



Jouni Hokkinen, Jorma Jokiniemi,  
Minna Aurela & Risto Hillamo

## Energiantuotannon ja prosessi- teollisuuden pienhiukkas- ja raskasmetallipäästöjen karakterisointi



# **Energiantuotannon ja prosessiteollisuuden pienhiukkas- ja raskasmetalli- päästöjen karakterisointi**

Jouni Hokkinen & Jorma Jokiniemi

VTT Prosessit

Minna Aurela & Risto Hillamo

Ilmatieteen laitos



ISBN 951-38-6492-8 (URL: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/>)  
ISSN 1455-0865 (URL: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/>)

Copyright © VTT 2004

JULKAISIJA – UTGIVARE – PUBLISHER

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

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

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

VTT Prosessit, Biologinkuja 7, PL 1602, 02044 VTT  
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 456 7021

VTT Processer, Biologgränden 7, PB 1602, 02044 VTT  
tel. växel (09) 4561, fax (09) 456 7021

VTT Processes, Biologinkuja 7, P.O.Box 1602, FIN-02044 VTT, Finland  
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 456 7021

Hokkinen, Jouni, Jokiniemi, Jorma, Aurela, Minna & Hillamo, Risto. Energiantuotannon ja prosessiteollisuuden pienhiukkas- ja raskasmetallipäästöjen karakterisointi [Fine particle and trace element emission characterization from energy production and process industry]. Espoo 2004. VTT Tiedotteita – Research Notes 2258. 39 s. + liitt. 18 s.

**Avainsanat** fine particles, energy production, combustion, emission, trace elements, heavy metals, power plants, fine particle measurements, mass concentration, mass size distribution

## Tiivistelmä

Hiukkas- ja raskasmetallipäästöt energiantuotannossa ovat jatkuvasti tiukentuvien säännösten kohteena. Pienhiukkasten negatiiviset terveysvaikutukset ovat saaneet laajalti julkisuutta energiantuotannon ollessa yksi suurimmista pienhiukkasten tuottajista. Samalla tuntemus erilaisten palamisprosessien ja polttoaineiden merkityksestä hiukkasten ominaisuuksiin ja hiukkaserotuslaitteistojen toimintaan on puutteellista. Raskasmetallit, elohopeaa ja mahdollisesti seleeniä lukuun ottamatta, esiintyvät pääosin hiukkasissa hiukkaserotuslaitteistojen toimintalämpötilassa.

Pienhiukkasmittauksia tehtiin kolmessa leijukerrostekniikkaan perustuvassa voimalaitoksessa, joissa polttoaineena käytettiin biomassaa, turvetta, jätettä ja lietettä, sekä terästehtaan sintraamalla ja kahdella mustalipeää polttavalla soodakattilalla. Leijupeti- ja soodakattiloilla mittaukset tehtiin samanaikaisesti ennen hiukkaserotuslaitteistoja ja niiden jälkeen erotustehokkuuksien selvittämiseksi.

Laitos 1 oli polttoaineteholtaan 60 MW:n BFB (kupliva leijukerroskattila), ja polttoaineina käytettiin kahta seosta. Seoksessa A oli polttoainetehosta 30 % turvetta ja 70 % sahanpurua. Seoksessa B oli noin 12 % yhdyskuntajätettä, 18 % turvetta ja 70 % sahanpurua. Laitoksen 2, 150 MW CFB (kiertoleijukerroskattila), polttoaineena käytettiin kuorta ja lietettä sekä laitoksessa 3, 90 MW BFB, kuorta, turvetta ja lietettä. Soodakattiloissa, laitokset 4 ja 5 poltettiin mustalipeää. Laitoksella 3 oli käytössä letkusuodatin ja laitoksilla 1, 2, 4 ja 5 sähkösuodatin.

Pienhiukkasten massapitoisuus ja massakokojakauma mitattiin BLPI:llä (Bernerin alipaineimpaktori). Massapitoisuutta seurattiin myös jatkuvatoimisella massamonitorilla TEOM:illa. Lukumääräpitoisuus ja lukumääräkokojakauma mitattiin ELPI:llä (jatkuvatoimisella sähköisellä alipaineimpaktorilla). Näytteitä kerättiin myös pyyhkäisyelektro-nimikroskooppia varten.

BLPI:llä kerätyt hiukkaset analysoitiin ICP-MS (induktiivisesti kytketty plasmamassaspektrometri) ja IC (ionikromatografia) -analyyseillä raskasmetallien ja mui-

den yleisimpien aineiden pitoisuuksien määrittämiseksi. Polttoaineet analysoitiin joko XRF:llä (röntgenfluoresenssi) tai ICP-MS:llä ja IC:llä.

Leijukerroskattiloilla hiukkaserotuslaitteistojen erotustehokkuus hiukkasten kokonaisuudesta oli 98,0–99,9 %. Pienhiukkasten, halkaisijaltaan 0,1–1,0 µm, erotustehokkuus on sähkösuodattimilla pienempi kuin kokonaispölyn, 90–99 %. Letkusuodattimen pienhiukkaserotustehokkuus on parempi kuin sähkösuodattimen, yli 99 %. Soodakattiloilla pienhiukkasten massapitoisuus on suurempi kuin leijukerroskattiloilla johtuen korkeammasta palamislämpötilasta ja suuremmasta polttoaineen natriumpitoisuudesta. Tällöin myös pienhiukkasmoodi on suuremmissa hiukkasissa, noin 1–3 µm, ja sähkösuodattimen erotustehokkuus on hyvä myös pienhiukkasille.

Alle 1 µm:n pienhiukkasia muodostuu palamisessa höyrystyvistä eli sellaisista aineista, joilla on prosessin lämpötilaan verrattuna matala sulamispiste ja korkea höyrynpaine, kuten esimerkiksi kloori, kalium, kadmium ja lyijy. Siten prosessin maksimilämpötilalla ja sellaisilla aineilla, jotka voivat yhdisteinä alentaa muiden aineiden sulamispistettä ja nostaa höyrynpainetta, lähinnä kloorilla, on suuri merkitys alle 1 µm:n pienhiukkasten määrään.

Tehdyistä impaktorimittauksista voitiin havaita yhteys pienhiukkasten kokonaisuudesta, prosessin lämpötilalle sekä polttoaineen ja pienhiukkasten kloori-, rikki-, kalium-, natrium-, lyijy-, kadmium- ja kupari- sekä joissain tapauksissa arseenipitoisuuksille. Suurempi kloorin pitoisuus polttoaineessa ja korkeampi prosessin lämpötila lisäsi näiden aineiden suhteellista osuutta alle 1 µm pienhiukkasissa.

Hokkinen, Jouni, Jokiniemi, Jorma, Aurela, Minna & Hillamo, Risto. Energiantuotannon ja prosessiteollisuuden pienhiukkas- ja raskasmetallipäästöjen karakterisointi [Fine particle and trace element emission characterization from energy production and process industry]. Espoo 2004. VTT Tiedotteita – Research Notes 2258. 39 p. + app. 18 p.

**Keywords** fine particles, energy production, combustion, emission, trace elements, heavy metals, power plants, fine particle measurements, mass concentration, mass size distribution

## Abstract

Fine particles emitted to the atmosphere have gained increasing attention lately because of the adverse health effects associated to fine particles in recent studies. Energy production by combustion is one of the major stationary sources of fine particles, and it has therefore been the subject of tightening regulations as regard to emissions. Trace elements are mainly found in the particulate phase at the particle removal device operating temperatures, with the exception of Hg and possibly Se. However, several trace elements are volatile during combustion, and consequently, they may be enriched in the fine particle fraction that penetrates easily through the particle removal devices and is suspected to be a health hazard.

In this work fine particle measurements were made in three power plants utilising fluidized bed combustion, in a sintering plant and in two kraft recovery boilers. The measurements were made simultaneously at filter inlet and outlet except in the sintering plant where there was no filter.

Plant 1 was 60 MW fuel power bubbling fluidized bed, where two different fuel mixes were burned. Mix A had fuel power 30% of peat and 70% of wood residue. Mix B had 12% recovered fuel, 18% peat and 70% wood residue. Plant 2 was a 150 MW circulating fluidized bed where bark and sludge were burned. Plant 3 was a 90 MW bubbling fluidized bed which burned bark, peat and sludge. In the two kraft recovery boilers black liquor was burned. Plant 3 had a fabric filter and plants 1, 2, 4 and 5 had Electrostatic precipitators (ESP).

The mass concentration and mass size distribution of the fine particles were measured with BLPI (Berner Low Pressure Impactor). Mass concentration was also followed on-line with TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance). The number concentration and number size distribution was measured with ELPI (Electric Low Pressure Impactor). Fly ash samples for scanning electron microscopy were also collected.

The trace element concentrations in fuel ashes, bottom ashes and fly ash particles collected with BLPI and filters were analyzed with ICP-MS (Ion Coupled Plasma-Mass Spectroscopy) and IC (Ion Chromatography) or XRF (X-Ray fluorescence).

For fluidized bed combustion the filter collection efficiency was 98.0% to 99.9% of the total particulate mass. In the fine particle mode (particle diameter 0.1–1.0  $\mu\text{m}$ ) ESP had lower efficiency 90% to 99%, while fabric filter had better than 99% efficiency also for fine particles.

The solid fuel combustion-generated particle emissions typically consist of two types of particles: fine particles approximately 0.1–1.0  $\mu\text{m}$  in diameter that are formed from the ash-forming species that are volatilized during combustion and residual ash particles larger than 1  $\mu\text{m}$  in diameter that are formed from mineral impurities in the fuels. In fluidized-bed combustion, also a third particle type is found that consists of fragmented bed material. The relative abundance of the different particle types depends on the fuel and combustion system as well as combustion conditions. Typically, for example, higher combustion temperature increases the amount of fine particles. Also, biomass combustion generally produces more fine particles than, for example, coal combustion due to the different mode of occurrence of the ash-forming compounds in the fuels. Many trace elements are relatively volatile during combustion and are consequently enriched in the fine particle fraction. In black liquor combustion the fine particle mode is at larger particles i.e. 1–3  $\mu\text{m}$  due to larger amount of volatilized material and hence mass concentration. In black liquor combustion the ESP efficiency is good also for fine particles.

The measurements showed, that there is a relation between the fine particle mass concentration, the process temperature and Cl, S, K, Na, Pb, Cd, Cu and As concentrations in fuel. Higher process temperature and higher Chlorine content in fuel increase the concentration of these elements in submicron fine particles.



# Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	3
Abstract.....	5
Lyhenteet .....	9
1. Johdanto .....	11
2. Projektin tavoitteet .....	12
2.1 Koko projektin yleiset tavoitteet .....	12
2.2 Eri osaprojektien yksilöidyt tavoitteet.....	13
2.2.1 Energiantuotannon pienhiukkas- ja raskasmetallipäästöt .....	13
2.2.2 Metalliteollisuuden pienhiukkaspäästöt.....	13
2.2.3 Soodakattilan pienhiukkaspäästöjen mittaaminen ja hallinta .....	13
3. Käytetyt mittausmenetelmät .....	14
3.1 Polttoaineiden karakterisointi.....	14
3.1.1 Polttoaineiden ominaisuudet .....	14
3.1.2 Kemialliset analyysit.....	14
3.2 Pienhiukkasten karakterisointi .....	14
3.2.1 Näytteenotto ja laimennus.....	14
3.2.2 Massakokojakaumat (BLPI).....	16
3.2.3 Lukumääräkokojakaumat (ELPI).....	17
3.2.4 Massapitoisuus (TEOM) .....	18
3.2.5 IC-analyysit .....	18
3.2.6 ICP-MS-analyysit.....	18
3.2.7 Orgaanisen ja epäorgaanisen hiilen pitoisuudet.....	19
3.3 Kaasuanalyysit.....	19
3.4 Prosessiparametrit .....	19
3.5 Näytteenotto- ja laimennusmenetelmän kehitys.....	21
4. Tulokset.....	25
4.1 Yhteenveto mitatuista prosesseista.....	25
4.2 Polttoaineiden ominaisuudet ja koostumus .....	25
4.3 Hiukkaspitoisuudet .....	26
4.4 Alkuaineanalyysien tulokset.....	32
4.4.1 IC-analyysit .....	32
4.4.2 ICP-MS-analyysit .....	32
4.4.3 Orgaanisen ja epäorgaanisen hiilen pitoisuudet.....	32
4.4.4 Elektronimikroskopia.....	33

4.5 Tulokset hiukkaserotuslaitteistojen toiminnasta.....	35
4.6 Kaasuanalyysit.....	35
5. Mittaustuloksista saadut riippuvuudet polttoaineen, prosessin, hiukkaerotuslaitteiston ja päästön välillä .....	37
6. Yhteenveto .....	38
Lähdeluettelo .....	39
Liitteet	
Liite 1. Hiukkasten kemiallinen koostumus	
Liite 2. Polttoaineiden kemialliset koostumukset	
Liite 3. Hiukkaserotuslaitteistoilta kerätyn lentotuhkan, pohjatuhkien, syklonituhkien ja petihiekan kemialliset koostumukset	

# Lyhenteet

BFB	Kupliva leijupeti
BLPI	Bernerin alipaineimpaktori
CFB	Kiertoleijupeti
$C_m$	Hiukkasten massapitoisuus
$D_{50}$	Katkaisuraja impaktorissa tai syklonissa, hiukkasen halkaisija
dm	Massan muutos
$D_p$	Hiukkasen aerodynaaminen halkaisija
EC	Epäorgaaninen hiili
ELPI	Sähköinen alipaineimpaktori
$f$	Värähtelytaajuus
FTIR	Fourier-muunnos infrapunaspektrometri
IC	Ionikromatografia
ICP-MS	Ionikytketty plasma-massaspektrometri
K	Jousivakio värähtelijällä
m	Massa
N	Hiukkasten lukumäärä
NTP	Normaalilämpötila ja ilmanpaine, 0 °C, 101 kPa
OC	Orgaaninen hiili
P	Teho
ppm	Miljoonasosa
T	Lämpötila
XRF	Röntgenfluoresenssi



# 1. Johdanto

Hiukkas- ja raskasmetallipäästöt energiantuotannossa ovat jatkuvasti tiukentuvien säännösten kohteena. Pienhiukkasten negatiiviset terveysvaikutukset (Pope et al., 1995) ovat saaneet laajalti julkisuutta energiantuotannon ollessa yksi suurimmista pienhiukkasten tuottajista. Samalla tuntemus erilaisten palamisprosessien ja polttoaineiden merkityksestä hiukkasten ominaisuuksiin ja hiukkaserotuslaitteistojen toimintaan on puutteellista. Raskasmetallit elohopeaa ja mahdollisesti seleeniä lukuun ottamatta (Frandsen et al., 1994, Senior & Flanagan 1982) ovat pääosin hiukkasissa hiukkaserotuslaitteistojen toimintalämpötilassa.

Hiukkasten muodostuminen ja raskasmetallien käyttäytyminen kiinteiden polttoaineiden poltossa tunnetaan hyvin. Tyypillisesti palamisessa syntyy kahdenlaisia hiukkasia. Pienhiukkaset, halkaisijaltaan noin 0,1–1,0 µm, muodostuvat polton aikana höyrystyvistä aineista ja suuremmat yli 1 µm hiukkaset ovat peräisin palamattomasta polttoaineesta ja sen epäorgaanisesta mineraaliaineksesta (Quann et al., 1990). Leijupetipoltossa kolmannen hiukkastyypin muodostaa murskautunut petimateriaali (Lind et al., 2000). Hiukkastyypien suhteelliset osuudet riippuvat polttoaineesta ja polttomenetelmästä sekä olosuhteista palamisessa. Muun muassa korkeampi palamislämpötila lisää pienhiukkasten määrää. Yleensä biomassan poltossa syntyy enemmän pienhiukkasia kuin esimerkiksi hiilen poltossa polttoaineiden tuhkaa muodostavien yhdisteiden erilaisten olomuotojen johdosta.

Pienhiukkasmittauksia tehtiin kolmessa leijupetivoimalaitoksessa, joissa polttoaineena käytettiin biomassaa sekä terästehtaan sintraamalla ja kahdella mustalipeää polttavalla soodakattilalla. Leijupeti- ja soodakattiloilla mittaukset tehtiin samanaikaisesti ennen hiukkaserotuslaitteistoja ja niiden jälkeen erotustehokkuuksien selvittämiseksi.

Laitos 1 oli teholtaan 60 MW:n BFB, ja polttoaineina oli kaksi seosta. Seoksessa A oli polttoainetehosta 30 % turvetta ja 70 % sahanpurua. Seos B koostui noin 12 %:sta yhdyshyönteistä, 18 %:sta turvetta ja 70 %:sta sahanpurua. Laitoksen 2, 150 MW CFB, polttoaineena käytettiin kuorta ja lietettä sekä laitoksessa 3, 90 MW BFB, kuorta, turvetta ja lietettä. Soodakattiloissa, Laitokset 4 ja 5 poltettiin mustalipeää. Laitoksella 3 oli käytössä letkusuodatin ja laitoksilla 1, 2, 4 ja 5 sähkösuodatin.

Pienhiukkasten massapitoisuus ja massakokojakauma mitattiin BLPI:llä, Bernerin alipaineimpaktori. Massapitoisuutta seurattiin myös jatkuvatoimisella massamonitorilla, TEOM. Lukumääräpitoisuus mitattiin ELPI:llä, jatkuvatoimisella sähköisellä alipaineimpaktorilla. Näytteitä kerättiin myös pyyhkäiselektronimikroskooppia varten.

BLPI:llä kerätyt hiukkaset analysoitiin ICP-MS, induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometri, ja IC, ionikromatografia, analyysillä raskasmetallien ja muiden yleisimpien aineiden pitoisuuksien määrittämiseksi. Polttoaineet analysoitiin joko XRF:llä, röntgenfluoresenssi, tai ICP-MS:llä ja IC:llä.

## 2. Projektin tavoitteet

Projekti oli aihealueeltaan jaettu kolmeen osaprojektiin (1) pienhiukkaspäästöjen määrittäminen leijukerroskattiloille (2) prosessiteollisuuden pienhiukkaspäästöt ja (3) näytteenotto- ja laimennusmenetelmien kehitys sekä niiden käyttö soodakattiloiden pienhiukkaspäästöjen määrittämisessä.

### 2.1 Koko projektin yleiset tavoitteet

Projektin yleisenä tavoitteena on selvittää eri lähteiden pienhiukkas- ja raskasmetallipäästöt, pienhiukkasten muodostuminen ja niiden fysikaalis-kemialliset ominaisuudet sekä erilaisten päästöjen vähennystekniikoiden vaikutukset. Erityisesti tutkittiin pienhiukkaspäästöjen muodostumiseen vaikuttavien tekijöiden, polttoaineen, prosessin ja suodattimien, vaikutusta.

Edellä mainittujen seikkojen selvittäminen on ensiarvoisen tärkeää, jos ulkoilman pienhiukkasmääriin pyritään vaikuttamaan. Tätä varten on tunnettava eri päästölähteiden merkitys (ja myös meteorologisten tekijöiden vaikutus). Jatkossa pelkkä pitoisuuksien tunteminen ei riitä, vaan pitää tuntea myös eri päästölähteiden tuottamien pienhiukkasten koosta riippuva kemiallinen koostumus ja hiukkasten morfologia. Näillä seikoilla on ilmeisesti tärkeä rooli arvioitaessa pienhiukkasten terveysvaikutuksia (Seaton, 1998).

Yhtenä projektin tavoitteena oli lisäksi luoda edellytykset myöhemmin suoritettavalle pienhiukkasten päästökertoimien tarkentamiselle ja täydentämiselle (Ohlström, 1998). Toistaiseksi pienhiukkasten koosta riippuvan kemiallisen koostumuksen ja hiukkasten morfologian huomioon ottaminen päästökertoimien määrittäminen on ollut mahdollista lähinnä vain kivihiilen pölypolttoprosesseille (Ohlström et al., 2000). Muista prosesseista ei tarvittavaa (erotinlaitteiden jälkeistä) mittausdataa ole ollut saatavilla.

Aikaisempiin tutkimuksiin verrattuna tässä tutkimuksessa saatava lisätieto koskee siis tähän asti huonosti tunnettujen pienhiukkaspäästöjen (leijukerros poltto – biomass ja jäte – soodakattilat ja prosessiteollisuus) karakterisointia. Projektissa saatiin myös tietoa pienhiukkasten koosta riippuvista ominaisuuksista, joilla on ilmeisesti ratkaiseva merkitys pienhiukkasten aiheuttamiin terveysvaikutuksiin. Lisäksi pyrittiin selvittämään mahdollisuuksia vaikuttaa pienhiukkaspäästöihin polttoaineen valinnalla, prosessiolosuhteilla ja hiukkaserottimilla.

## **2.2 Eri osaprojektien yksilöidyt tavoitteet**

### **2.2.1 Energiantuotannon pienhiukkas- ja raskasmetallipäästöt**

Tässä osaprojektissa mitattiin eri energiantuotantomuotojen (esim. kupliva ja kierto-leijupeti eri polttoaineyhdistelmineen) pienhiukkas- ja raskasmetallipäästöjä. Tavoitteena oli selvittää ja tuottaa julkista mittaustietoa niiden energiantuotantomuotojen pienhiukkaspäästöistä, joista tätä tietoa ei vielä ole. Tämä palvelee sekä pienhiukkasten päästökertoimien arvioinnissa (tärkeää lainsäädäntöä ja mallinnusta varten) että kattilaja erotinlaitevalmistajia mahdollisten raja-arvojen täyttämässä.

Ensimmäisenä vuonna (2001) mitattiin erään kuplivan leijupetikattilan (BFB) raskasmetalli- ja pienhiukkaspäästöt (laitos A). Tässä osaprojektissa tutkittiin kuplivan leijukerroskattilan pienhiukkas- ja raskasmetallipäästöjä poltettaessa a) puuta ja turvetta ja b) puuta, turvetta ja lajiteltua kotitalousjätettä (REF). Tavoitteena on selvittää polttoaineen ja etenkin REF:n vaikutus ko. päästöihin. Teknologisena kehitystavoitteena oli selvittää, millä polttoainekoostumuksella, prosessiolosuhteilla ja hiukkassuodatinvalinnoilla saavutetaan uudet EU:n sekapoltoille asettamat päästörajat. Tämän tiedon hyödyntämisellä on merkittävä liiketaloudellinen vaikutus Suomen kattilateollisuuden viennille EU:n alueella.

### **2.2.2 Metalliteollisuuden pienhiukkaspäästöt**

Osaprojektin tavoitteena oli selvittää metalliteollisuuden tehdasalueen pienhiukkaspäästöjen lähteet ja määrät. Tulosten perusteella voidaan paikantaa myös sellaiset moninaiset prosessilähteet, joissa ei ole hiukkassuodatinta, kuten erilaiset kattoaukot ym. Näin saadun tiedon perusteella voidaan jatkossa tarvittaessa vaikuttaa tehdasalueen pienhiukkasten kokonaispäästöihin sekä alueen ilmanlaatuun kehittämällä metallien tuotanto- ja jatkojalostusprosessien hiukkaspäästöjen erotusteknologiaa sekä/tai kehittämällä näitä prosesseja vähemmän hiukkaspäästöjä muodostaviksi.

