of Microbiology.

Männistö, M. 1998. Savukaasujen typen ja rikin oksidien mikrobiologinen puhdistaminen. Pro gradu -tutkielma. Turku: Turun yliopisto, Biokemian ja elintarvikekemian laitos.

Turvetuotannon ympäristökysymykset

Tieteelliset julkaisut

Jantunen, M., Marja-Aho, J., Selin, P. & Vartiainen, M. 1998. Particle dispersion and risk potential from peat production. Kuopio: Public Health Institute. 3 s. (julkaistaan).

Klöwe, B. 1997. Comparison and development of ditch structures in reducing suspended solids concentrations in waters flowing from peat mining sites. *Boreal Env. Res.*, vol. 2, no. 3, s. 275 - 286.

Klöwe, B. 1997. Comparison of different water pollution control methods in decreasing sediment load from peat mining areas. *Boreal Environment Research*, vol. 2, s. 199 - 207.

Klöwe, B. 1997. Settling of peat in sedimentation ponds. *J. Environ. Sci. Health*, vol. A32, no. 5, s. 1507 - 1523.

Mälkki, H. & Frilander, P. 1997. Life cycle Assessment of peat utilization in Finland. Espoo: VTT Chemical Technology & VTT Energy. 86 s. + liitt. (VTT Publications 333).

Muut julkaisut ja raportit

Aro, L., Kaunisto, S. & Saarinen, M. 1997. Suopohjien metsitys. Hankeraportti 1986 - 1995. 51 s. Parkano: Metsäntutkimuslaitos, Parkanon tutkimusasema. (Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja 634.)

Kartastenpää, R. ym. 1998. Turvetuotannon pölypäästöt ja ympäristö – Pölypäästöt ja niiden leviäminen imukokoojavaunutuotannossa. Loppuraportti. 77 s. + liitt. Helsinki: Ilmatieteen laitos. (Ilmanlaatu 1998.)

Kartastenpää, R. ym. 1997. Turvetuotannon pölypäästöt ja ympäristö – Imukokoojavaunun pölypäästöt ja leviäminen. Väliraportti. 31 s. + liitt. Helsinki: Ilmatieteen laitos.

Kemppainen, S., Hiljanen, R., Lippo, H. & R. Selin, P. 1998. Haihdutus ja maaperäimeytys turvetuotannon vesienkäsittelyssä. Muhos: Metsäntutkimuslaitos, Muhoksen tutkimusasema. 98 s. (Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja 687.)

Lehtovaara, J., Marja-aho, J. & Siltaloppi, L. 1998. Turvetuotannon pölylaskeuman määrittäminen SFS 3865-standardia soveltaen. Tutkimusraportti. Jyväskylä: Vapo Oy. 15 s. + liitt.

Lippo, H., Hiljanen, R., Kemppainen, S. & Selin, P. 1998. On the purification of drainage waters of peat production areas by using evaporation and soil infiltration. Julkaisussa: Proc. The Spirit of Peatlands, Jyväskylä, 7 - 9 September 1998. S. 270 - 271.

Niskanen, I. 1998. Turvetuotanto ympäristömelun aiheuttajana. Tutkimusraportti. Jyväskylä: Jyväskylän yliopisto, Ympäristöntutkimuskeskus. 24 s. + liitt. (Raportti 118/98.)

Rinttilä, R. ym. 1997. Turvetuotannon ympäristövaikutusten arviointi – Ohje turvetuotannon luontovaikutusten sekä pöly- ja meluhaitan arvioinnista. Jyväskylä: Turveteollisuusliitto ry. 116 s.

Rinttilä, R., Reinikainen, O. & Selin, P. 1998. Turve ympäristönhoidossa. Jyväskylä: Vapo Oy. 94 s.

Siira, J. ym. 1997. Limingan turvetuotantoalueen tekojärven ekologinen tutkimus vuonna 1996. I. Hirvilammen tutkimukset. Oulu: Oulun yliopisto. 108 s. (Perämeren tutkimusaseman julkaisuja 11.)

Siira, J. ym. 1998. Limingan turvetuotantoalueen tekojärven ekologinen tutkimus vuonna 1996. II. Tekolammen tutkimukset. Oulu: Oulun yliopisto. 94 s. (Perämeren tutkimusaseman julkaisuja 12.)

Vartiainen, M., Jantunen, M., Marja-aho, J., Selin, P. & Willman, P. 1998. Turvetuotannon pölypäästöjen ympäristöterveysriski. Tutkimusraportti. Kuopio: Kansanterveyslaitos, Ympäristöterveyden osasto. 22 s.

Opinnäytteet

Klöwe, B. 1997. Environmental impact of peat mining – Development of storm water treatment methods. Väitöskirja. Lund: Lund Institute of Technology, Department of Water Resources Engineering. 159 s. (Report No 1020.)

Syrjäsoo, S. 1997. Kiintoaineen ekotoksisuus vesissä. Ekotoksikologian projektityö.

Jätteiden energiakäyttö

Seminaariesitelmät

Wihersaari, M. & Pipatti, R. 1997. Eri jätehuoltojärjestelmien vaikutus kasvi-huonekaasupäästöihin pääkaupunkiseudulla, Jyvässeudulla ja Sysmän kunnassa. 1997. Viides jätehuollon tutkimusseminaari, Helsinki, 13. - 14.11.1997.

Muut julkaisut ja raportit

Ekholm, E. 1997. Palavan jätteen hyödyntäminen ja sen ympäristövaikutukset. Projektiraportti. 8 s. Maa ja Vesi Oy.

Erillisselvityksiä

Julkaisut ja raportit

Anon. 1997. Päästötietokanta ja sen jalostaminen, esiselvitys. Raportti demonstraatioversiosta. 6 s. + liitt. Helsinki: VTT Kemiantekniikka & Jaakko Pöyry Consulting.