### **2.2.3 Soodakattilan pienhiukkaspäästöjen mittaaminen ja hallinta**

Tässä osaprojektissa selvitetään ensin EPA:n (Yhdysvaltojen ympäristönsuojeluviraston) käyttämiin hiukkaspäästöjen mittaamenetelmiin liittyvät virhelähteet ja epävarmuudet. Mittaustavalla on suuri vaikutus hiukkasten määrään, kuten esim. mitataanko myös höyrymäiset aineet hiukkasina vai kaasuina. Osaprojektissa kehitettiin hiukkaspäästöjen hallitulle mittaamiselle menetelmä, jolla voidaan erottaa eri lämpötiloissa olevien hiukkasten ja höyryjen määrät. Myöhemmin tällä menetelmällä tehtiin mittauksia soodakattilasta ja verrataan sitä EPA:n menetelmien antamiin tuloksiin. Tällä tavoin voidaan myös vaikuttaa kattilan hiukkaspäästöihin, esim. eliminoimalla tiettyjen höyrymäisten komponenttien lähteet. Asialla on suuri merkitys Suomen vientiteollisuudelle, koska Yhdysvalloissa uudet määräykset mm. PM10-päästöille tulee hallita.

## **3. Käytetyt mittausmenetelmät**

### **3.1 Polttoaineiden karakterisointi**

#### **3.1.1 Polttoaineiden ominaisuudet**

Polttoaineteholtaan 60 MW:n BFB-laitoksessa, Laitos 1, polttoaineina oli kaksi seosta. Seoksessa A oli polttoainetehosta 30 % turvetta ja 70 % sahanpurua. Seos B koostui noin 12 %:sta yhdyskuntajätettä, 18 %:sta turvetta ja 70 %:sta sahanpurua. Laitoksen 2, 150 MW CFB, polttoaineena käytettiin kuorta ja lietettä. Laitoksella 2 polttoaineessa B oli lietettä kaksinkertainen määrä polttoaineeseen A verrattuna. Laitoksessa 3, 90 MW BFB, poltettiin kuorta, turvetta ja lietettä sekä molemmissa 250 MW:n soodakattiloissa, laitokset 4 ja 5, mustalipeää.

#### **3.1.2 Kemiaalliset analyysit**

Polttoaineista tehtiin kemialliset analyysit XRF:llä laitoksilta 1 ja 2 sekä IC:llä ja ICP-MS:llä laitoksilta 1 ja 3. Polttoaineet kuivattiin ja jauhettiin sekä tuhkistettiin 500 °C:ssa. IC-analyysiä varten tuhkille tehtiin vesiliuotus ja ICP-MS-analyysiin menevät tuhkat liuotettiin fluorivety-typpihappoon. XRF analyysi tehtiin puristetusta tuhkabriketistä.

### **3.2 Pienhiukkasten karakterisointi**

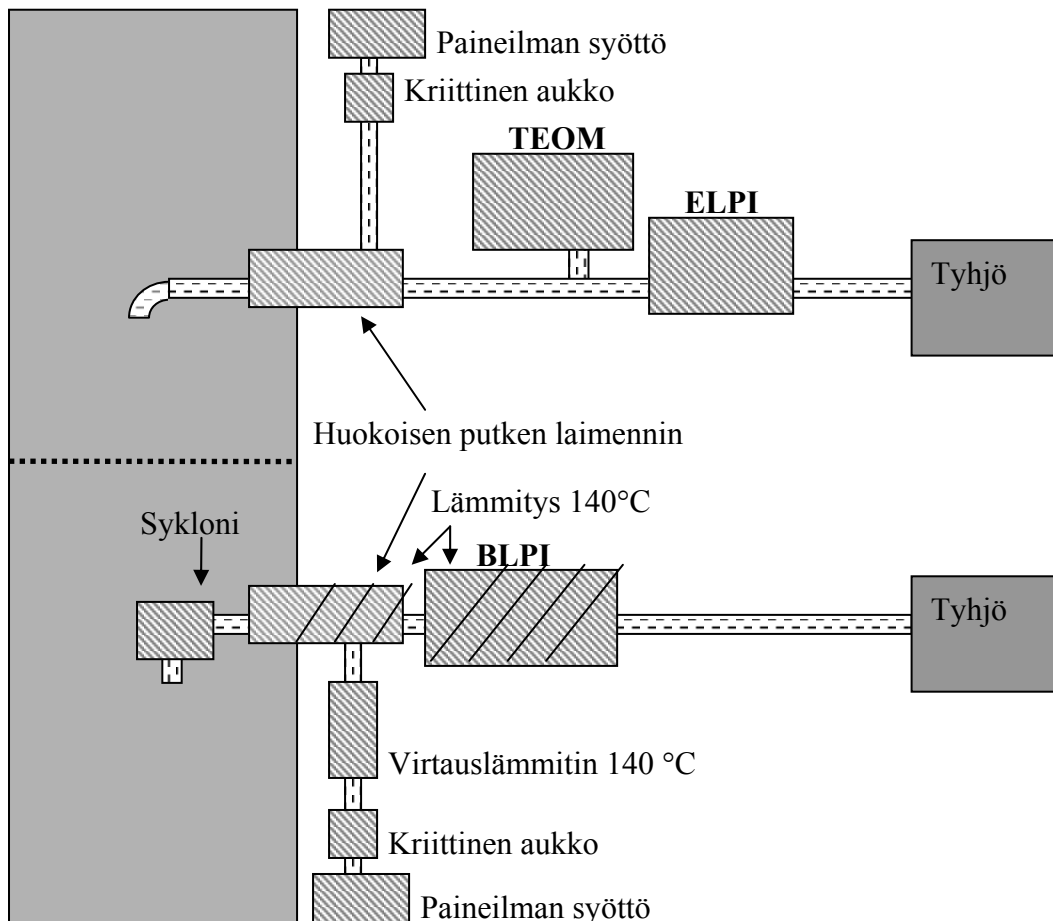
#### **3.2.1 Näytteenotto ja laimennus**

Näytteenotto pyrittiin tekemään samalla tavalla jokaisessa mittauspaikassa. Savukanavaan laitettiin sondi, jossa oli suora nokka ja esisykloni tai, mikäli esisyklonia ei käytetty, nokassa oli 90 asteen mutka. Mikäli mahdollista, nokka sijoitettiin lähelle kanavan keskipistettä. Näytteenoton isokineettisyys varmistettiin valitsemalla kulloinkin halkaisijaltaan mahdollisimman sopivankokoinen sondin nokka ja siihen sopiva näytevirtaus. Näyte laimennettiin huokoisen putken laimentimella, joka oli osittain kanavassa sisällä. Laimennusvirtausta säädettiin kriittisellä aukolla. Näytelinjoissa käytettiin ainoastaan teräsputkea ja Tygon letkua, joiden sisähalkaisija oli 1 cm.

ELPI- ja TEOM-mittaukset tehtiin kuvan 1 osoittamalla tavalla. Joissain tapauksissa laimennin oli kokonaan kanavan ulkopuolella. Laimennuksessa näyte jäähdytettiin ELPille ja TEOMille sopivaksi eli paikallisten olosuhteiden määräämään vallitsevaan lämpötilaan. Näytelinjan pituus laimentimelta mittalaitteille oli 1–2 m.



Jos olosuhteet mahdollistivat, BLPI sijoitettiin kokonaan kanavan sisälle välittömästi syklonin jälkeen. Tällöin näytettä ei ollut tarvetta laimentaa. Useimmiten kuitenkin BLPI jouduttiin jättämään kanavan ulkopuolelle ja käyttämään laimennusta, kuten kuvassa 1. BLPI sijoitettiin kuitenkin lähes välittömästi laimentimen perään. Tällöin BLPI ja laimennusilma lämmitettiin noin 140 °C lämpötilaan. Lämpötila valittiin BLPI:ssä käytettyjä Nuclepore-polykarbonaatti-keräyskalvoja ajatellen, jotka alkavat sulaa jo noin 140 °C lämpötilassa.



*Kuva 1. Kaaviokuva yleisimmin käytetystä mittauskonfiguraatiosta.*

Joissain mittauksissa käytettiin O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-NO-kaasuanalysointia laimennussuhteen seuraamiseen. Analysointilaite kytkettiin rinnan ELPI:n ja TEOMin tai BLPI:n kanssa ja laimennetun näytteen CO<sub>2</sub>- ja NO-pitoisuuksia verrattiin savukanavan vastaaviin pitoisuuksiin. Pitoisuudet savukanavassa mitattiin samanaikaisesti laitteiden omilla analysaattoreilla tai FTIR:llä tai myöhemmin samalla O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-NO-kaasuanalysointilaiteella.

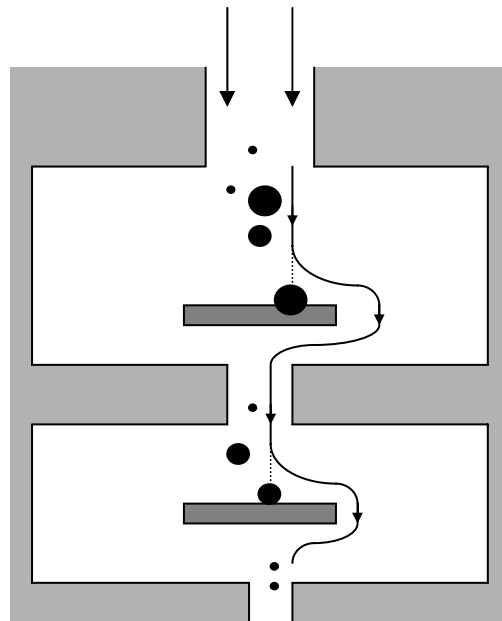
Näytteet elektronimikroskooppia varten kerättiin joko termoforeesiin tai sähkösuodattimeen perustuvalla menetelmällä. Termoforeesikeräin on sondi, jonka päähän keräysalusta kiinnitetään. Keräysalustaa jäähdytetään ilmalla laitteesta sondia kanavaan.

Jäähdytysilmavirtaus katkaistaan hetkeksi, jolloin kylmä keräysalusta kerää kuumia hiukkasia. Sähkösuodatinkeräimessä hiukkaset varataan ja kerätään keräysalustalle sähkökentällä. Koejärjestely on samanlainen kuin ELPillä ja TEOMilla kuvassa 1.

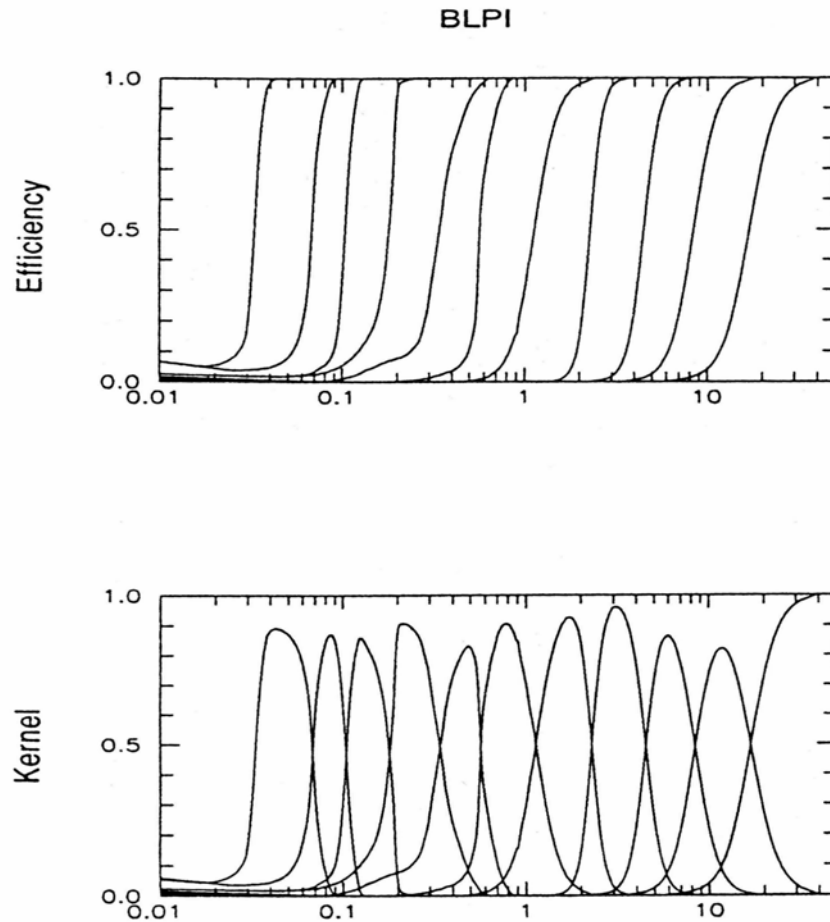
### 3.2.2 Massakokojakaumat (BLPI)

BLPI, Berner Low Pressure Impactor, on hiukkasten massapitoisuuden ja massakokojakauman määrittämiseen käytetty laite. Impaktorissa virtaus kulkee kapean suuttimen läpi nopeudella  $v$ . Suuttimen jälkeen virtaus kääntyy  $90^\circ$ . Halkaisijaa  $D_{50}$  suuremmat hiukkaset eivät seuraa virtausta vaan törmäävät keräysalustalle ja jäävät siihen kiinni. Impaktorin kaaviokuva on esitetty kuvassa 2. Käytännössä katkaisuraja  $D_{50}$  on hiukkaskoko, jonka keräystehokkuus on 0,5. Kuvassa 3 on esitetty BLPI:n keräystehokkuuskäyrät sen jokaiselle 11 asteelle. Kernel on teoreettinen hiukkaskokojakauma kullekin BLPI:n asteelle saatavista hiukkasista, ja se on laskettu keräystehokkuuskäyrästä. Lämpötilassa  $140^\circ\text{C}$  BLPI:n katkaisuraja pienimmällä asteella on  $0,022\ \mu\text{m}$  sekä suurimmalla  $16,22\ \mu\text{m}$  ja virtausnopeus sen läpi on  $19\ \text{l/min}$  (NTP) (Keskinen et al., 1992).

Massakokojakaumamittauksissa ennen impaktoria käytettiin sykklonia keräämään kaikkein suurimmat hiukkaset. Esisyklonin katkaisuraja vaihteli mittauksissa viidestä kymmeneen mikrometriin riippuen lähinnä sykklonin koosta ja näytevirtauksen suuruudesta.



Kuva 2. Moniasteisen impaktorin toimintaperiaate.



Kuva 3. BLPI:n keräystehokkuuskäyrät ja niistä laskettu teoreettinen kokojakauma kul-  
lekin BLPI:n asteelle (Kauppinen 1991).

Keräysalustana käytettiin joko reiättömiä Nuclepore-polykarbonaattisuodatinkalvoja tai alumiinifoliota. Polykarbonaattikalvoa valmistetaan nimenomaan kemiallisia analyysejä varten, kun taas alumiinifolioalustoja on hieman helpompi käsitellä ja punnita. Alustat leikataan oikean muotoisiksi stanssaamalla ja rasvataan Apiezon L ultra high -tyhjiö-rasvalla. Rasvaus vähentää hiukkasten pomppaamista alustasta niiden osuessa siihen. Rasvauksen jälkeen kalvoja paistettiin uunissa 4–16 tuntia 140–150 °C lämpötilassa. Polykarbonaattikalvot kestävät muotoaan muuttamatta noin 140 °C lämpötilan. Paistami-  
sen jälkeen kalvot punnitaan. Punnituksen toistettavuudeksi voi arvioida  $\pm 4 \mu\text{g}$  punnitusta kohden. Impaktoriin pyritään keräämään hiukkasia noin 10 mg tai noin 1 mg astetta kohti.

### 3.2.3 Lukumääräkokojakaumat (ELPI)

ELPI, Electric Low Pressure Impactor, on moniasteinen alipaineimpaktori kuten BLPI. Erona on, että ennen impaktoria hiukkaset varataan neulavaraajalla ja kullakin asteella oleva varaus mitataan herkällä elektrometrillä jatkuvatoimisesti. Virtajakaumasta ELPI

laskee hiukkasten lukumääräkokojakauman. Hiukkasten kokojakaumaa ja sen muutoksia voidaan monitorilta seurata reaaliaikaisesti. ELPiissä impaktoriasteita on 12, ja sen mittaama hiukkasten kokoalue on 30 nm – 10 µm. Joissakin mittauksissa käytettiin myös ELPIä, jossa alimman impaktoriasteen tilalla oli suodatin. Suodatinasteella saadaan kerättyä 30 nm:ä pienemmätkin hiukkaset. Virtausnopeus ELPIn läpi on 10 l/min (NTP).

### 3.2.4 Massapitoisuus (TEOM)

TEOM, Tapered Element Oscillating Microbalance, on jatkuvatoiminen hiukkasten massapitoisuusmittari. TEOMin toiminta perustuu värähtelevään elementtiin, jonka päässä on hiukkaset keräävä suodatin. Näytevirtaus 3 l/min (NTP) kulkee suodattimen ja värähtelijän läpi. Kun suodattimen massa muuttuu, myös värähtelijän taajuus muuttuu. Värähtelytaajuuden  $f$  muutoksesta voidaan laskea suodattimelle kertyneiden hiukkasten massa  $dm$  värähtelijän jousivakion ollessa  $K$  (Pataschnick & Rupprecht 1999)

$$dm = K \left( \frac{1}{f_2^2} - \frac{1}{f_1^2} \right) \quad (1)$$

TEOM mittaa värähtelijän taajuuden noin kahden sekunnin välein. Saatavan signaalin kohina on suuri, joten siihen on käytettävä pitkää keskiarvoistamista. Tämän takia kovin nopeita massapitoisuuden vaihteluita ei voida havaita. Useimmiten käytetyn keskiarvoistuksen pituus oli kaksi minuuttia.

### 3.2.5 IC-analyysit

Vesiliukoiset anionit ja kationit analysoitiin ionikromatografialla. Impaktorikeräysalustoista leikattiin neljäsosa IC-analyysiä varten, ja näytteet liuotettiin 10 ml:aan puhdistettua vettä. Tarvittaessa näytteitä laimennettiin sopivan analyysipitoisuuden saavuttamiseksi.

### 3.2.6 ICP-MS-analyysit

Yleisimmät raskasmetallit pienhiukkasissa analysoitiin ionikytketyllä plasmamassaspektrometrillä. Impaktorikeräysalustoista leikattiin neljäsosa ICP-MS-analyysiä varten, ja näytteet liuotettiin 2 % HF ja 10 % HNO<sub>3</sub> -liuotuksella.

### **3.2.7 Orgaanisen ja epäorgaanisen hiilen pitoisuudet**

Orgaaniset (OC) ja epäorgaaniset (EC) hiilipitoisuudet määritettiin termo-optisella hiilianalyysaattorilla. Laite käyttää kaksivaiheista termistä menetelmää EC:n ja OC:n erottamiseksi. Optisella korjauksella erotetaan palanut OC EC:stä. Hiilianalyysijä varten erotettiin hiukkaset kahteen fraktioon virtuaali-impaktorilla, hieno ja karkea, joiden katkaisurajana oli 2,5 µm. Hiukkaset kerättiin kvartsikuitusuodattimille, joita oli kuumentettu 900 °C:ssa ennen käyttöä.

## **3.3 Kaasuanalyysit**

Laitoksella 3 mitattiin jatkuvatoimisesti savukaasun kaasukomponentteja FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) -analyysaattorilla. Infrapunaspektrometria perustuu kaikkien kaasujen, lukuun ottamatta jalokaasuja ja kaksiatomisia samanytimisiä kaasuja (esim. N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>), absorboimaan infrapunasäteilyyn kullekin kaasulle ominaisilla aallonpituuksilla. FTIR mittauksen tuloksena on spektri, josta voidaan määrittää, mitä komponentteja näytekaasussa esiintyy. Kvantitatiivinen analyysi saadaan absorptiivivojen voimakkuuksien perusteella (VTT Prosessit 2004). Näyte johdettiin poistokanavasta analyysaattorille lämmitettyä linjaa pitkin. FTIR:n ja linjojen lämpötila oli 150 °C. Yksittäisten komponenttien määrittäminen mittauksissa käytetyllä FTIR-analyysaattorilla on noin 0,5 ppm.

## **3.4 Prosessiparametrit**

Hiukkaspitoisuus riippuu kattilan tehosta, lämpötilasta ja muista parametreista. BLPI mittaukset kestivät suodattimien jälkeen 10 minuutista 100 minuuttiin. Ennen suodattimia keräysaika oli noin yksi minuutti. Kattiloiden ajaminen mahdollisimman korkealla vakiokuormalla mittausten aikana olisi ollut mittausten kannalta optimaalisin tilanne, mutta käytännössä tämä ei ollut mahdollista. Mitatut hiukkaspitoisuudet kertovatkin päästöistä vain sillä hetkellä vallinneissa olosuhteissa. Taulukoihin 1 ja 2 on listattu tärkeimpien prosessiparametrien keskiarvot mittausten aikana.

Taulukko 1. Prosessiparametrien keskiarvoja mittausten aikana, ilmoitetut tehot ovat polttoainetehoja.

	Laitos 1 60 MW Polttoaine A	Laitos 1 60 MW Polttoaine B	Laitos 2 150 MW Polttoaine A	Laitos 2 150 MW Polttoaine B	Laitos 3 90 MW	Sintraamo
<b>P</b> , mittausten aikainen teho [MW]	34	27–35	100	100	65	-
<b>T</b> , peti [°C]	805	810	850	830	940	>1 100
<b>T</b> , savukaasu Ennen suod. [°C]	145	145	150	155	175	100
<b>T</b> , savukaasu Jälkeen suod. [°C]	135	135	150	155	170	-
Savuk. nopeus Jälkeen suod. [m/s]	9	9	8–19	8–19	12–13	17
Savukaasun määrä [m <sup>3</sup> /s] (NTP)	35	35	30–75	30–75	39–42	3,7
<b>O<sub>2</sub></b> Kattila [%]	5	5	3,5	3,4	4,1	16
HCl Jälkeen suod. [ppm]	<1	15	-	-	7	-
SO <sub>2</sub> Jälkeen suod. [ppm]	1	1	-	-	15	500
CO Jälkeen suod. [ppm]	8	9	-	-	20	10 000

Taulukko 2. Prosessiparametrien keskiarvoja mittausten aikana, tehot polttoainetehoja.

	<b>Laitos 4 250 MW</b>	<b>Laitos 5 250 MW</b>
<b>P</b> , mittausten aikainen teho [MW]	225	240
<b>T</b> , peti, alapesä (maks. lämpötila) [°C]	1 000	1 100
<b>T</b> , savukaasu Ennen suodatinta [°C]	170	187
<b>T</b> , savukaasu Jälkeen suodattimen [°C]	160	176
Savukaasun nopeus Jälkeen suodattimen [m/s]	20	19
Savukaasun määrä [m <sup>3</sup> /s] (NTP, märkä)	95	90
<b>O<sub>2</sub></b> Kattila [%]	3,0	3,2
<b>SO<sub>2</sub></b> Jälkeen suodattimen [mg/m <sup>3</sup> ] (NTP)	2	2
<b>CO</b> Jälkeen suodattimen [mg/m <sup>3</sup> ] (NTP)	120	60

### 3.5 Näytteenotto- ja laimennusmenetelmän kehitys

Laimennuksessa kondensoituvalla kaasulla, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tutkittiin laimennusmenetelmää kolmella eri huokoisen putken laimentimella sekä laimennusilman lämpötilan vaikutusta kondensatioon kolmessa lämpötilassa.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:n lähdeaineina toimivat SO<sub>2</sub>-kaasu ja VOSO<sub>4</sub> syötettiin uuniin, jonka lämpötila oli 800 °C tai 1 000 °C. VOSO<sub>4</sub>:stä oli tehty 1 %:n vesiliuos, josta ultraäänigeneraattorilla uuniin tuotettiin noin 5µm:n pisaroita. Unin lämpötilan ollessa 1 000 °C myös vanadiinia höyrystyi, mitä ei tapahtunut vielä 800 °C:ssa. Täten saatiin aikaiseksi kaksi erilaista hiukkaskokojakaumaa. Mitatut lukumääräkokojakaumat esitetään kuvissa 4 ja 5. Uunissa

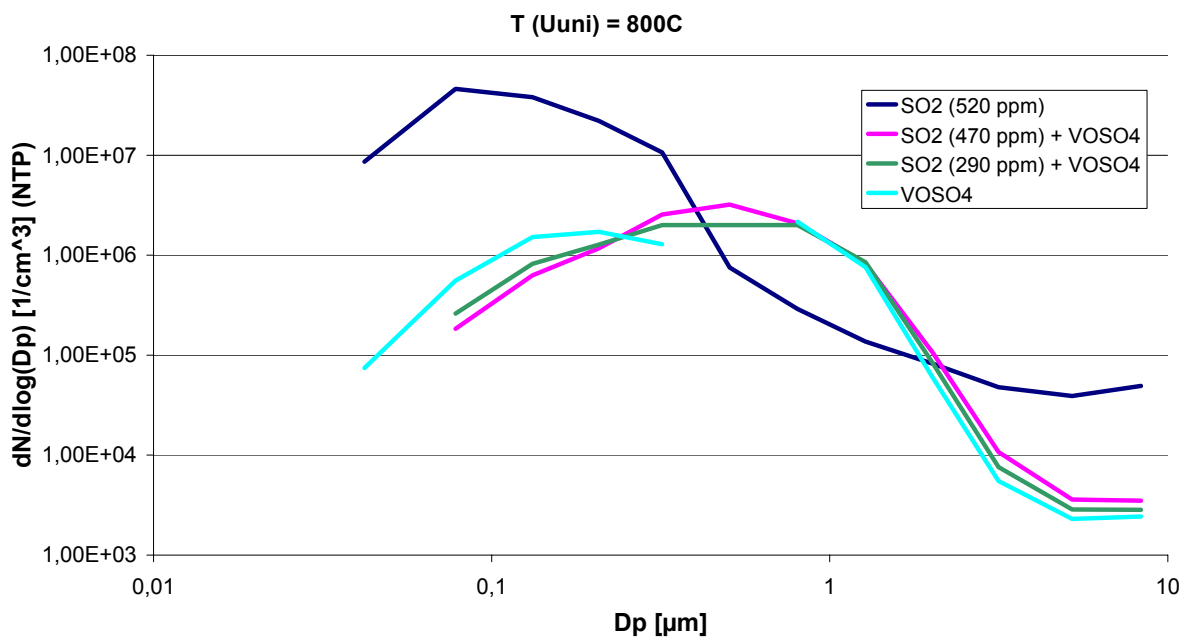
SO<sub>2</sub> muuttuu SO<sub>3</sub>:ksi vanadiinin toimiessa katalyyttinä. SO<sub>3</sub> on hyvin epästabiili ja reagoi veden kanssa rikkihapoksi. Laimennuksessa rikkihappo tiivistyy hiukkasiksi, joiden massapitoisuutta mitattiin TEOM:llä ja lukumääräkokojakaumaa ELPI:llä. Jäljelle jääneen SO<sub>2</sub>:n pitoisuutta mitattiin SO<sub>2</sub>-analysointorilla. Mittaukset tehtiin neljällä SO<sub>2</sub>- ja VOSO<sub>4</sub>-sekoitussuhteella. BLPI:llä tutkittiin syntyneiden hiukkasten massakokojakaumaa kolmessa mittauslämpötilassa: 55 °C, 100 °C ja 150 °C.

Kolmella eri laimentimella tehdyissä mittauksissa ei laimentimien välille saatu eroja hiukkasten massapitoisuuksissa tai lukumääräkokojakaumissa mittaustarkkuuden rajoissa. TEOM:llä mitattu vanadiinihiukkasten massapitoisuus oli 50 % pienempi kokeissa, joissa uuni oli 1 000 °C, vaikka olosuhteet muuten olivat samat kuin uunin ollessa 800 °C. Tulokset mitatuista SO<sub>2</sub>-pitoisuuksista ja hiukkasten massapitoisuuksista esitetään taulukossa 3. Testattaessa laimennusilman lämpötilan vaikutusta kondensatioon saatiin 55 °C:n, 100 °C:n ja 150 °C:n lämpötiloissa selkeät erot massapitoisuuksissa. 55 °C:ssa hiukkasiin kondensoitui rikkihappoa eniten. Mitatut massakokojakumat esitetään kuvassa 6.

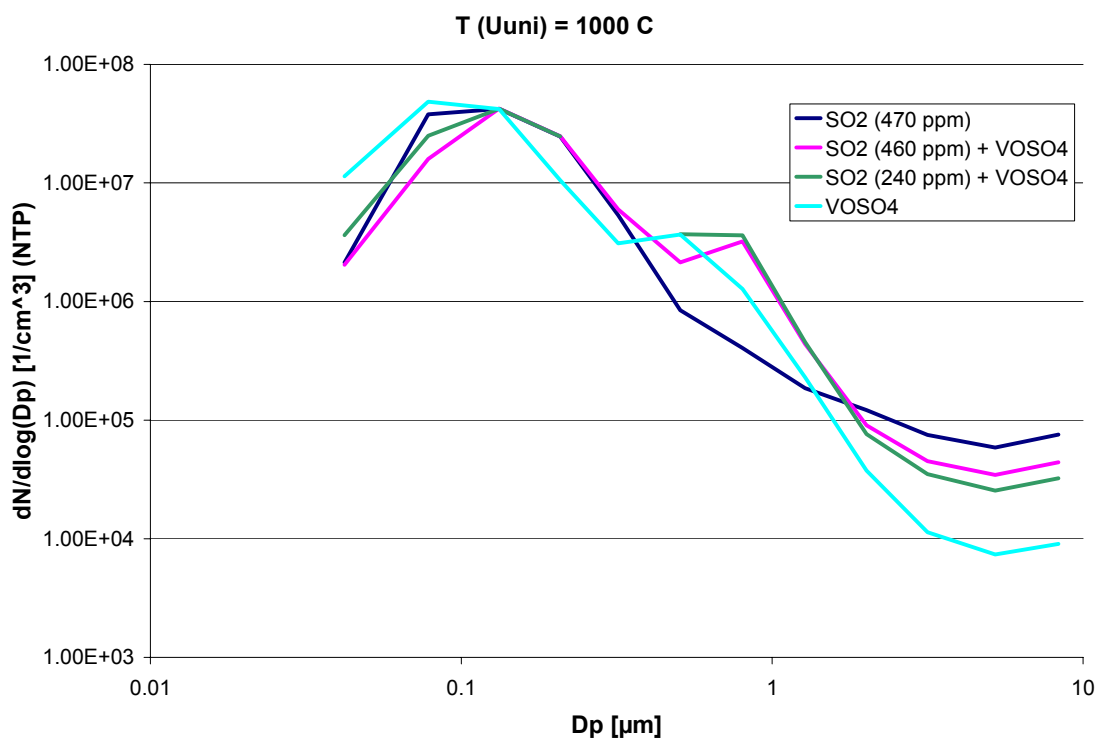
*Taulukko 3. Mitatut SO<sub>2</sub>- ja massapitoisuudet kolmen laimentimen kokeissa.*

	SO <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> syöttö 590 ppm		SO <sub>2</sub> + VOSO <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> syöttö 590 ppm		SO <sub>2</sub> + VOSO <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> syöttö 390 ppm		VOSO <sub>4</sub> -	
	SO <sub>2</sub> [ppm]	C <sub>m</sub> [mg/m <sup>3</sup> ] (NTP)	SO <sub>2</sub> [ppm]	C <sub>m</sub> [mg/m <sup>3</sup> ] (NTP)	SO <sub>2</sub> [ppm]	C <sub>m</sub> [mg/m <sup>3</sup> ] (NTP)	SO <sub>2</sub> [ppm]	C <sub>m</sub> [mg/m <sup>3</sup> ] (NTP)
Laimennin 1								
800 °C	520	115	470	310	290	300	50	240
1 000 °C	470	120	460	210	240	180	50	110
Laimennin 2								
800 °C	450	100	440	290	250	290	-	230
1 000 °C	480	130	450	240	270	210	50	120
Laimennin 3								
800 °C	500	120	480	300	-	-	60	230
1 000 °C	500	120	-	240	-	-	-	-

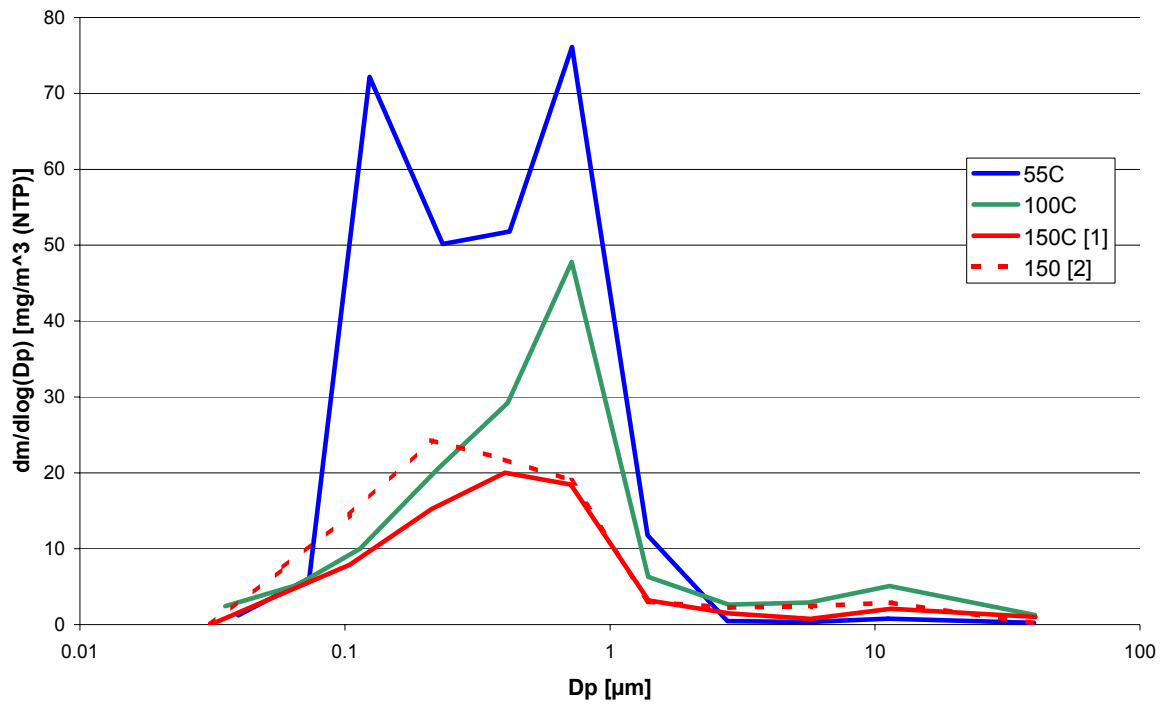




*Kuva 4. ELPI:n lukumääräkokojakaumat, kun uunin lämpötila oli 800 °C.*



*Kuva 5. ELPI:n lukumääräkokojakaumat, kun uunin lämpötila oli 1 000 °C ja osa vanadiinista höyrystyi.*



Kuva 6. Rikkihapon kondensoituminen hiukkasiin laimennuskaasun eri lämpötiloilla.

## 4. Tulokset

### 4.1 Yhteenvedo mitatuista prosesseista

Mittauksia tehtiin kolmessa leijupetivoimalaitoksessa, joissa polttoaineena käytettiin biomassaa, sekä terästehtaan sintraamolla ja kahdella soodakattilalla. Leijupeti- ja soodakattiloilla mittauksia tehtiin ennen hiukkaserotuslaitteistoa ja sen jälkeen. Laitoksella 3 oli käytössä letkusuodatin, ja laitoksilla 1, 2, 4 ja 5 sähkösuodatin. Sintraamon mittauspiste oli multisyklonin jälkeen.

Laitos 1 oli teholtaan 60 MW:n BFB, ja polttoaineina oli kaksi seosta. Seoksessa A oli polttoainetehosta 30 % turvetta ja 70 % sahanpurua. Seos B koostui noin 12 %:sta yhdyskuntajätettä, 18 %:sta turvetta ja 70 %:sta sahanpurua. Laitoksen 2, 150 MW CFB, polttoaineena käytettiin kuorta ja lietettä syötetystä polttoaineen kokonaismassavirrasta joko noin 1 % polttoaineessa A tai 2 % polttoaineessa B. Laitoksessa 3, 90 MW BFB, polttoaine oli noin 49 % kuorta ja 49 % turvetta ja 2 % lietettä syötetystä massasta. Soodakattiloissa, laitoksissa 4 ja 5, poltettiin mustalipeää.

### 4.2 Polttoaineiden ominaisuudet ja koostumus

Laitoksen 1 polttoaineesta analysoitiin kaikki kolme komponenttia erikseen ja komponenteista laskettiin poltettavan seoksen pitoisuudet. Laitoksilla 2 ja 3 polttoainenäyte otettiin syöttölinjalta sekoituksen jälkeen. Polttoaineiden kemialliset koostumukset esitetään taulukossa 4. XRF:llä ja IC- tai ICP-MS-analyyseillä saadut pitoisuudet laitoksella 1 erosivat jonkin verran toisistaan. Pienillä pitoisuuksilla erot saattoivat olla suuria, mutta yli 1 000 ppm:n pitoisuudet olivat molemmilla analyyseillä samaa suuruusluokkaa. Taulukossa 4 on käytetty IC- tai ICP-MS-analyysitulosta, mikäli alkuaine oli analysoitu molemmilla menetelmillä. Nolla tarkoittaa pitoisuutta alle määrittäysrajan ja viiva, '-', sitä, että ainetta ei ole analysoitu. Pitoisuudet on ilmoitettu pitoisuutena tuhkassa. Ilmoitettu tuhkapitoisuus on kuivatun polttoainenäytteen tuhkapitoisuus.

Taulukko 4. Tuhkistettujen polttoaineiden kemialliset koostumukset, mg/kg tuhkasta.

	Laitos 1, A Turve, puru [mg/kg]	Laitos 1, B Turve, puru, jäte [mg/kg]	Laitos 2, A Kuori, 1 % liete [mg/kg]	Laitos 2, B Kuori, 2 % liete [mg/kg]	Laitos 3 Turve,kuori, liete [mg/kg]
<b>Cl</b>	2 820	11 500	1 000	1 000	2 340
<b>Ca</b>	206 000	183 000	214 000	246 000	99 800
<b>K</b>	33 800	31 500	40 100	33 200	17 300
<b>Na</b>	5 430	16 500	8 600	10 000	6 440
<b>S</b>	12 000	12 500	8 370	9 040	5 100
<b>SO4</b>	9 500	19 000	-	-	4 670
<b>As</b>	52	38	10	0	22
<b>Co</b>	44	50	60	40	20
<b>Cr</b>	115	505	110	96	466
<b>Cu</b>	174	1 300	90	100	73
<b>Mn</b>	10 700	7 240	9 420	8 610	3 320
<b>Ni</b>	115	153	60	60	279
<b>Pb</b>	87	533	30	40	180
<b>Sb</b>	0	34	0	0	17
<b>V</b>	170	97	54	42	26
<b>Cd</b>	4,1	13	-	-	2,8
<b>Tl</b>	0	0	-	-	1
<b>Tuhka- pitoisuus [%]</b>	1,9	2,8	3,7	3,2	8,0

### 4.3 Hiukkaspitoisuudet

Mitatut hiukkasten kokonaismassapitoisuudet laitoksissa esitetään taulukoissa 5 ja 6 sekä niiden massakokojakaumat kuvissa 7–11. Taulukoissa 5 ja 6 ovat eriteltyinä myös BLPI:llä saatu pitoisuus ilman esisyklonia sekä laskettu alle 1 µm:n kokoisten pienhiukkasten osuus. Kaikki ilmoitetut pitoisuudet ovat pitoisuuksia märässä kaasussa, paitsi laitoksilla 4 ja 5 mitatut standardin SFS 4866 mukaiset tulokset, jotka on annettu myös pitoisuuksina kuivassa kaasussa. Laitoksilla 4 ja 5 ei ole eritelty massapitoisuutta alle 1 µm:n hiukkasille, sillä kokojakauma on yksihuippuinen, ja sen maksimi on juuri 1 µm:n kohdalla.

Lukumääräkokojakaumat laitoksilla ennen ja jälkeen suodattimen esitetään kuvassa 12. Lukumääräkokojakauman huippu on noin 0,2 µm laitoksilla 1 ja 3 sekä 1µm laitoksilla 4 ja 5. Laitoksella 2 ja sintraamolla ELPI ei ollut käytössä.

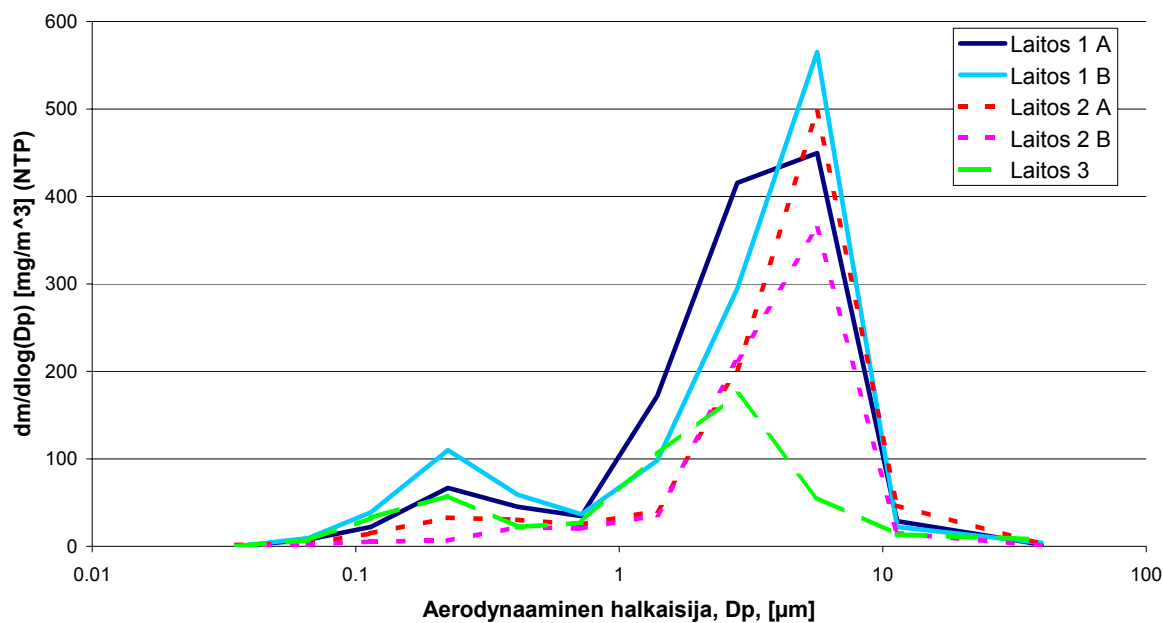
*Taulukko 5. Kokonais- ja pienhiukkas- ( $D_p < 1\mu\text{m}$ ) massapitoisuudet,  $C_m$ , laitoksissa 1, 2 ja 3 ennen ja jälkeen suodattimen sekä sintraamolla.*

	<b>Laitos 1 A</b>	<b>Laitos 1 B</b>	<b>Laitos 2 A</b>	<b>Laitos 2 B</b>	<b>Laitos 3</b>	<b>Sintraamo</b>
<b><math>C_m</math> (BLPI+sykloni)</b> Ennen suodatinta [mg/m <sup>3</sup> ] (NTP)	740	1 010	2 660	650	730	-
<b><math>C_m</math> (BLPI)</b> Ennen suodatinta [mg/m <sup>3</sup> ] (NTP)	380 ( $<8\mu\text{m}$ )	380 ( $<8\mu\text{m}$ )	270 ( $<8\mu\text{m}$ )	210 ( $<8\mu\text{m}$ )	160 ( $<4.5\mu\text{m}$ )	150
<b><math>C_m</math> (BLPI)</b> $D_p < 1\mu\text{m}$ , ennen s. [mg/m <sup>3</sup> ] (NTP)	40	62	30	15	42	43
<b><math>C_m</math> (BLPI+sykloni)</b> Jälkeen suodattimen [mg/m <sup>3</sup> ] (NTP)	-	-	-	-	13	-
<b><math>C_m</math> (BLPI)</b> Jälkeen suodattimen [mg/m <sup>3</sup> ] (NTP)	5,6	2,3 (6,4 / 35 MW)	2,6	3,4	0,3 ( $<2,5\mu\text{m}$ )	-
<b><math>C_m</math> (BLPI)</b> $D_p < 1\mu\text{m}$ , jälkeen s. [mg/m <sup>3</sup> ] (NTP)	1,4	1,0 (2,7 / 35 MW)	0,18	0,12	0,1	
<b><math>C_m</math> (TEOM)</b> Ennen suodatinta [mg/m <sup>3</sup> ] (NTP)	300–700	300	-	3 500 (kok.) 70–170 ( $<5\mu\text{m}$ )	-	70–130
<b><math>C_m</math> (TEOM)</b> Jälkeen suodattimen [mg/m <sup>3</sup> ] (NTP)	5–8	9–10	-	-	-	-
<b>Suodattimen erotustehokkuus</b> [%]	99,2	99,4	99,9	99,5	98,2	-
<b>Erotustehokkuus</b> <b><math>D_p &lt; 2.5\mu\text{m}</math></b> [%]	97,8	96,9	99,1	98,4	99,9	-
<b>Erotustehokkuus</b> <b><math>D_p &lt; 1.0\mu\text{m}</math></b> [%]	96,3	95,8	99,8	99,4	99,7	-

Taulukko 6. Kokonaismassapitoisuudet,  $C_m$ , laitoksilla 4 ja 5 ennen ja jälkeen suodattimen.

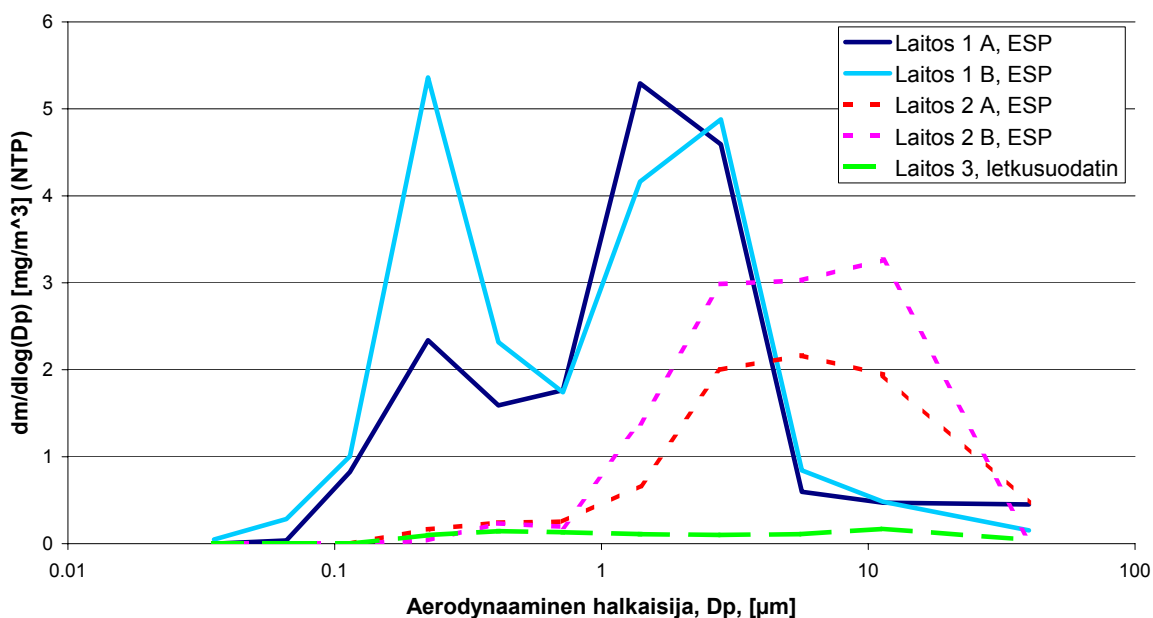
	Laitos 4	Laitos 5
$C_m$ (BLPI+sykloni) Ennen suodatinta [mg/m <sup>3</sup> ] (NTP)	14 000	13 000
$C_m$ (BLPI) Ennen suodatinta [mg/m <sup>3</sup> ] (NTP)	11 000	10 000
$C_m$ (BLPI+sykloni) Jälkeen suodattimen [mg/m <sup>3</sup> ] (NTP)	22	10
$C_m$ (BLPI) Jälkeen suodattimen [mg/m <sup>3</sup> ] (NTP)	21	10
$C_m$ (TEOM) Ennen suodatinta [mg/m <sup>3</sup> ] (NTP)	11 000	-
$C_m$ (TEOM) Jälkeen suodattimen [mg/m <sup>3</sup> ] (NTP)	30–50	6–8
$C_m$ SFS3866 Jälkeen suodattimen [mg/m <sup>3</sup> ] (NTP, dry)	40	15
$C_m$ SFS3866 Jälkeen suodattimen [mg/m <sup>3</sup> ] (NTP, wet)	31	11
Suodattimen erotustehokkuus [%]	99,8	99,9

### Ennen suodatinta, leijupetikattilat

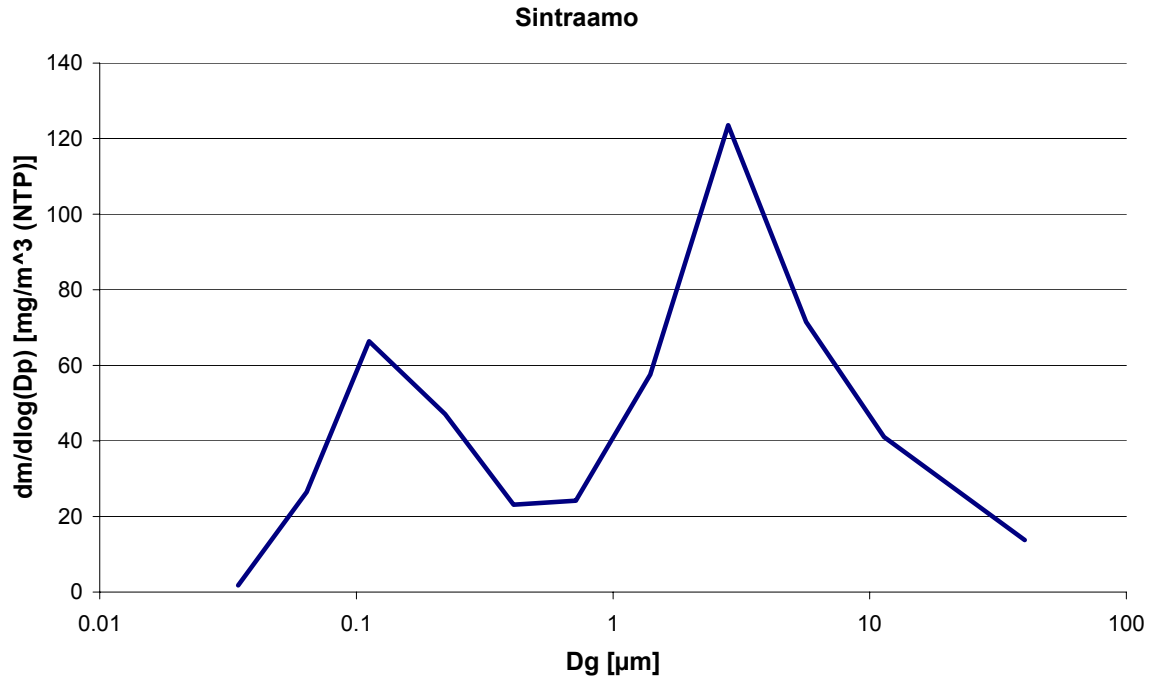


Kuva 7. Hiukkasten massakojakauma leijupetikattiloilla ennen suodatinta. Syklonin katkaisuraja on 8 μm laitoksilla 1 ja 2 sekä 4,5 μm laitoksella 3.

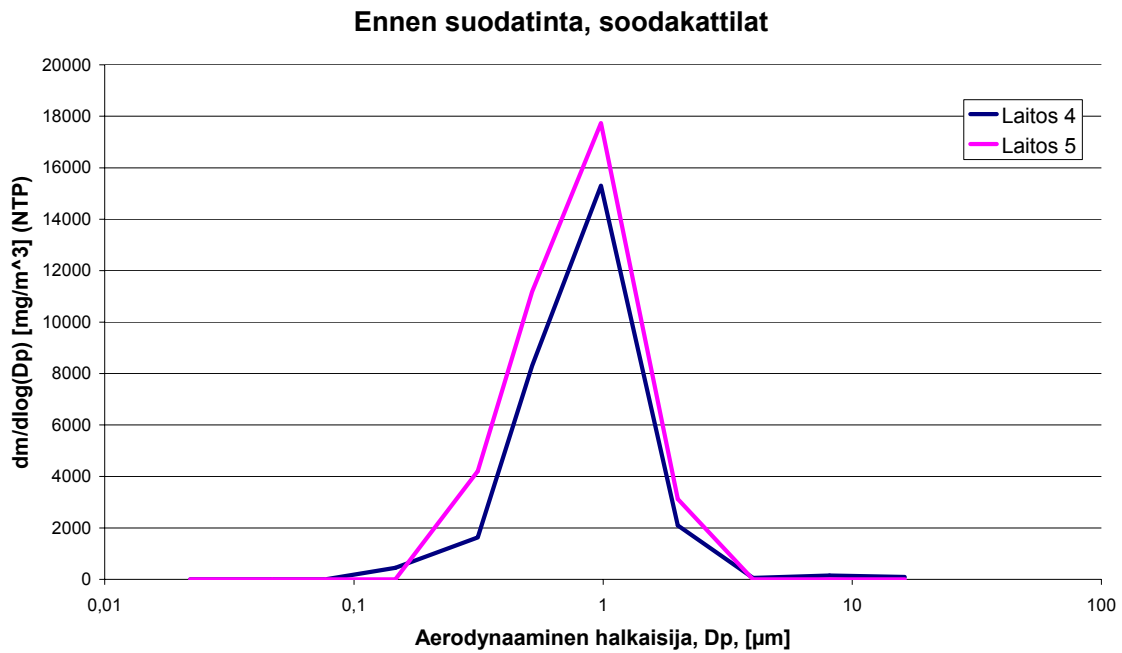
### Jälkeen suodattimen, leijupetikattilat



Kuva 8. Hiukkasten massakojakauma leijupetikattiloilla suodattimen jälkeen (ESP: sähkösuodatin). Syklonin katkaisuraja on 2,5 μm laitoksella 3.

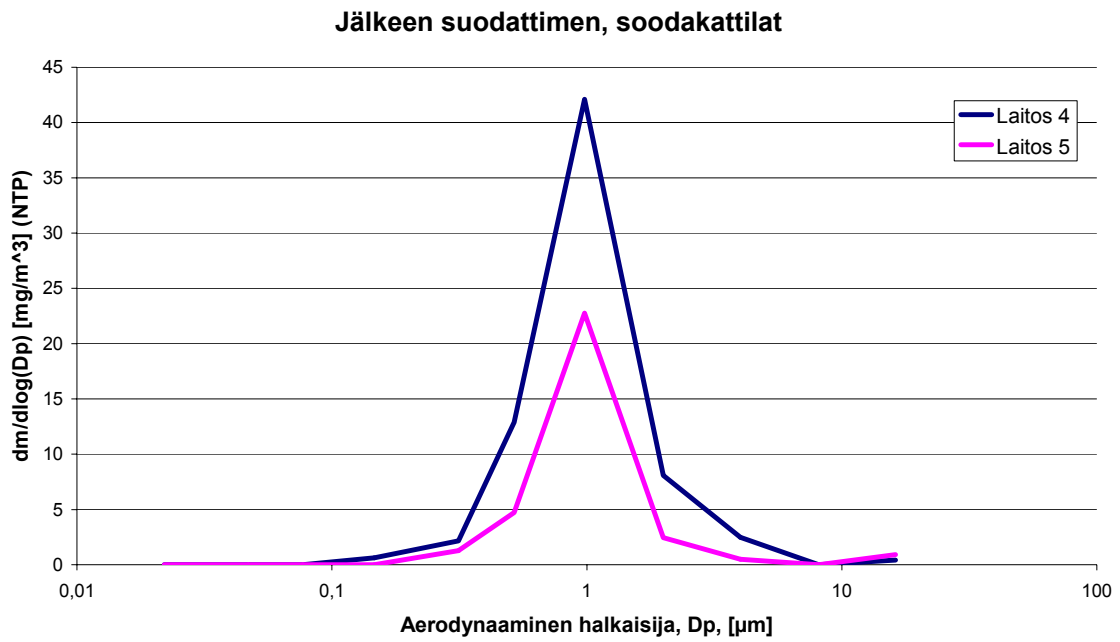


Kuva 9. Hiukkasten massakokojakauma sintraamolla multisyklonin jälkeen.

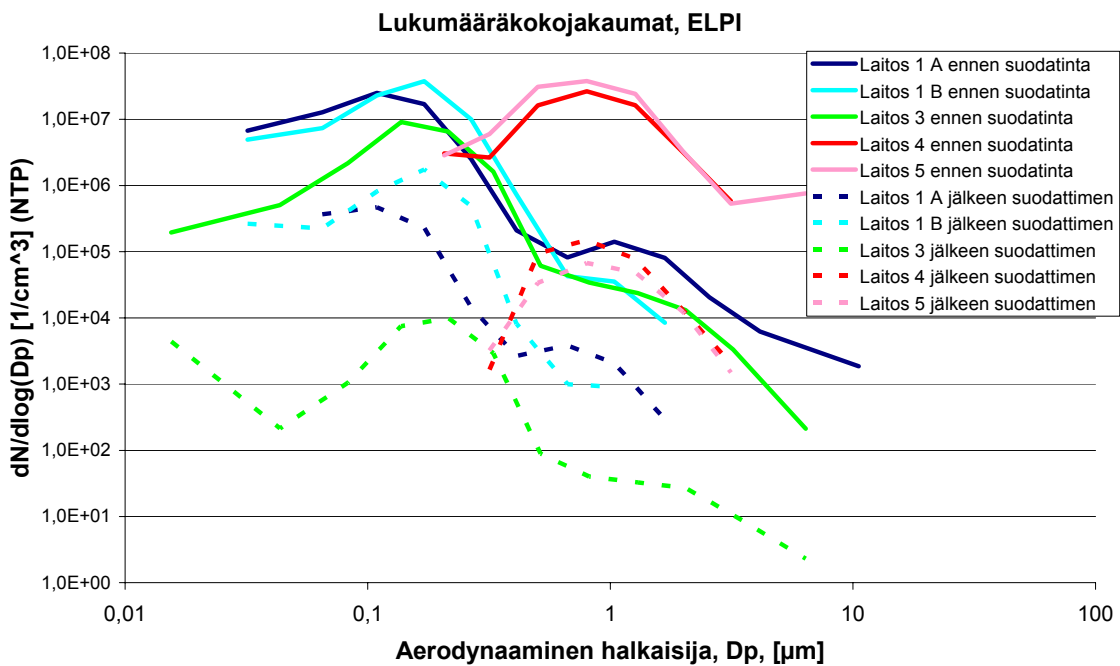


Kuva 10. Hiukkasten massakokojakauma laitoksilla 4 ja 5 ennen suodatinta. Syklonin katkaisuraja on 4 μm.





Kuva 11. Hiukkasten massakokojakauma laitoksilla 4 ja 5 suodattimen jälkeen.



Kuva 12. Lukumääräkokojakaumat laitoksilla 1, 3, 4 ja 5 ennen ja jälkeen suodattimen.

## 4.4 Alkuaineanalyysien tulokset

### 4.4.1 IC-analyysit

Impaktorikeräysalustoista leikattiin neljäsosa IC-analyysiin vesiliukoisten Ca-, K-, Na-, Cl- ja SO<sub>4</sub>-ionien pitoisuuden määrittämiseksi. Ionien pitoisuudet hiukkasissa hiukkaskoon funktiona esitetään liitteen 1 kuvissa 1–11. Poltettaessa jätettä laitoksella 1, polttoaine B, etenkin kloorin pitoisuus on huomattavan suuri muihin polttoaineisiin verrattuna. Klooriyhdisteet haihtuvat suhteellisen alhaisissa lämpötiloissa, ja korkea klooripitoisuus näkyy massakokojakaumissa suurena pitoisuutena alle mikrometrin pienhiukkasilla. Hiukkaserotuslaitteistoista kerättyjen lentotuhkanäytteiden analyysitulokset on esitetty liitteen 3 taulukoissa 1–4.

Sintraamalla pienhiukkaset koostuivat lähes yksinomaan kaliumista ja kloorista. Korkea suolapitoisuus johtui lähinnä meren läheisyydestä ja meriveden käytöstä prosessissa.

### 4.4.2 ICP-MS-analyysit

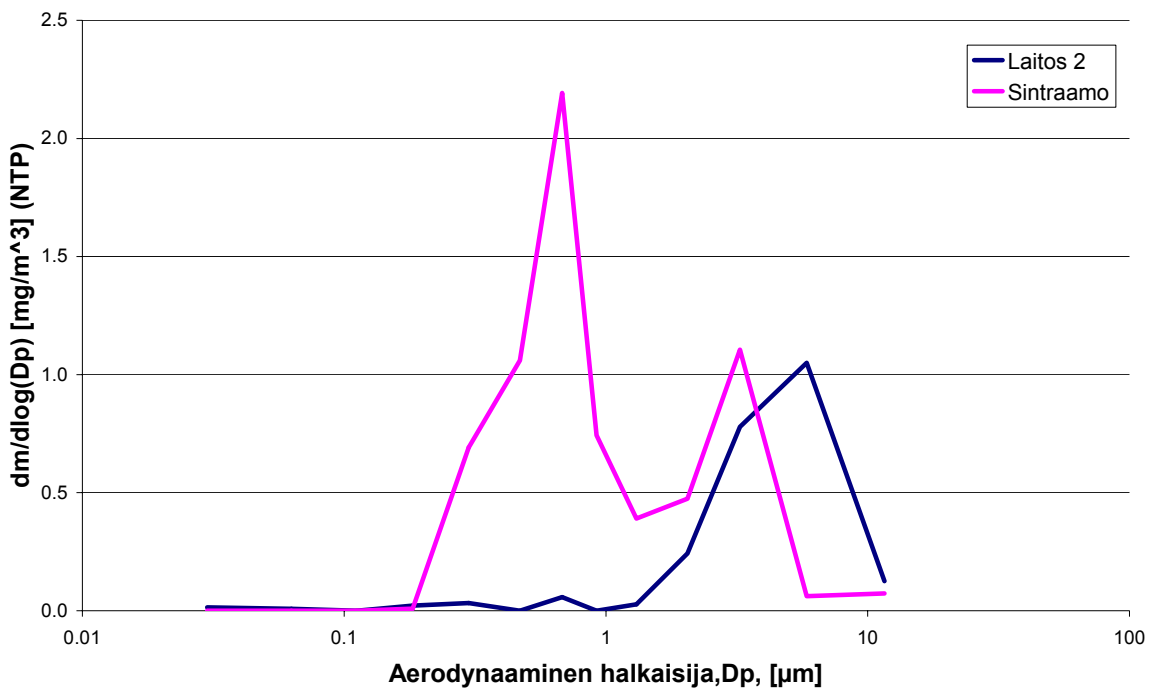
Tyypillisimmät raskasmetallit analysoitiin ICP-MS:llä. Arseenin, kadmiumin, kuparin, mangaanin, lyijyn ja talliumin massakokojakaumat esitetään liitteen 1 kuvissa 12–26. Kadmium-, kupari-, lyijy- ja talliumpitoisuudet pienhiukkasmoodissa ovat korkeat verrattuna karkeaan moodiin etenkin laitoksella 1 B, kun klooripitoisuus oli korkea sekä laitoksella 3 jossa pedin lämpötila oli korkeampi. Laitoksella 3 myös arseenilla on havaittavissa pienhiukkasmoodi. Letkusuodattimen jälkeiset massapitoisuudet laitoksella 3 olivat hyvin pienet, joten osa raskasmetallipitoisuuksista jäi alle määrittämissä. Hiukkaserotuslaitteistoista kerättyjen lentotuhkanäytteiden analyysitulokset on esitetty liitteen 3 taulukoissa 1–4.

Sintraamalla prosessin lämpötila korkeimmillaan on satoja asteita korkeampi kuin leijupetikattiloissa ja klooripitoisuus oli suuri. Täten myös As-, Cd-, Cu-, Pb- ja Tl-pitoisuudet pienhiukkasmoodissa ovat merkittävät niiden kokonaispitoisuuteen nähden.

### 4.4.3 Orgaanisen ja epäorgaanisen hiilen pitoisuudet

Laitoksella 2 hiukkasten kokonaismassapitoisuudeksi virtuaali-impaktorilla saatiin pienemmille hiukkasille ( $D_p < 2,5 \mu\text{m}$ ) 19–119 mg/m<sup>3</sup> (NTP) ja karkeammille ( $D_p > 2,5 \mu\text{m}$ ) 40–162 mg/m<sup>3</sup> (NTP). Orgaanisen hiilen pitoisuudet olivat vastaavasti 0,4–2,2 mg/m<sup>3</sup> (NTP) pienillä ja 1,1–8,3 mg/m<sup>3</sup> (NTP) karkeilla hiukkasilla. Epäorgaanisen hiilen pitoisuudet jäivät alle määrittämissä (<0,3 mg/m<sup>3</sup> (NTP)).

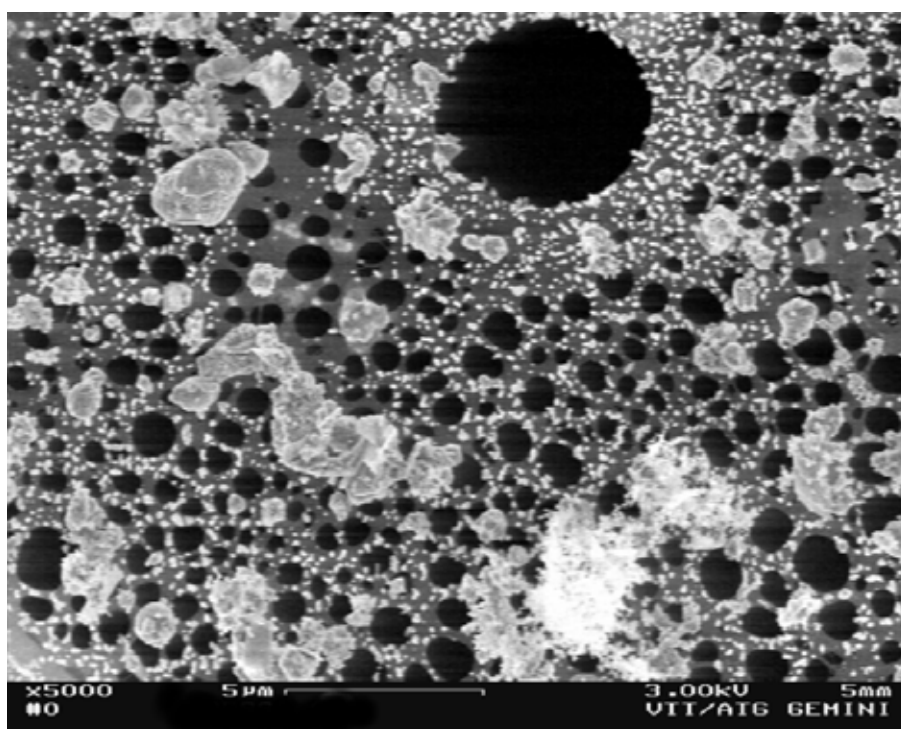
Sintraamolla kokonaishiukkaspitoisuus virtuaali-impaktorilla alle 2,5 µm hiukkasmoodissa oli 55–95 mg/m<sup>3</sup> (NTP). Tästä orgaanisen hiilen osuus oli 1,6–3,0 mg/m<sup>3</sup> (NTP). Epäorgaanisen hiilen pitoisuus oli alle määrittäysrajan (<0,2 mg/m<sup>3</sup> (NTP)). Yli 2,5 µm:n hiukkasia saatiin kerättyä vain yhdessä mittauksessa, jossa pitoisuudeksi saatiin 7 mg/m<sup>3</sup> (NTP), josta orgaanisen hiilen osuus oli 0,5 mg/m<sup>3</sup> (NTP). Kuvassa 13 esitetään orgaanisen hiilen massakokojakaumat laitoksella 2 ja sintraamolla.



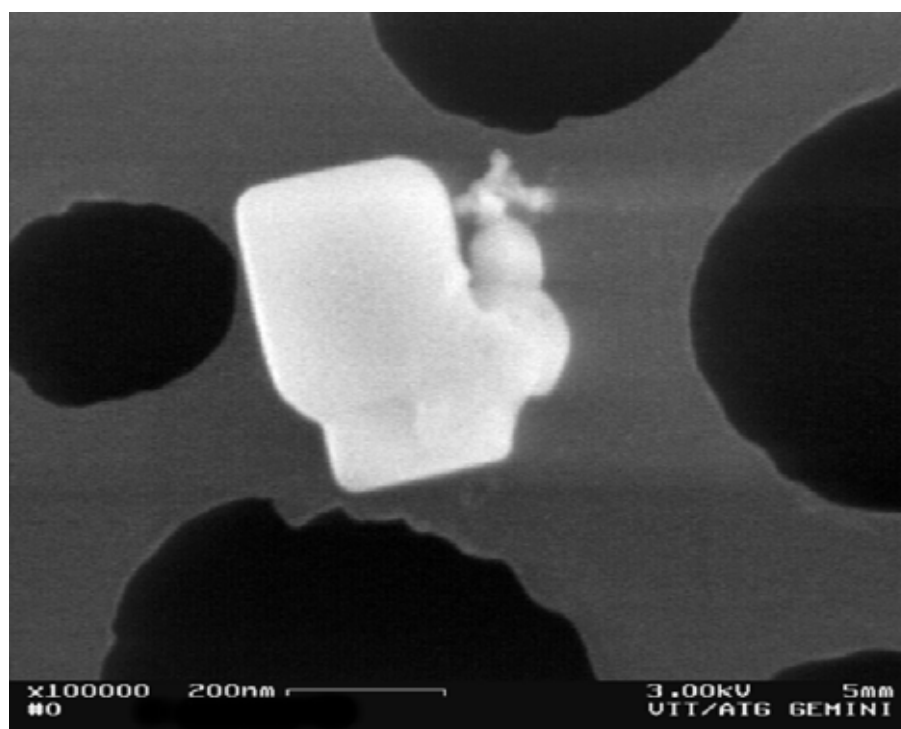
Kuva 13. Orgaanisen hiilen massakokojakaumat Laitoksella 2 ja sintraamolla.

#### 4.4.4 Elektronimikroskopia

Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla havaittiin yhtä mikrometriä suurempien hiukkasten olevan huokoisia agglomeraatteja ja alle 1µm pienhiukkasten olevan useimmiten yksittäisiä, lähes pallomaisia hiukkasia tai vain muutamien hiukkasten muodostamia agglomeraatteja. Kuvissa 14 ja 15 on laitoksesta 1 kerättyjä hiukkasnäytteitä eri suurennoksilla. Suurten hiukkasten muoto on vaihtelevaa. Kuvassa 15 on yksittäinen noin 0,3 µm kiderakenteinen kuutiomainen hiukkanen. Kuvissa mustat alueet ovat keräyssuodattimen reikiä ja harmaa alue suodatinta.



*Kuva 14. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva hiukkasista laitokselta 1.*

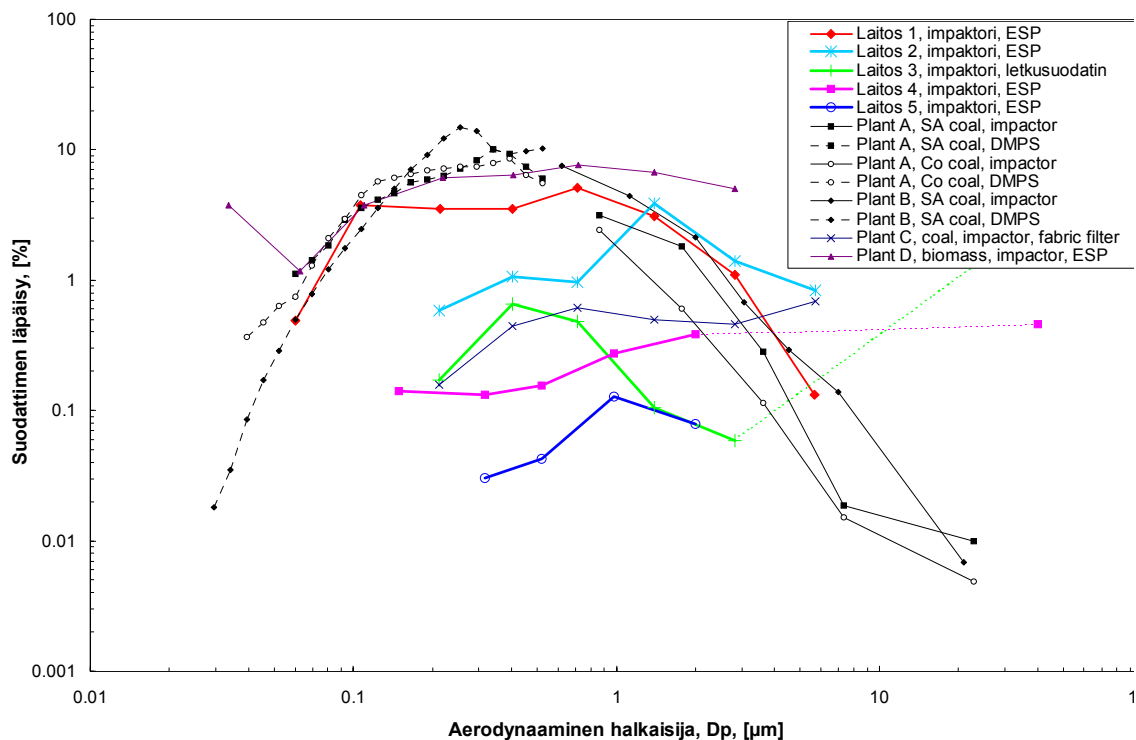


*Kuva 15. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva yksittäisestä hiukkasesta laitokselta 1.*

## 4.5 Tulokset hiukkaserotuslaitteistojen toiminnasta

Kuvassa 16 esitetään hiukkaserotuslaitteistojen läpäisykäyrät laitoksilla 1, 2, 3, 4, ja 5 sekä neljällä muulla laitoksella, jotka ovat nimeltään Plant A, B, C ja D. Laitoksilla A ja B oli polttoaineina kaksi erilaista kivihiiltä: Sa coal ja Co coal. Laitoksella C poltettiin myös kivihiiltä ja laitoksella D biomassaa. Laitoksilla 3 ja Plant C oli käytössä letku- ja muilla sähkösuodatin.

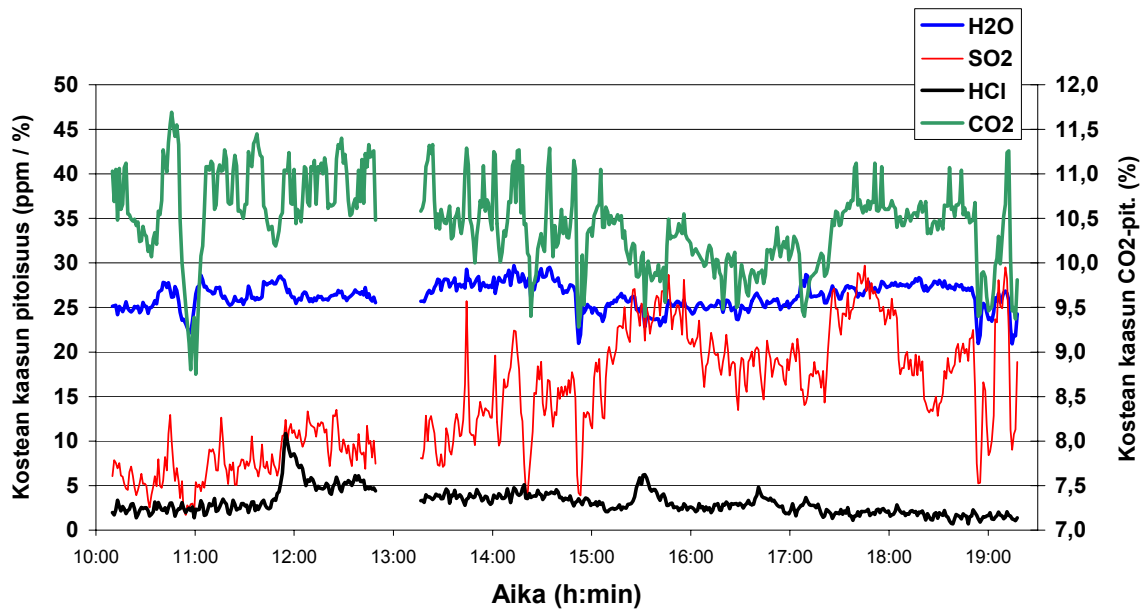
Sähkösuodattimien erotustehokkuus biomass- ja kivihiilivoimaloissa on hyvin yhteneväinen kaikissa tapauksissa, paitsi laitoksella 2. Letkusuodattimen tehokkuus on etenkin pienhiukkasten osalta huomattavasti parempi kuin sähkösuodattimien vastaavilla laitoksilla. Silti soodakattiloiden sähkösuodattimilla, missä hiukkaskokojakauma on hyvin poikkeava muista laitoksista, on mitatuista suodattimista paras erotustehokkuus.



Kuva 16. Hiukkaserotuslaitteistojen läpäisykäyrät laitoksilla 1, 2, 3, 4 ja 5 sekä lisäksi kolmessa hiili- ja yhdessä biomassavoimalassa. Laitoksissa 3 ja C on letku- ja muissa sähkösuodatin.

## 4.6 Kaasuanalyysit

Laitoksella 3 analysoitiin savukaasun komponentteja FTIR:llä. Kuvassa 17 esitetään H<sub>2</sub>O-, SO<sub>2</sub>-, HCl- ja CO<sub>2</sub>-mittaustulokset yhtenä päivänä yhdeksän tunnin ajalta. Kaasukomponenttien pitoisuudet voivat vaihdella melko paljon lyhyessäkin ajassa riippuen polttoaineen ominaisuuksista ja palamisprosessista.



*Kuva 17. FTIR-analyysitulokset laitoksella 3.*

## **5. Mittaustuloksista saadut riippuvuudet polttoaineen, prosessin, hiukkaerotuslaitteiston ja päästön välillä**

Hiukkaserotuslaitteistot suodattavat 98,0–99,9 % kaikista hiukkasista, joten niiden toiminta on hyvin oleellista päästön kannalta. Letkusuodatin on huomattavasti sähkösuodatinta tehokkaampi leijupetilaitoksissa pienhiukkasten,  $D_p < 1 \mu\text{m}$ , osalta. Samoissa olosuhteissa toimivien sähkö- tai letkusuodattimien toiminta on samankaltaista.

Muutokset polttoaineen raskasmetalli- tai muissa pitoisuuksissa näkyvät myös aineen pitoisuuksissa hiukkaspäästössä. Suodattimien erotustehokkuuskäyrissä ei voitu havaita eroavaisuuksia millään analysoidulla aineella, mutta päästön hiukkaskokojakaumaan polttoaineella on yhteys. Sellaiset aineet, joiden sulamispiste on alhainen pedin tai prosessin lämpötilaan verrattuna, höyrystyvät. Savukaasujen jäähtyessä myöhemmin höyryt tiivistyvät hiukkasiksi. Koko pienhiukkasmoodi,  $D_p < 1 \mu\text{m}$ , koostuu näistä tiivistyneistä hiukkasista. Prosessin maksimilämpötilalla ja aineilla, jotka yhdisteinä tai muuten alentavat toisten aineiden sulamispistettä, on merkittävä vaikutus pienhiukkaspäästöihin.

Laitoksella 1 polttoaineessa B muun muassa kloori-, lyijy-, kadmium- ja kupari-pitoisuudet olivat huomattavasti suuremmat kuin polttoaineessa A. Laitoksen 1 B pienhiukkaspäästö oli huomattavan suuri, ja näillä kaikilla aineilla on myös pienhiukkasissa suurempi pitoisuus kuin polttoaineella A. Kuparilla ja lyijyllä ei laitoksella 1 A edes ole selkeää pienhiukkasmoodia.

Laitoksen 3 petilämpötilat ja sintraamon prosessilämpötilat olivat korkeammat kuin laitoksilla 1 ja 2. Näissä As-, Cd-, Cu- ja Pb-pitoisuudet pienhiukkasmoodissa ovat korkeammat verrattuna kokonaispitoisuuteen kuin laitoksilla 1 ja 2.

## 6. Yhteenveto

Pienhiukkasmittauksia tehtiin kolmessa leijupetivoimalaitoksessa, joissa polttoaineena käytettiin biomassaa, turvetta, jätettä ja lietettä, sekä terästehtaan sintraamalla ja kahdella mustalipeää polttavalla soodakattilalla. Leijupeti- ja soodakattiloilla mittaukset tehtiin samanaikaisesti ennen hiukkaserotuslaitteistoja ja niiden jälkeen erotustehokkuuksien selvittämiseksi.

Laitos 1 oli polttoaineteholtaan 60 MW:n BFB, ja polttoaineina oli kaksi seosta. Seoksessa A oli polttoainetehosta 30 % turvetta ja 70 % sahanpurua. Seos B koostui noin 12 %:sta yhdyskuntajätettä, 18 %:sta turvetta ja 70 %:sta sahanpurua. Laitoksen 2, 150 MW CFB, polttoaineena käytettiin kuorta ja lietettä sekä laitoksessa 3, 90 MW BFB, kuorta, turvetta ja lietettä. Soodakattiloissa, laitoksissa 4 ja 5, poltettiin mustalipeää. Laitoksella 3 oli käytössä letkusuodatin ja laitoksilla 1, 2, 4 ja 5 sähkösuodatin.

Pienhiukkasten massapitoisuus ja massakokojakauma mitattiin BLPI:llä. Massapitoisuutta seurattiin myös jatkuvatoimisella massamonitorilla, TEOMilla. Lukumääräpitoisuutta mitattiin ELPIllä. Näytteitä kerättiin myös pyyhkäisyelektronimikroskooppia varten.

BLPI:llä kerätyt hiukkaset analysoitiin ICP-MS- ja IC-analyyseillä raskasmetallien sekä muiden yleisimpien aineiden pitoisuuksien määrittämiseksi. Polttoaineet analysoitiin joko XRF:llä tai ICP-MS:llä ja IC:llä.

Hiukkaserotuslaitteistojen erotustehokkuus hiukkasten kokonaismassasta oli 98,0–99,9 %. Pienhiukkasten, halkaisijaltaan 0,1–1,0  $\mu\text{m}$ , kohdalla sähkösuodatinten erotustehokkuus on pienempi, 90–99 %. Letkusuodattimen pienhiukkaserotustehokkuus on parempi, yli 99 %.

Alle 1  $\mu\text{m}$ :n pienhiukkasia muodostuu palamisessa höyrystyvistä eli sellaisista aineista, joilla on prosessin lämpötilaan verrattuna matala sulamispiste, kuten esimerkiksi kloori, kadmium ja lyijy. Siten prosessin maksimilämpötilalla ja sellaisilla aineilla, jotka voivat yhdisteinä alentaa muiden aineiden sulamispistettä, lähinnä kloorilla, on suuri merkitys alle 1  $\mu\text{m}$ :n pienhiukkasten määrään.

Tehdyistä impaktorimittauksista voitiin havaita yhteys pienhiukkasten kokonaismassapitoisuudelle, prosessin lämpötilalle sekä polttoaineen ja pienhiukkasten kloori-, rikki-, lyijy-, kadmium-, kupari- ja arseenipitoisuuksille. Suurempi kloorin pitoisuus polttoaineessa ja korkeampi prosessin lämpötila lisäsivät näiden raskasmetallien suhteellista osuutta alle 1  $\mu\text{m}$ :n pienhiukkasissa.

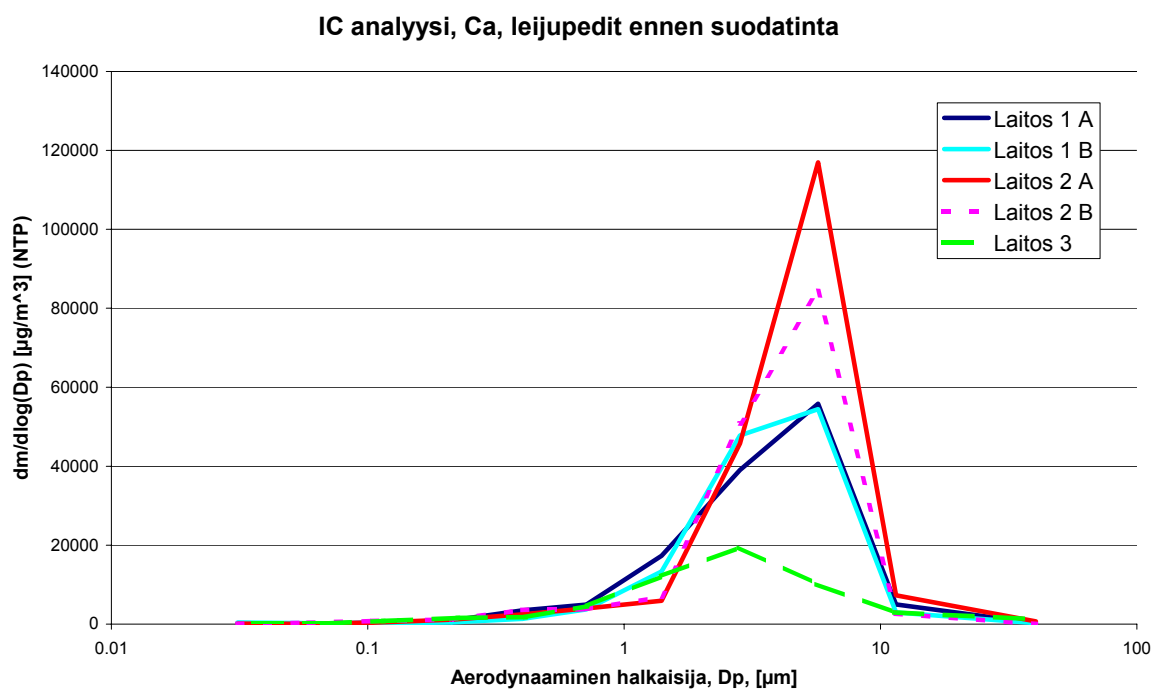


## Lähdeluettelo

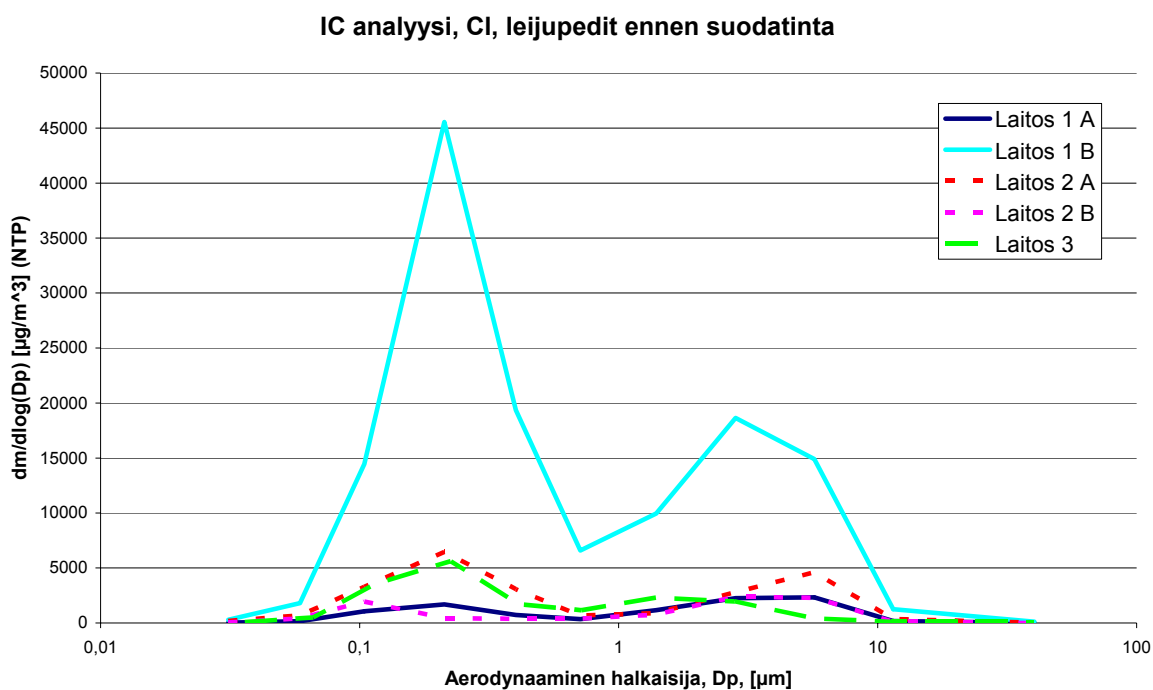
- Frandsen, F., Dam-Johansen, K. & Rasmussen, P. 1994. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 20, s. 115–138.
- Kauppinen, E. I. 1991. On the determination of continuous submicron liquid aerosol size distributions with low pressure impactors. *Aerosol Science and Technology*, Vol. 16, No. 3, Apr., s. 171–197.
- Keskinen, J., Pietarinen, K. & Lehtimäki, M. 1992. Electrical low pressure impactor. *J. Aerosol Sci.*, 23, s. 353–360.
- Lind, T., Valmari, T., Kauppinen, E. I., Nilsson, K., Sfiris, G. & Maenhaut, W. 2000. *Proc. Combust. Inst.*, 28, s. 2287–2295.
- Ohlström, M. 1998. Energiantuotannon pienhiukkaspäästöt Suomessa. Espoo: VTT Tiedotteita – Meddelanden – Research Notes 1934. 114 s. + liitt. 33 s. ISBN 951-38-5403-5; 951-38-5404-3 <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/1998/T1934.pdf>
- Ohlström, M., Lehtinen, K., Moisio, M. & Jokiniemi, J. K. 2000. Fine-particle emissions of energy production in Finland. *Atmospheric Environment*, Vol. 34, s. 3701–3711.
- Pataschnick, H. & Rupprecht, G. 1991. *J. of Air Waste Management Ass.*, Vol. 41, s. 1079–1083.
- Pope, C. A., III, Thun, M. J., Namboodiri, M. M., Dockery, D. W., Evans, J. S., Speizer, F. E. & Heath, C. W. Jr. 1995. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 151, s. 669–674.
- Quann, R. J., Neville, M. & Sarofim, A. F. 1990. *Combust. Sci. Technol.*, 74, s. 245–265.
- Seaton, A. 1998. The health effects of urban particulate air pollution. Invited lecture in the 5th Int. Aerosol Conference, Edinburgh, 1998.
- Senior, C. L. & Flagan, R. C. 1982. *Aerosol Sci. Technol.*, 1, s. 371–383.
- VTT Prosessit 2004. Päästömittausten käsikirja. Osa 1. Päästömittaustekniikan perusteet.



# Liite 1: Hiukkasten kemiallinen koostumus

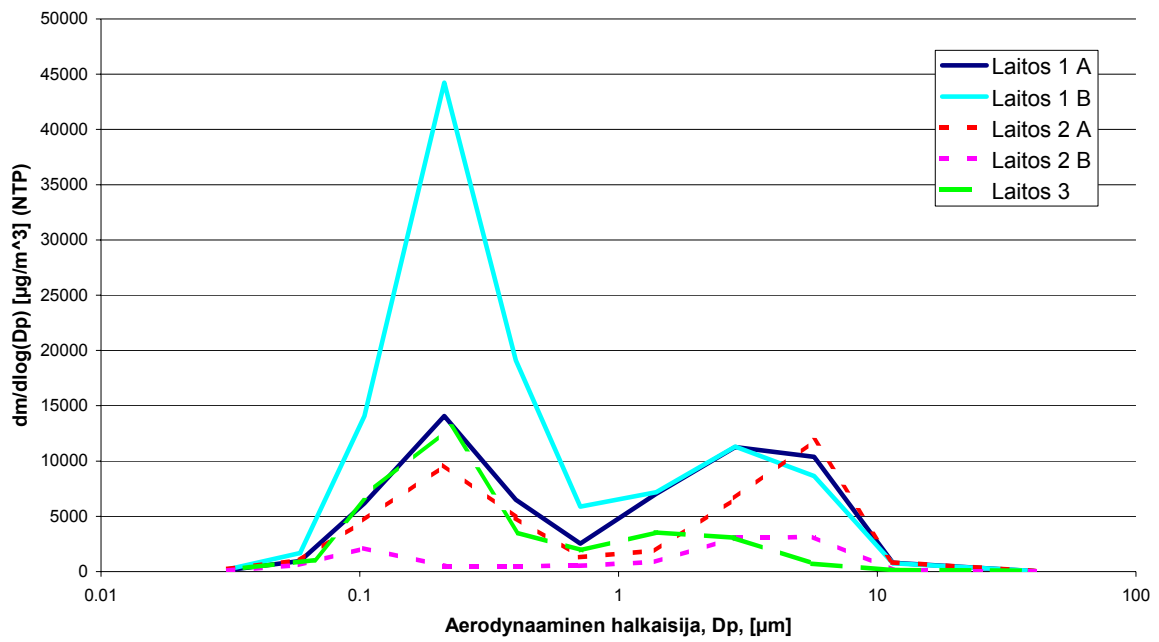


Kuva 1. Ca, leijukerroskattilat ennen suodatinta.



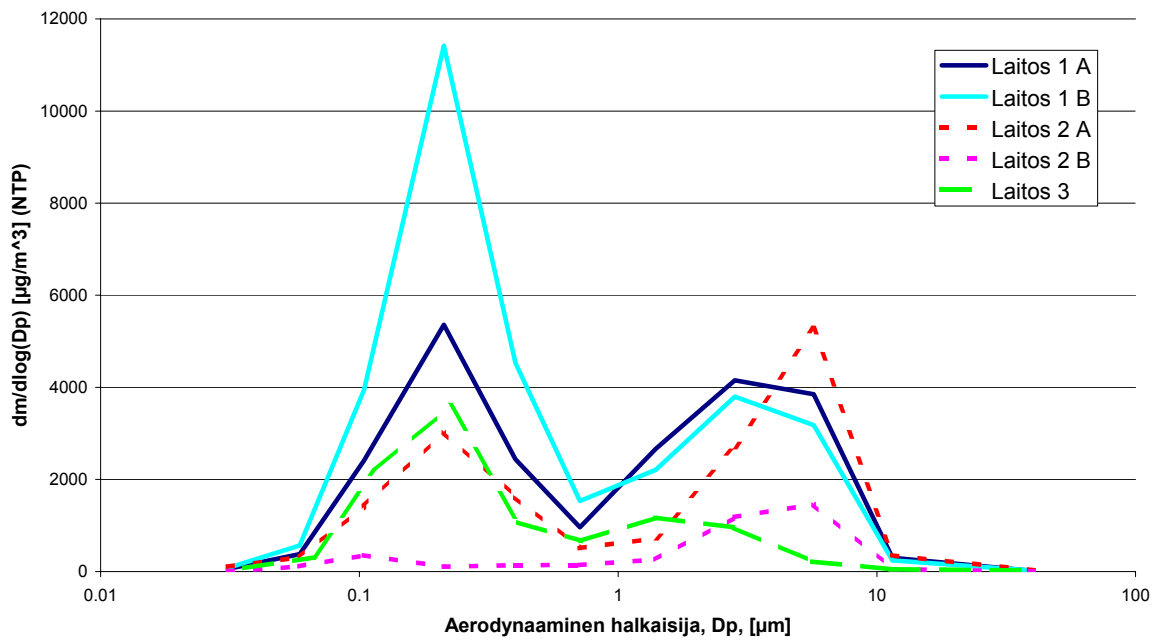
Kuva 2. Cl, leijukerroskattilat ennen suodatinta.

### IC analyysi, K, leijupedit ennen suodatinta

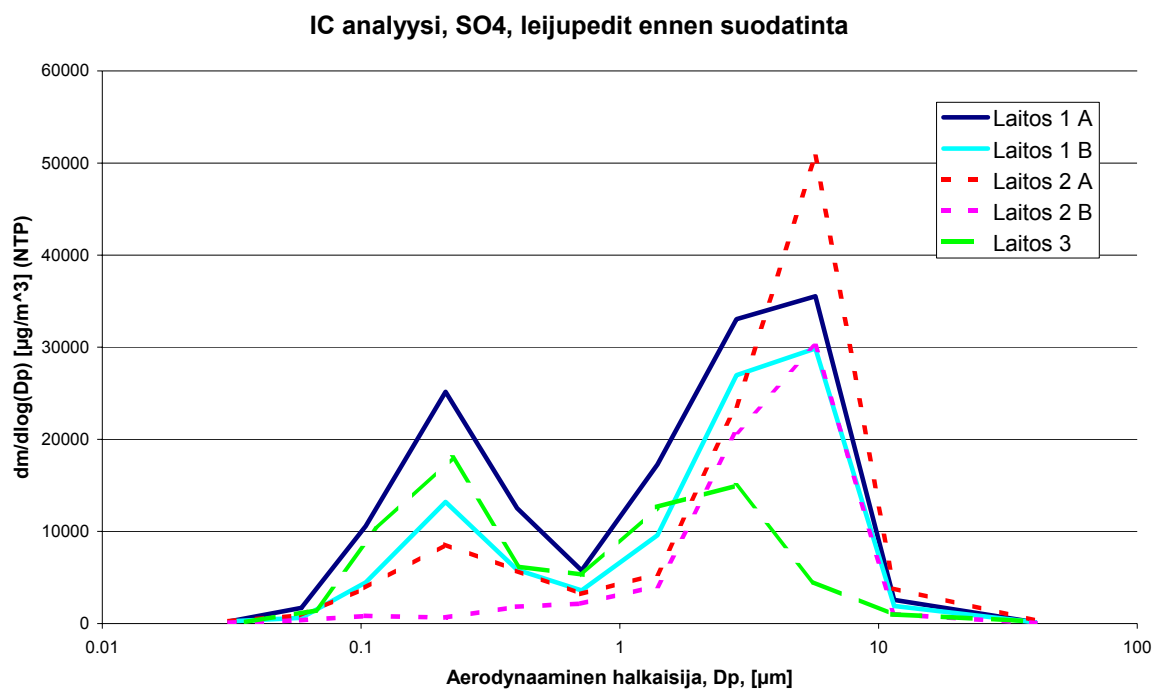


Kuva 3. K, leijukerroskattilat ennen suodatinta.

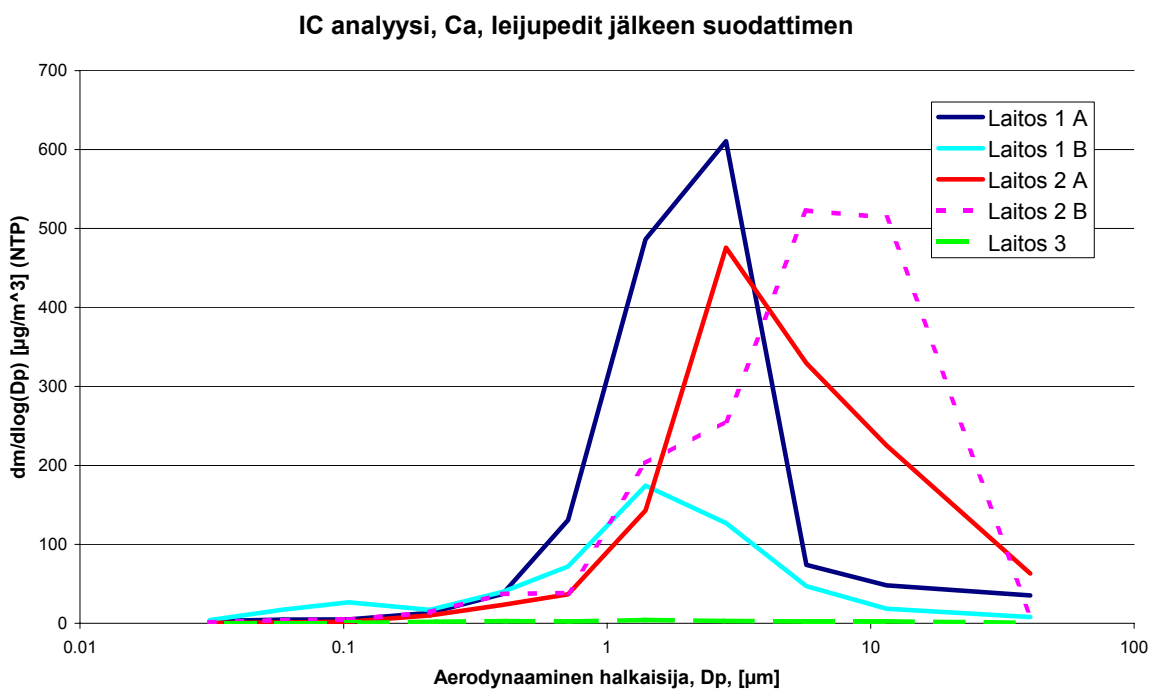
### IC analyysi, Na, leijupedit ennen suodatinta



Kuva 4. Na, leijukerroskattilat ennen suodatinta.

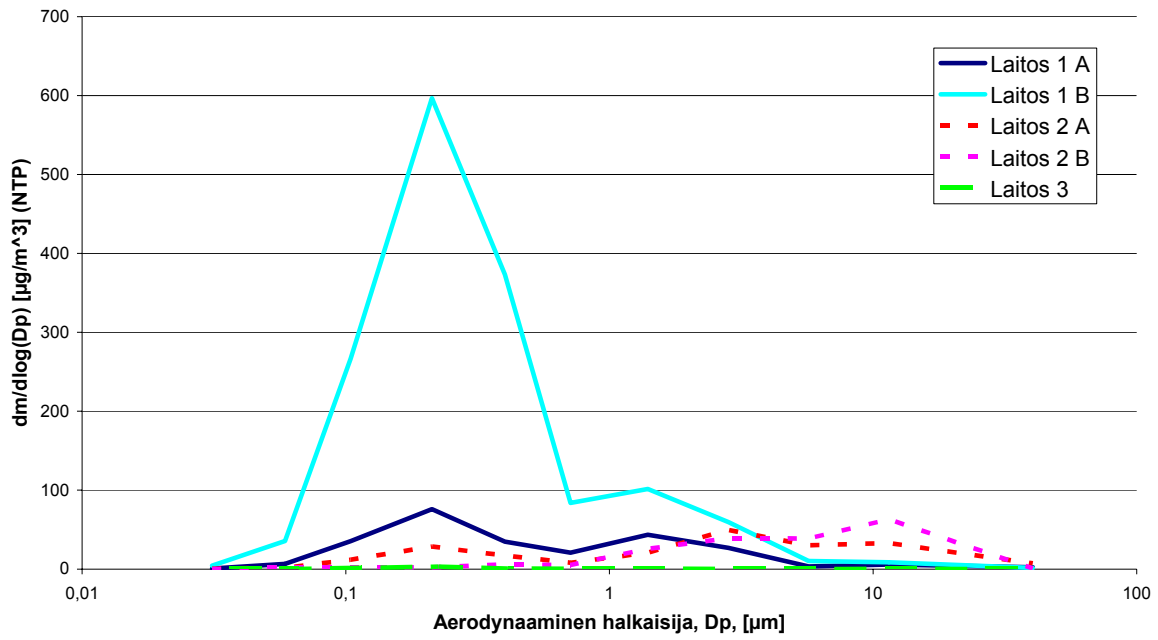


*Kuva 5. SO<sub>4</sub>, leijukerroskattilat ennen suodatinta.*



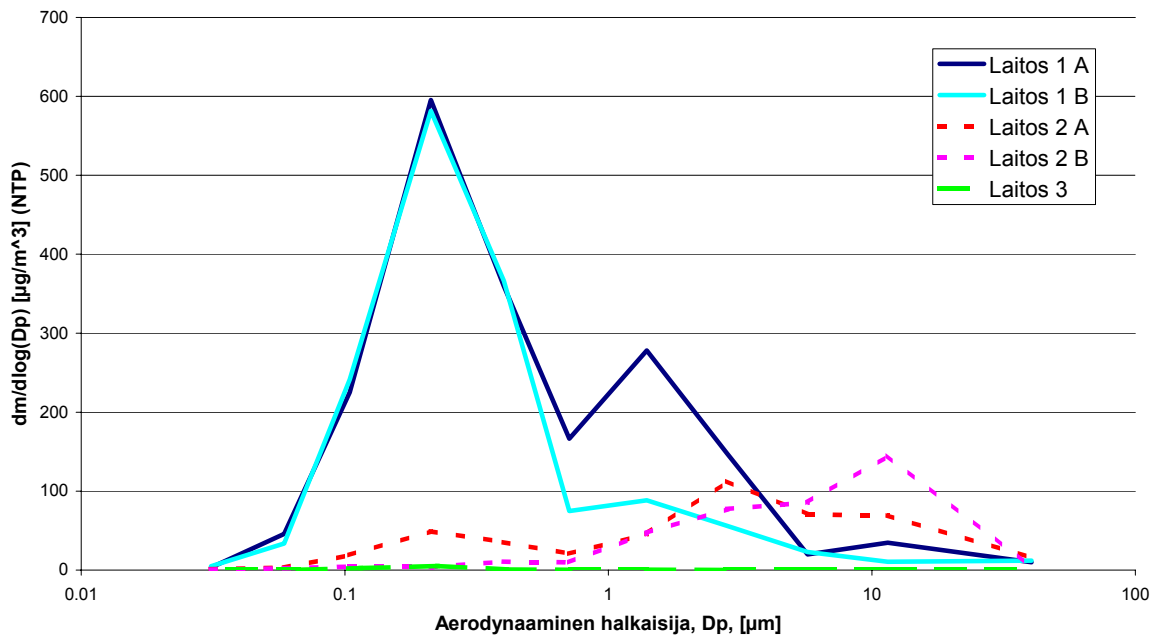
*Kuva 6. Ca, leijukerroskattilat suodattimen jälkeen.*

### IC analyysi, Cl, leijupedit jälkeen suodattimen



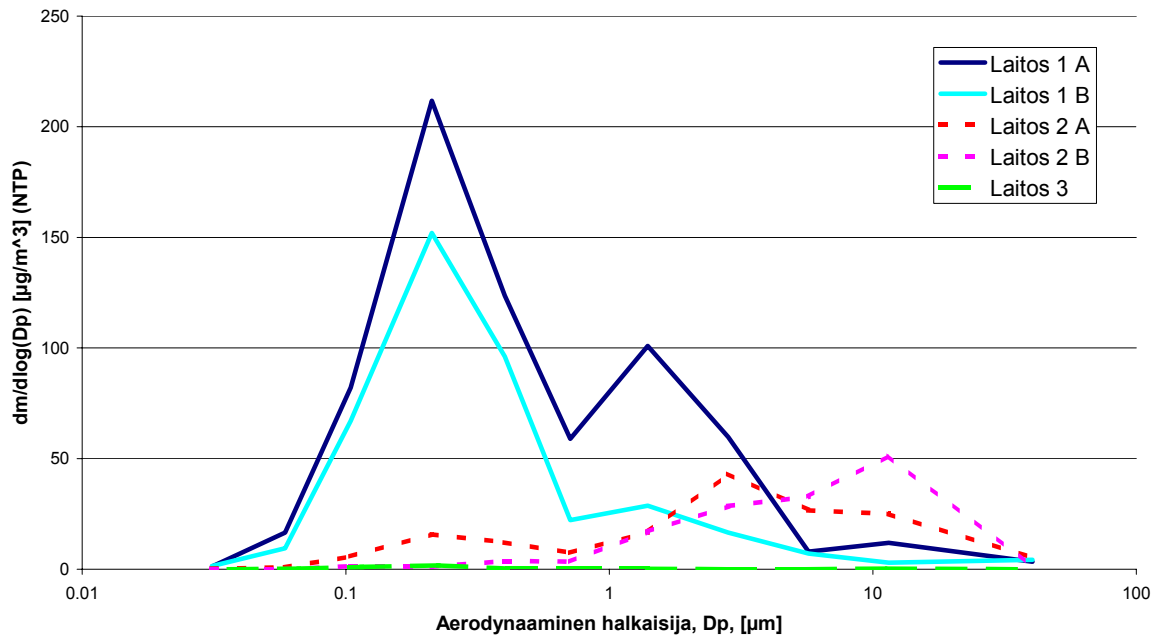
Kuva 7. Ca, leijukerroskattilat suodattimen jälkeen.

### IC analyysi, K, leijupedit jälkeen suodattimen



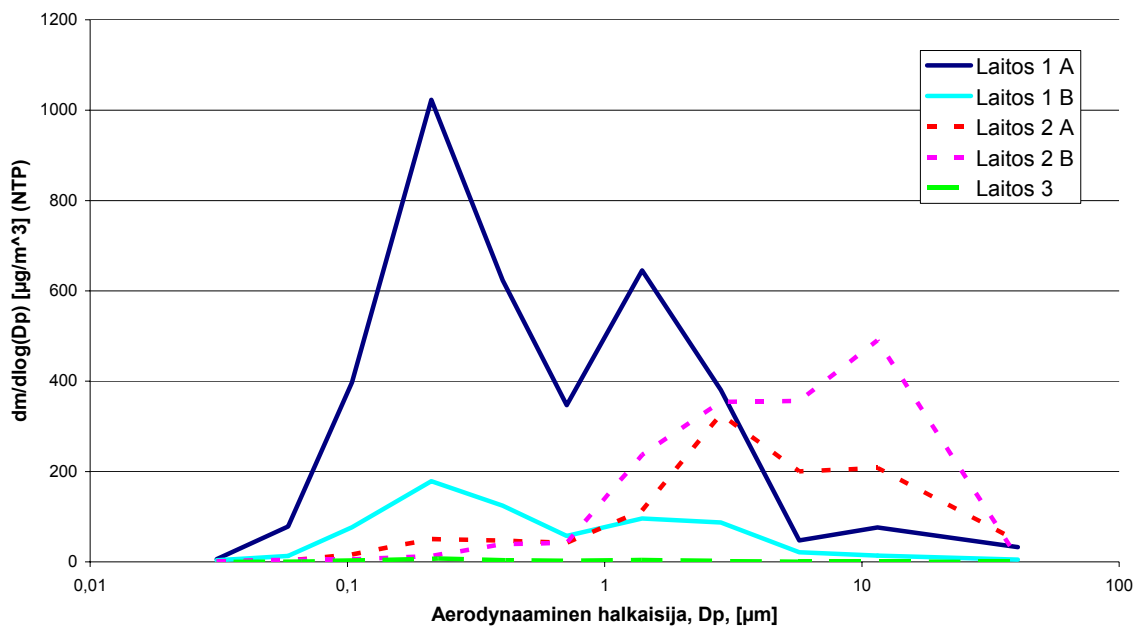
Kuva 8. K, leijukerroskattilat suodattimen jälkeen.

### IC analyysi, Na, leijupedit jälkeen suodattimen

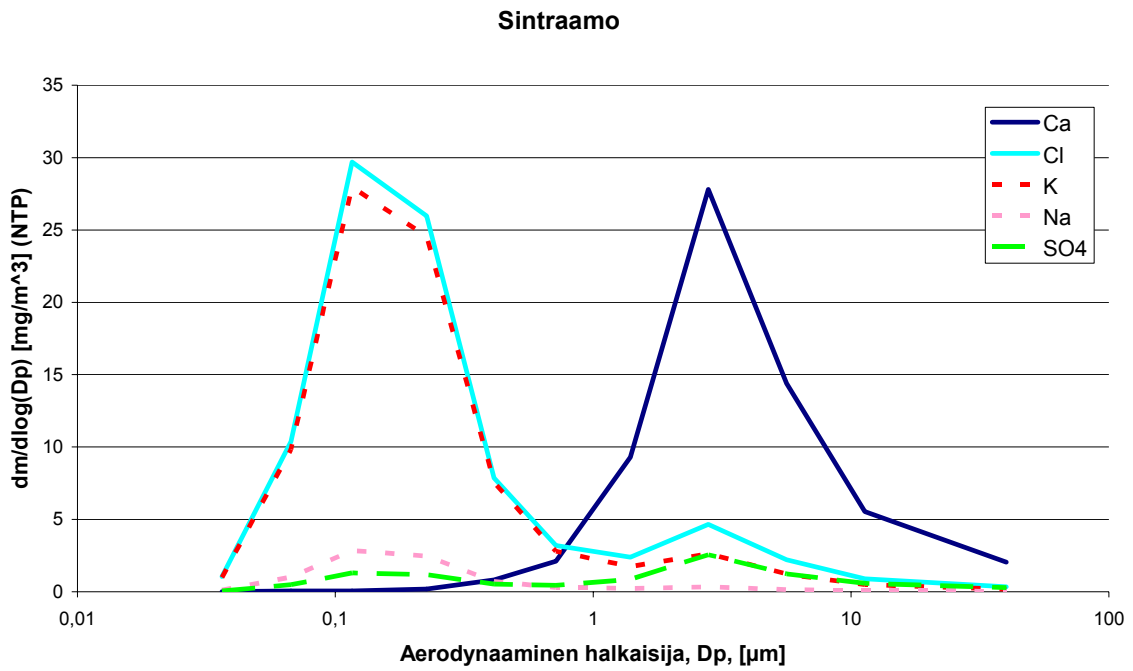


Kuva 9. Na, leijukerroskattilat suodattimen jälkeen.

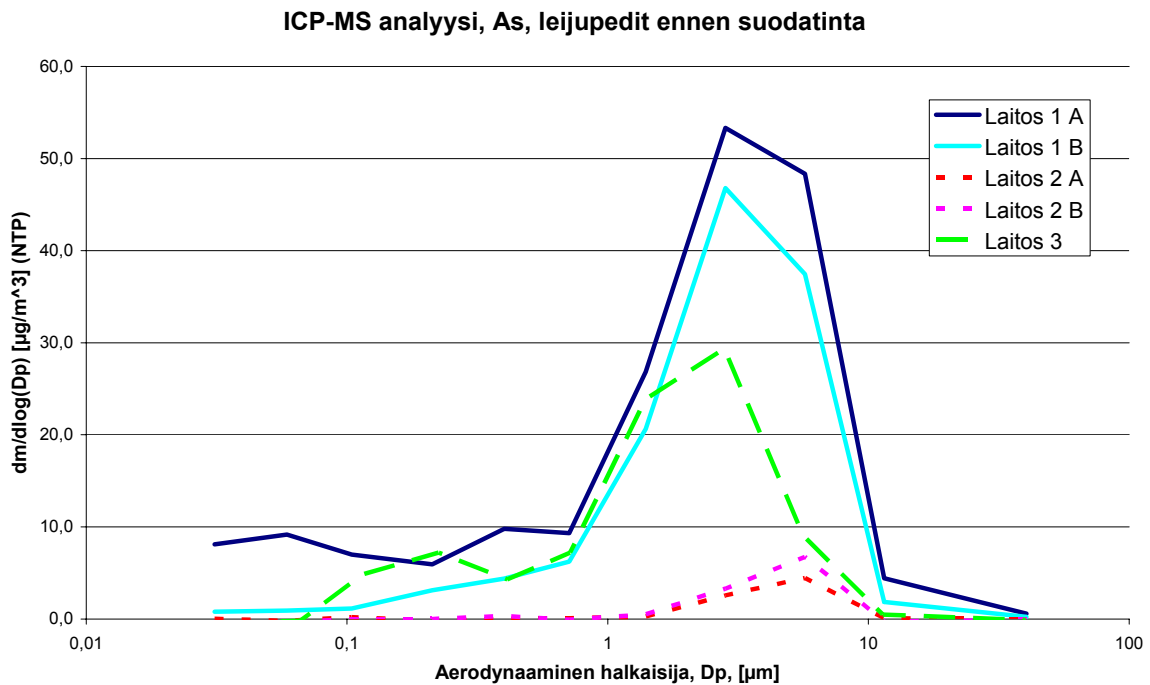
### IC analyysi, SO4, leijupedit jälkeen suodattimen



Kuva 10. SO4, leijukerroskattilat suodattimen jälkeen.



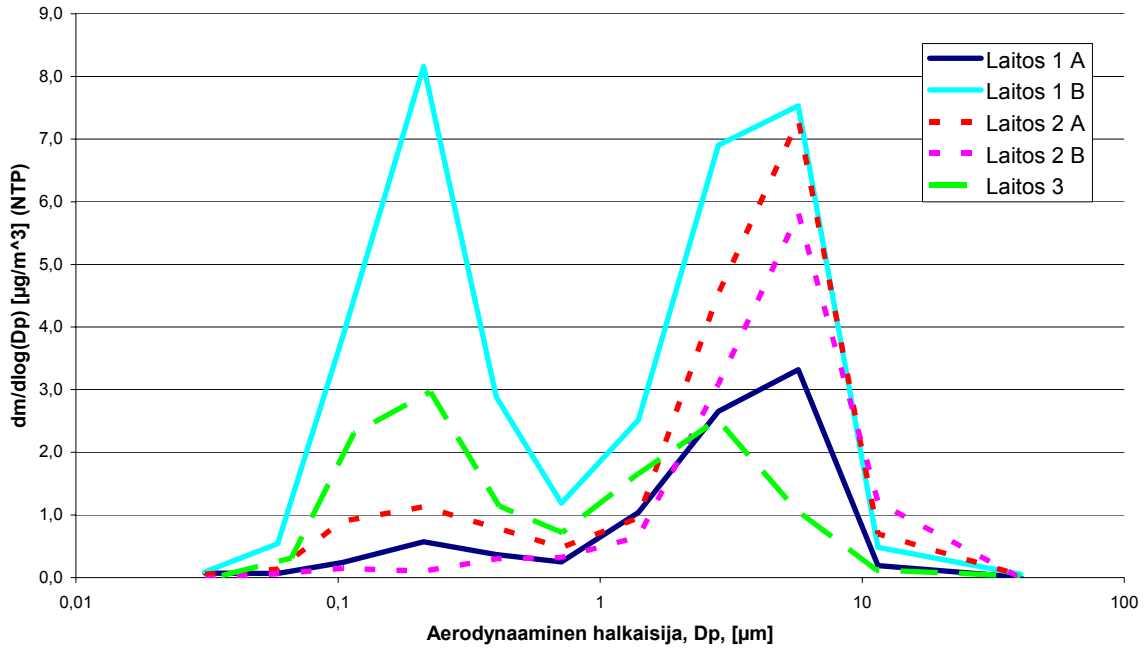
Kuva 11. Sintraamo, IC-analyysi, Ca, Cl, K, Na ja SO4.



Kuva 12. As, leijukerroskattilat ennen suodatinta.

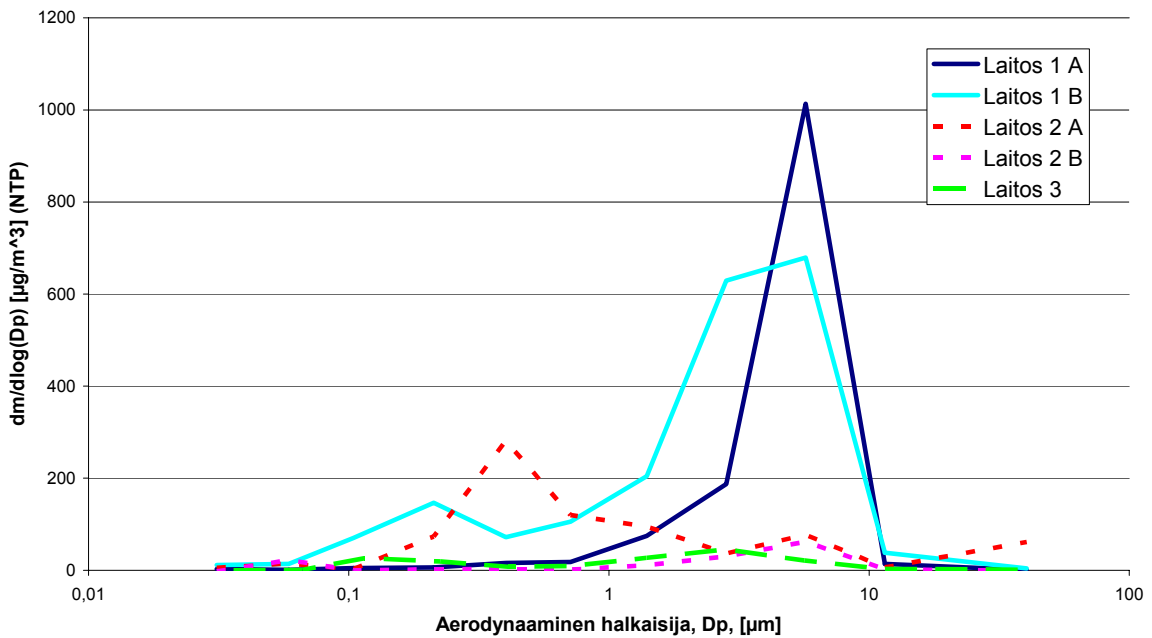


### ICP-MS analyysi, Cd, leijupedit ennen suodatinta



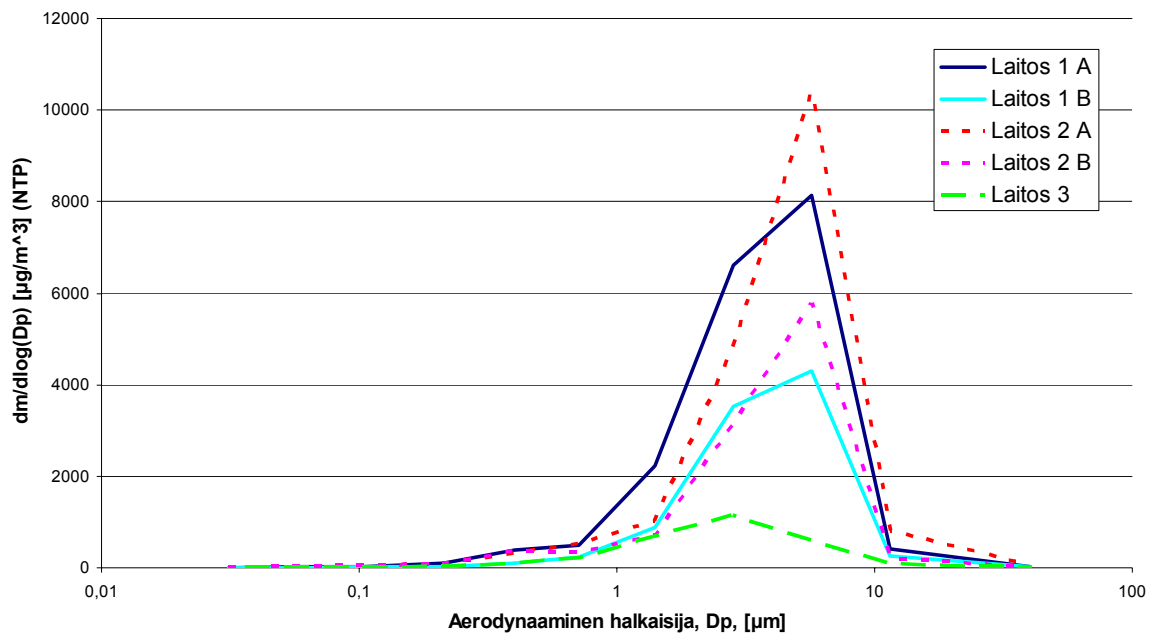
Kuva 13. Cd, leijukerroskattilat ennen suodatinta.

### ICP-MS analyysi, Cu, leijupedit ennen suodatinta



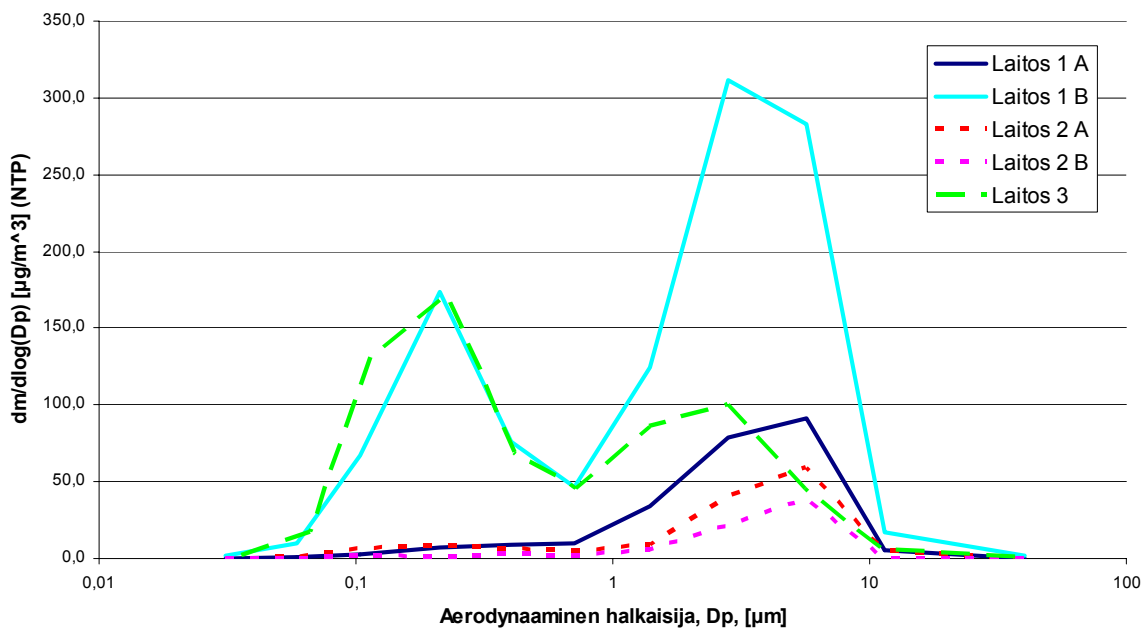
Kuva 14. Cu, leijukerroskattilat ennen suodatinta.

### ICP-MS analyysi, Mn, leijupedit ennen suodatinta



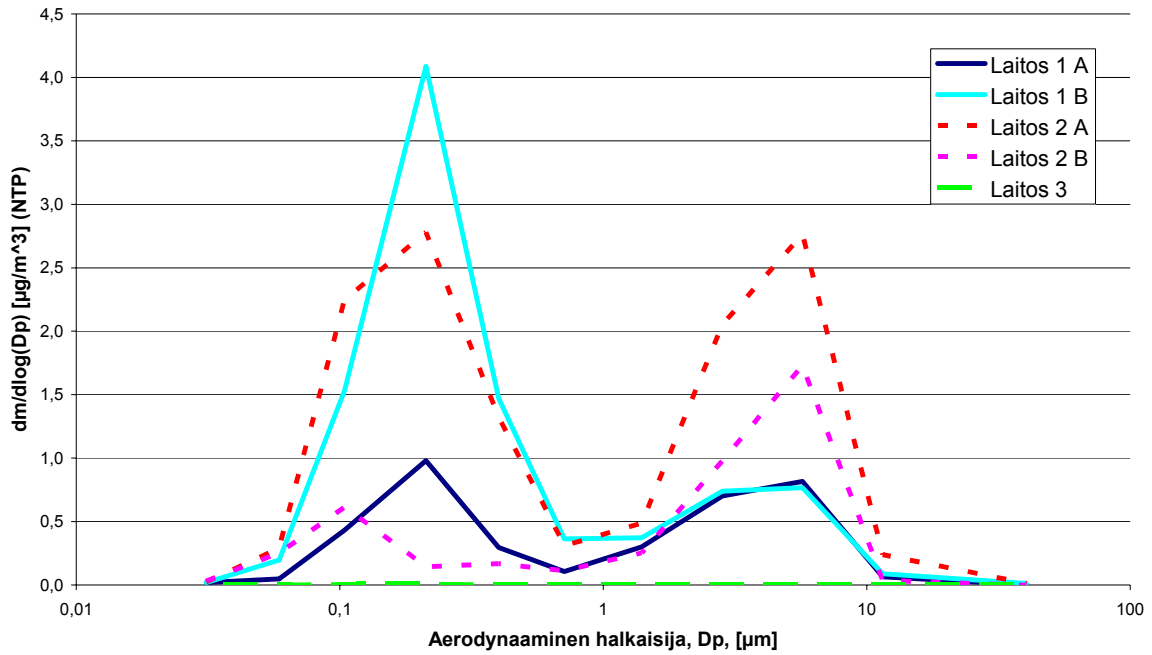
Kuva 15. Mn, leijukerroskattilat ennen suodatinta.

### ICP-MS analyysi, Pb, leijupedit ennen suodatinta



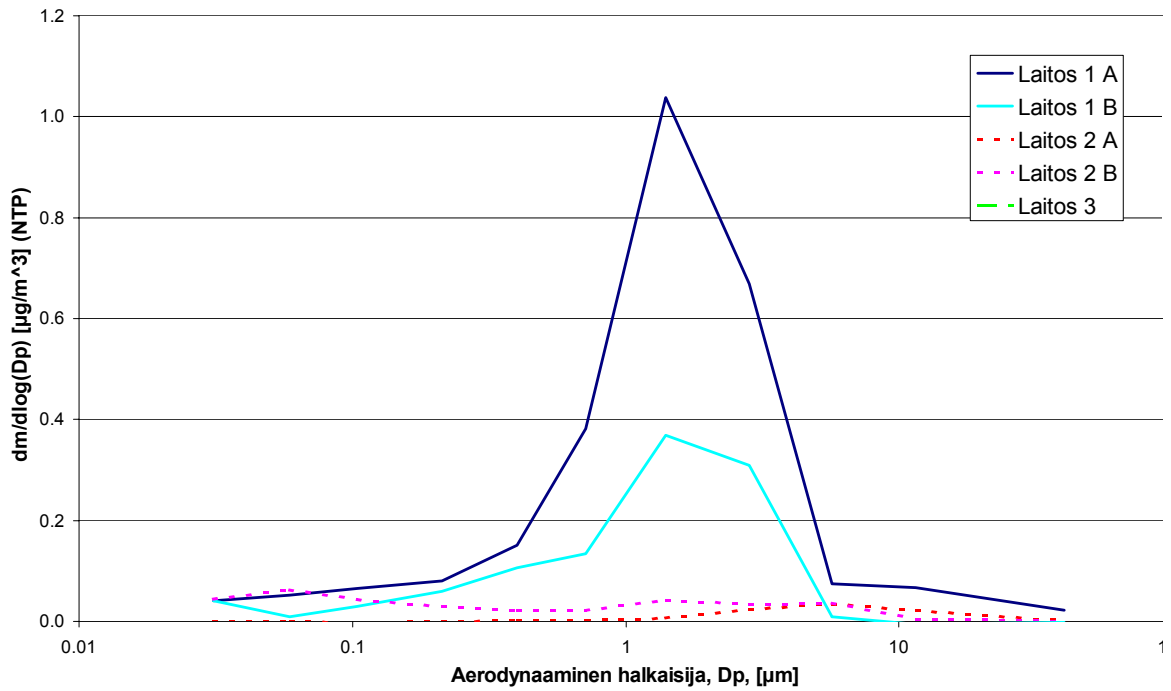
Kuva 16. Pb, leijukerroskattilat ennen suodatinta.

### ICP-MS analyysi, Tl, leijupedit ennen suodatinta

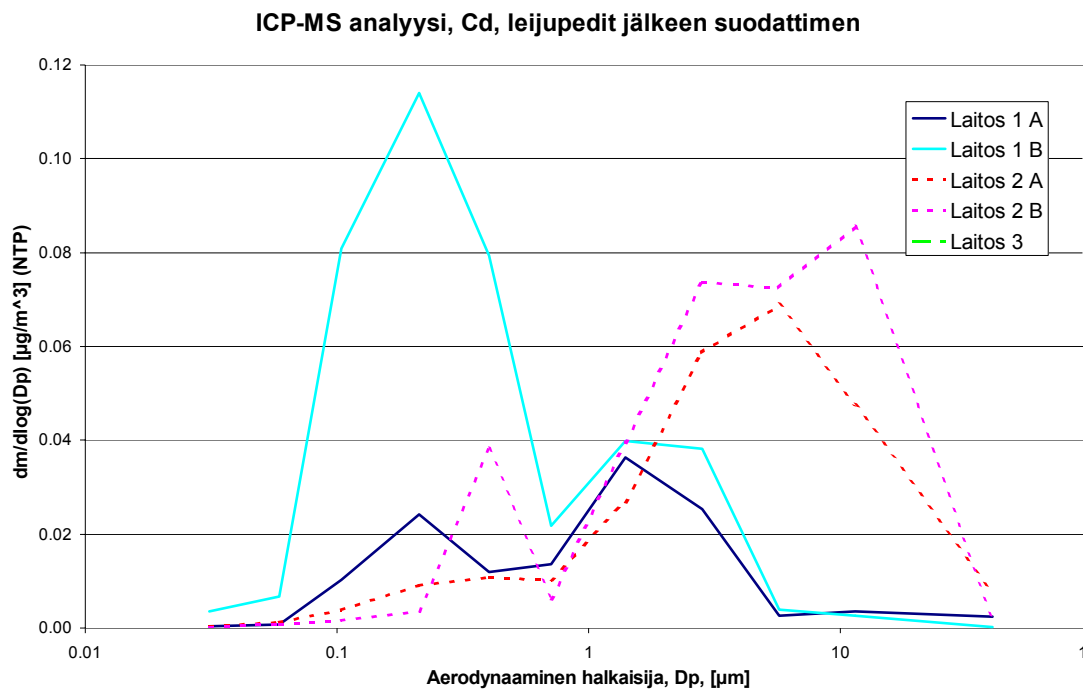


Kuva 17. Tl, leijukerroskattilat ennen suodatinta.

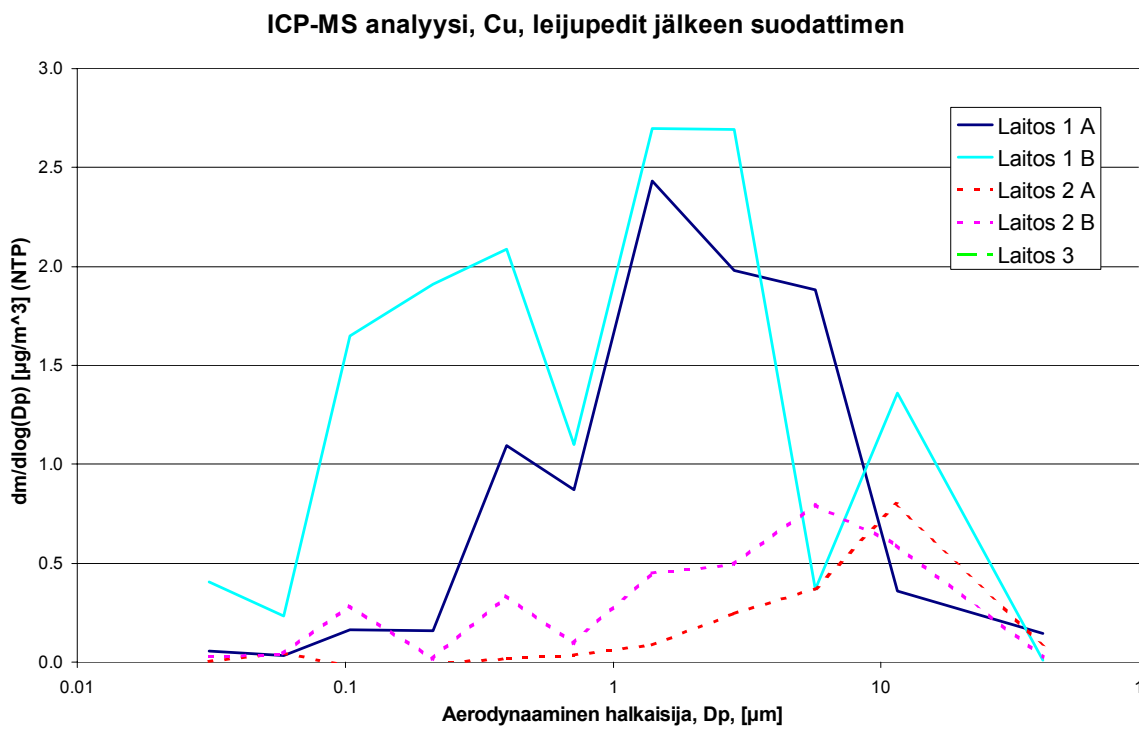
### ICP-MS analyysi, As, leijupedit jälkeen suodattimen



Kuva 18. As, leijukerroskattilat suodattimen jälkeen.

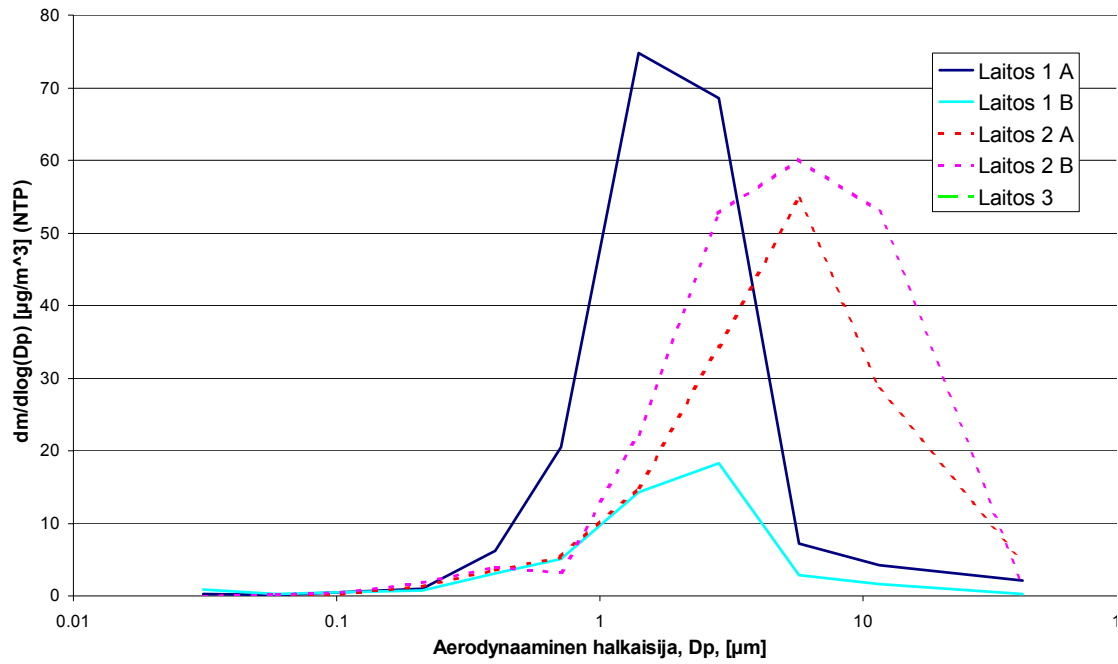


*Kuva 19. Cd, leijukerroskattilat suodattimen jälkeen.*



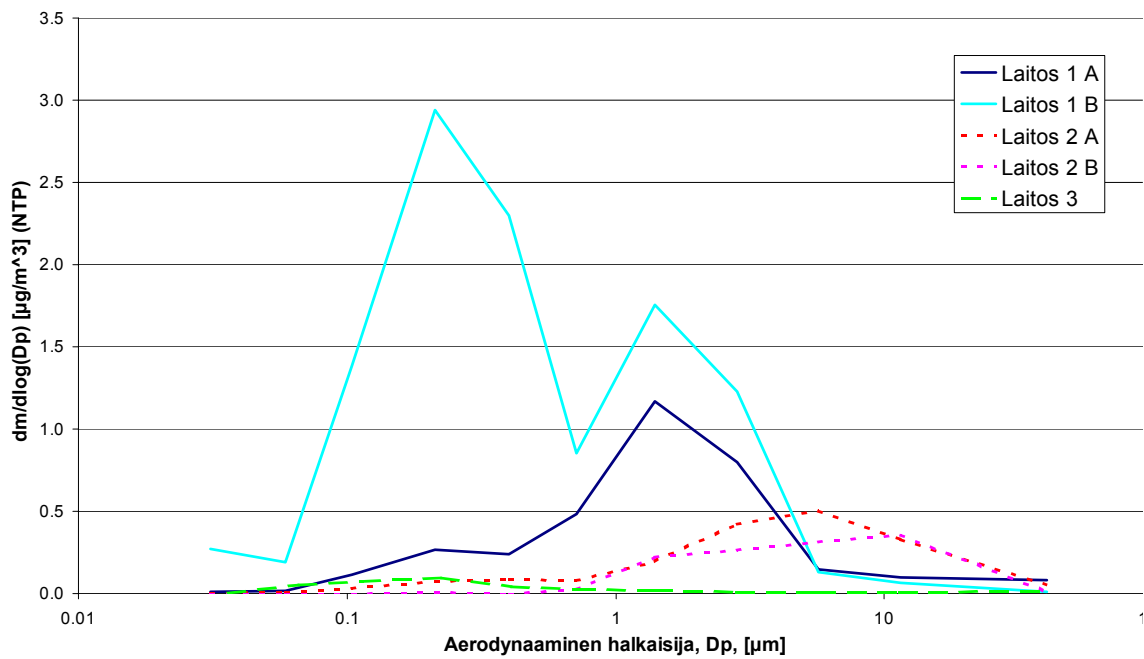
*Kuva 20. Cu, leijukerroskattilat suodattimen jälkeen.*

### ICP-MS analyysi, Mn, leijupedit jälkeen suodattimen



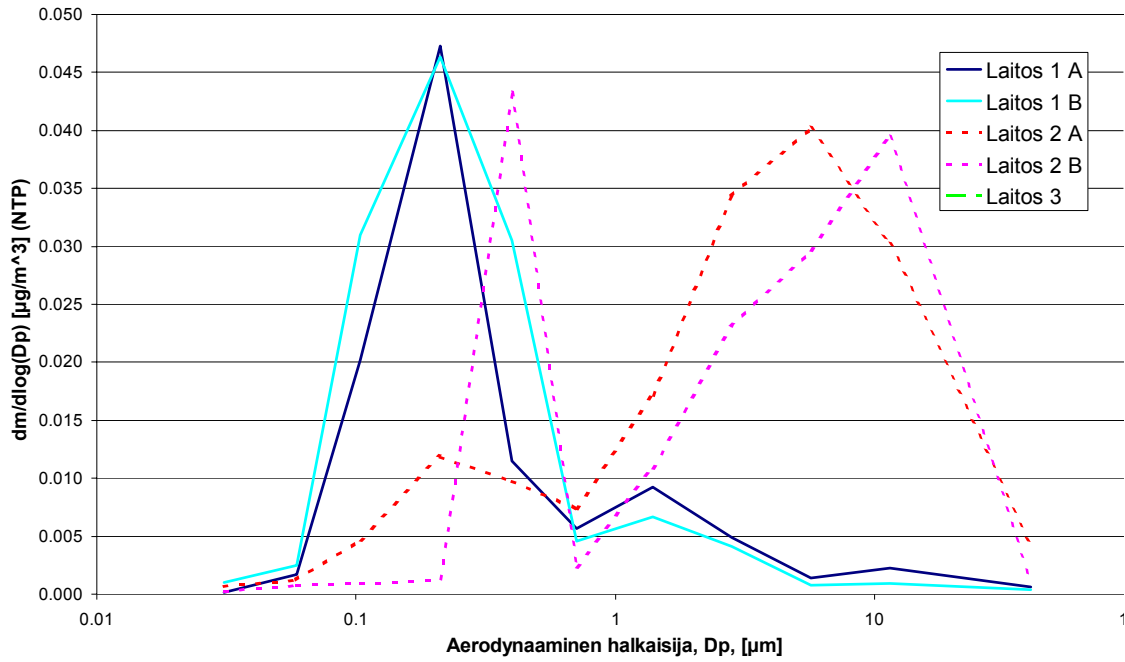
Kuva 21. Mn, leijukerroskattilat suodattimen jälkeen.

### ICP-MS analyysi, Pb, leijupedit jälkeen suodattimen



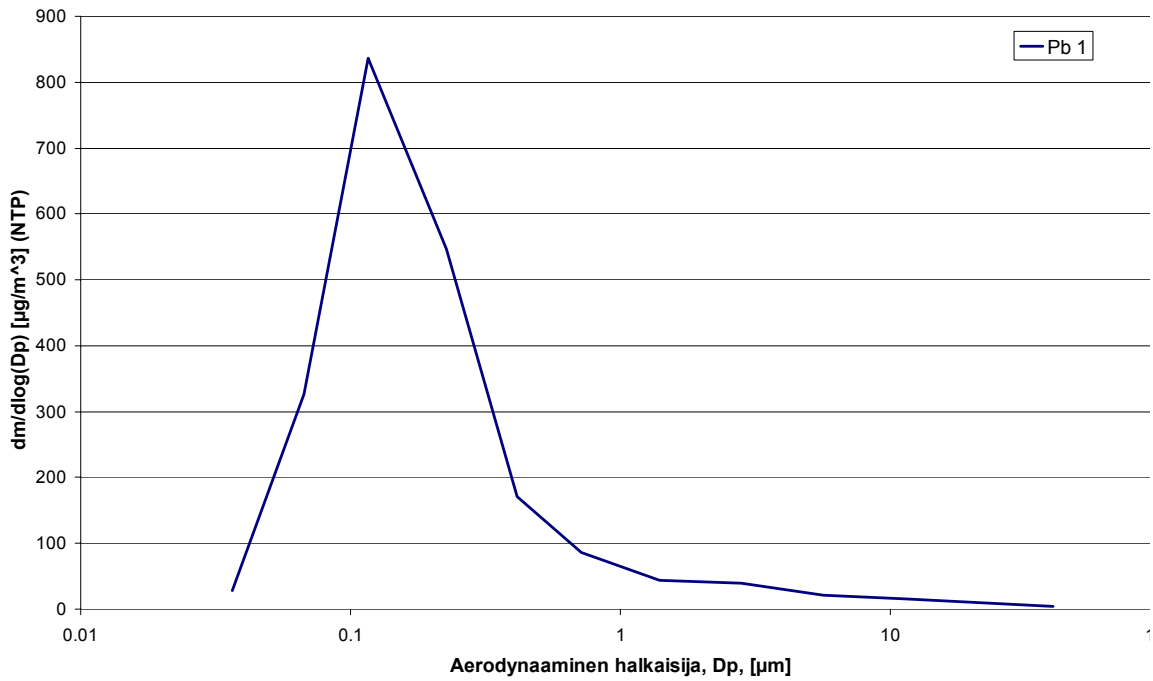
Kuva 22. Pb, leijukerroskattilat suodattimen jälkeen.

### ICP-MS analyysi, Tl, leijupedit jälkeen suodattimen

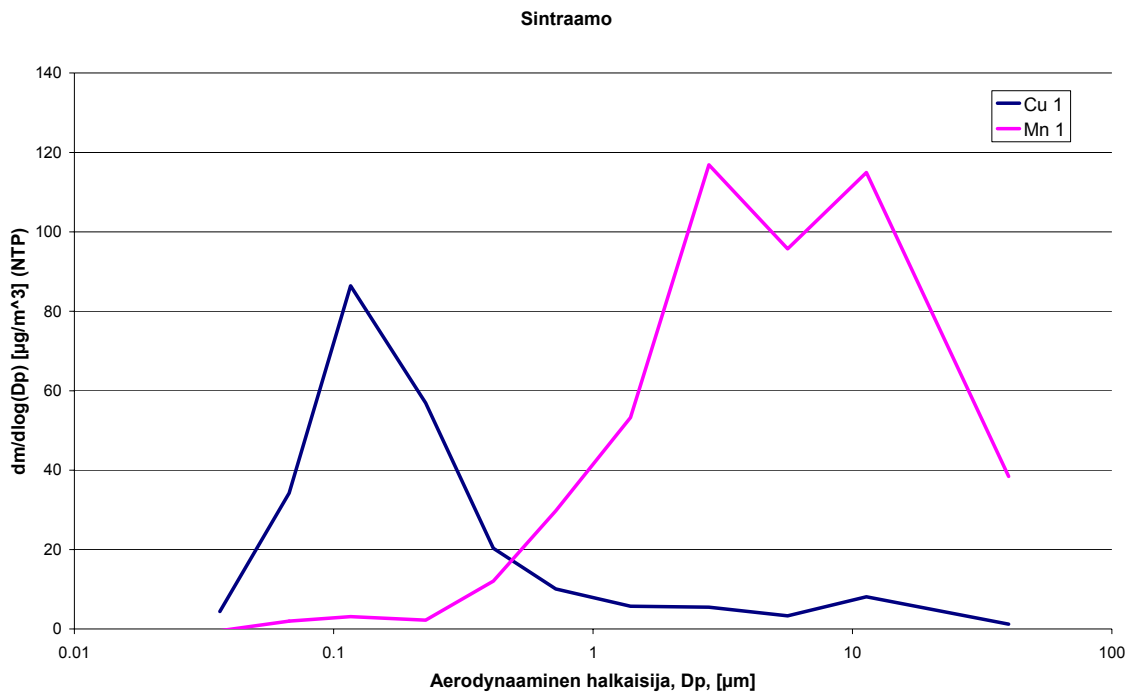


Kuva 23. Tl, leijukerroskattilat suodattimen jälkeen.

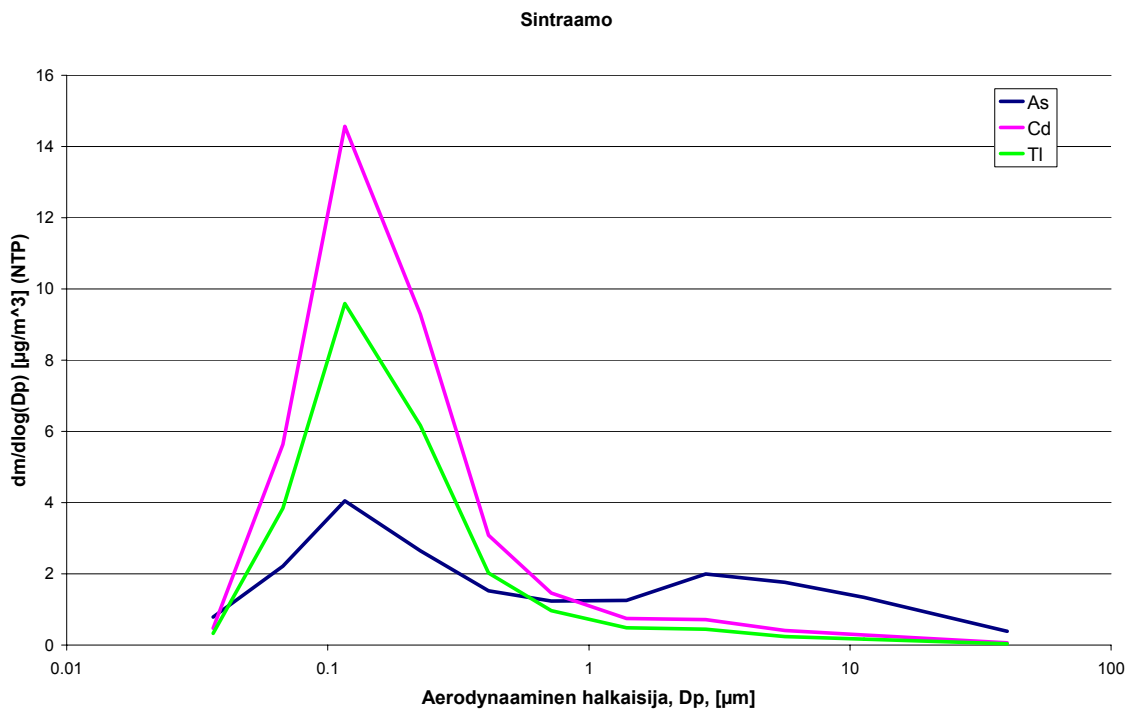
### Sintraamo



Kuva 24. Pb sintraamo.



*Kuva 25. Cu ja Mn sintraamo.*



*Kuva 26. As, Cd ja Tl sintraamo.*





## Liite 2: Polttoaineiden kemialliset koostumukset

Taulukko 1. Polttoaineiden kemialliset koostumukset.

	Laitos 1, A Turve, puru [mg/kg]	Laitos 1, B Turve, puru, jäte [mg/kg]	Laitos 2, A Kuori, liete [mg/kg]	Laitos 2, A Kuori, liete [mg/kg]	Laitos 3 Turve, kuori, liete [mg/kg]
<b>Ag</b>	1,1	5,8	0	0	0
<b>Al</b>	52 800	48 900	55 700	43 600	35 300
<b>As+</b>	52	38	10	0	22
<b>B</b>	226	446	-	-	142
<b>Ba</b>	2 370	2 670	2 800	2 850	820
<b>Be</b>	5,4	6,7	-	-	0,7
<b>Bi</b>	0	1,1	0	0	0,6
<b>Br</b>	203	107	-	-	45
<b>C</b>	48 900	38 500	44 700	61 300	-
<b>Ca</b>	206 000	183 000	214 000	246 000	99 800
<b>Cd*</b>	4,1	13	-	-	2,8
<b>Ce</b>	257	161	0	0	-
<b>Cl</b>	2 820	11 500	1 000	1 000	2 340
<b>Co+</b>	44	50	60	40	20
<b>Cr+</b>	115	505	110	96	466
<b>Cu+</b>	174	1 300	90	100	73
<b>F</b>	87	80	-	-	30
<b>Fe</b>	77 200	58 600	25 500	26 300	16 800
<b>Ga</b>	11	4,5	10	11	-
<b>K</b>	33 800	31 500	40 100	33 200	17 300
<b>La</b>	100	42	10	10	-
<b>Li</b>	20	30	-	-	12
<b>Mg</b>	28 400	21 700	22 200	23 800	15 700
<b>Mn+</b>	10 700	7 240	9 420	8 610	3 320
<b>Mo</b>	10	27	3	1	16
<b>Na</b>	5 430	16 500	8 600	10 000	6 440
<b>Nb</b>	5,6	15,8	5	4	-
<b>Ni+</b>	115	153	60	60	279
<b>NO3</b>	1 960	1 360	-	-	29
<b>P</b>	13 100	10 500	10 400	10 000	9 920
<b>Pb+</b>	87	533	30	40	180
<b>Rb</b>	165	137	160	140	80
<b>S</b>	12 000	12 500	8 370	9 040	5 100
<b>SO4</b>	9 500	19 000	-	-	4 670
<b>Sb+</b>	0	34	0	0	17
<b>Sc</b>	46	26	-	-	-
<b>Se</b>	0	0	-	-	0
<b>Si</b>	48 600	96 100	103 000	75 800	123 000
<b>Sn</b>	0	80	30	20	-
<b>Sr</b>	1 030	801	915	865	320
<b>Th</b>	0	1,9	0	10	0,1
<b>Ti</b>	2 060	14 600	1 180	1 020	4 720
<b>Tl*</b>	0	0	-	-	1
<b>U</b>	15	7,5	1	4	3,1
<b>V+</b>	170	97	54	42	26
<b>Y</b>	54	30	8	4	-
<b>Zn</b>	2 230	3 960	3 280	3 310	1 890
<b>Zr</b>	70	125	290	330	-



## Liite 3: Hiukkaserotuslaitteistoilta kerätyn lentotuhkan, pohjatuhkien, syklonituhkien ja petihiekan kemialliset koostumukset

*Taulukko 1. Laitoksen 1 sähkösuodatin- ja pohjatuhkien sekä BLPI-keräyksissä käytetyllä syklonilla kerättyjen tuhkien IC- ja ICP-MS-analyysitulokset.*

	ESP Lohko 1 Polttoaine A	ESP Lohko 2 Polttoaine A	ESP Lohko 1 Polttoaine B	ESP Lohko 2 Polttoaine B	Pohja- tuhka Polttoaine A	Pohja- tuhka Polttoaine B	Sykloni Polttoaine A	Sykloni Polttoaine B
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
<b>Cl</b>	3 000	13 200	19 400	58 600	190	460	2 100	8 700
<b>SO4</b>	28 000	129 000	64 400	118 000	73	54	30 600	35 400
<b>Na</b>	1 000	3 300	8 100	21 300	39	23	840	3 800
<b>K</b>	6 100	26 000	21 300	56 000	55	34	6 700	8 600
<b>Mg</b>	0	860	0	0	0	0	750	0
<b>Ca</b>	75 000	114 000	83 200	102 000	4 700	4 200	69 400	54 700
<b>Al</b>	15 600	22 000	19 000	20 000	9 100	7 500	10 900	13 400
<b>Cd</b>	1,5	3,6	2,4	6,7	0,02	0,03	1,1	1,5
<b>Co</b>	4,2	3,6	2,0	4,5	1,6	6,9	6,5	6,0
<b>Cr</b>	24	40	67	55	14	16	61	56
<b>Cu</b>	390	320	300	480	140	20 000	97	120
<b>Mn</b>	1 300	3 200	1 800	3 400	730	700	1 300	1 100
<b>Ni</b>	9	27	53	25	4,2	5	38	26
<b>Pb</b>	35	61	60	160	14	3	23	40
<b>Sb</b>	4	9	11	40	2	4	0,9	5
<b>Tl</b>	0,5	0,7	0,5	1,4	0,06	0,03	0,3	0,2
<b>V</b>	27	60	24	40	9	8	21	16
<b>As</b>	13	43	12	34	7	6	9	7
<b>Fe</b>	13 100	27 700	12 600	20 300	4 600	5 200	16 400	13 200
<b>Zn</b>	790	1 500	950	2 100	690	730	320	330
<b>SUM</b>	129 000	319 000	212 000	383 000	11 200	31 500	129 000	126 000

Taulukko 2. Laitoksen 2 pohjatuuhkien, kiertomateriaalin ja petihiekan XRF-analyysit.

	<b>Poltt- aine A Pohja- tuhka</b>	<b>Poltt- aine B Pohja- tuhka</b>	<b>Poltt- aine A Kierto- materiaali</b>	<b>Poltt- aine B Kierto- materiaali</b>	<b>Poltt- aine B Peti- hiikka</b>
	<b>[% massa]</b>	<b>[% massa]</b>	<b>[% massa]</b>	<b>[% massa]</b>	<b>[% massa]</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	67	65	55	55	80
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,17	0,20	0,22	0,21	0,22
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10	10	10	9	11
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,008	0,008	0,013	0,014	0,005
<b>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,005	0,007	0,008	0,007	0,006
<b>FeO</b>	1,4	1,6	2,0	1,9	1,7
<b>MnO</b>	0,52	0,53	1,1	1,1	0,032
<b>MgO</b>	1,4	1,5	2,4	2,5	0,71
<b>CaO</b>	12	13	20	22	1,6
<b>Rb<sub>2</sub>O</b>	0,015	0,016	0,017	0,018	0,0048
<b>SrO</b>	0,060	0,066	0,080	0,090	0,022
<b>BaO</b>	0,19	0,19	0,21	0,23	0,044
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2,3	1,9	1,9	1,7	2,9
<b>K<sub>2</sub>O</b>	4,0	4,1	4,0	4,0	1,6
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0,17	0,24	0,15	0,11	0,60
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,94	0,94	2,0	2,0	0,05
<b>CO<sub>2</sub></b>	0,26	0,48	0,29	0,29	0,40
<b>OxSum</b>	99,9	99,9	99,8	99,8	99,9
<b>Al</b>	5,1	5,5	5,7	5,1	5,6
<b>As</b>	0	0,001	0,001	0,001	0,001
<b>Ca</b>	8,5	9,1	12	15	1,1
<b>Cl</b>	0,003	0,004	0,005	0,006	0,005
<b>Co</b>	0,007	0,004	0,004	0,002	0,013
<b>Cu</b>	0,007	0,007	0,005	0,006	0,004
<b>Cr</b>	0,0057	0,0055	0,011	0,0088	0,0037
<b>Fe</b>	1,1	1,3	2,6	1,5	1,4
<b>K</b>	3,3	3,4	3,0	3,3	1,4
<b>Mg</b>	0,84	0,91	1,3	1,4	0,43
<b>Mn</b>	0,40	0,41	0,70	0,86	0,024
<b>Na</b>	1,7	1,4	1,5	1,4	2,1
<b>Ni</b>	0,002	0,002	0,004	0,004	0,011
<b>Pb</b>	0,002	0,001	0,003	0,002	0,002
<b>S</b>	0,25	0,16	0,53	0,43	0,005
<b>Si</b>	31	31	27	26	37
<b>Sb</b>	0	0	0	0	0
<b>V</b>	0,003	0,005	0,006	0,005	0,004
<b>Zn</b>	0,17	0,17	0,26	0,25	0,002
<b>SO<sub>4</sub></b>					

Taulukko 3. Laitoksen 2 sähkösuodattimen kolmesta lohkoista ja BLPI-keräyksissä syk-  
lonilta kerättyjen lentotuhkanäytteiden IC- ja ICP-MS-analyysit.

	<b>Poltto- aine A</b>	<b>Poltto- aine A</b>	<b>Poltto- aine A</b>	<b>Poltto- aine B</b>	<b>Poltto- aine B</b>	<b>Poltto- aine B</b>	<b>Poltto- aine B</b>	<b>Poltto- aine B</b>
	<b>ESP lohko 1 [mg/g]</b>	<b>ESP lohko 2 [mg/g]</b>	<b>ESP lohko 3 [mg/g]</b>	<b>ESP lohko 1 [mg/g]</b>	<b>ESP lohko 2 [mg/g]</b>	<b>ESP lohko 3 [mg/g]</b>	<b>Sykloni [mg/g]</b>	<b>Sykloni [mg/m<sup>3</sup>] NTP</b>
<b>Al</b>	61	65	38	45	70	55	76	263
<b>Cd</b>	0,014	0,018	0,028	0,0069	0,013	0,027	0,0095	0,033
<b>Co</b>	0,022	0,022	0,034	0,013	0,020	0,033	0,029	0,10
<b>Cr</b>	0,11	0,10	0,11	0,066	0,088	0,12	1,3	4,5
<b>Cu</b>	011	0,12	0,16	0,085	0,13	0,18	0,15	0,52
<b>Mn</b>	9,8	11	15	9,0	10	15	7,7	27
<b>Ni</b>	0,090	0,089	0,11	0,052	0,077	0,12	0,47	1,6
<b>Pb</b>	0,066	0,073	0,18	0,034	0,060	0,13	0,059	0,20
<b>Sb</b>	0,0020	0,0022	0,0040	0,0017	0,0029	0,0042	0,0023	0,0080
<b>Tl</b>	0,0039	0,0067	0,015	0,0019	0,0043	0,013	0,0027	0,0094
<b>V</b>	0,082	0,077	0,066	0,052	0,073	0,085	0,089	0,31
<b>As</b>	0,0074	0,0083	0,019	0,0070	0,012	0,022	0,0077	0,027
<b>Fe</b>	34	35	28	41	37	36	56	194
<b>Zn</b>	4,2	4,3	4,1	4,2	4,2	5,1	4,0	14
<b>Na</b>	5,2	6,4	13	2,0	3,6	11	2,4	8,3
<b>K</b>	11	18	48	5,7	10	37	6,3	22
<b>Ca</b>	27	16	34	23	27	33	73	253
<b>Cl</b>	15	4,6	7,5	17	6,8	4,1	5,8	20
<b>SO4</b>	87	38	66	101	48	36	61	211

Taulukko 4. Laitoksen 3 sähkösuodatin- ja pohjatuuhkien sekä BLPI-keräyksissä käy-  
tyllä syklonilla ennen suodatinta kerättyjen tuuhkien IC- ja ICP-MS-analyysitulokset.

	<b>Suodatin Lohko 1 [mg/kg]</b>	<b>Suodatin Lohko 2 [mg/kg]</b>	<b>Pohja tuhka [mg/kg]</b>	<b>Sykloni [mg/kg]</b>	<b>Sykloni [µg/m<sup>3</sup>] (NTP)</b>
Br	11	117	<2		
Cl	419	1 940	229	2 960	2 120
SO4	55	367	586	27 900	20 000
NO3	20	<4	<4	69	50
Al	37 400	26 700	53 600	30 100	21 600
As	10	29	16	23	17
Ca	90 000	128 000	40 700	98 300	70 600
Cd	0,93	4,8	0,13	4	3
Co	12	16	6,4	21	15
Cr	91	160	41		
Cu	78	96	100	101	73
Fe	13 100	15 600	10 600	15 000	10 800
K	14 700	10 900	33 000	2 350	1 690
Li	10	8,9	21		
Mg	10 000	19 300	4 080	215	154
Mn	1 810	3 660	960	3 670	2 640
Mo	7,8	10	3,0		
Na	8 070	3 460	16 900	684	491
Ni	70	110	12		
Pb	120	160	59	147	105
Sb	16	48	8,8	36	26
Si	184 000	95 800	325 000		
Ti	2 720	2 300	1 200		
Tl	0,32	0,87	0,58	0,0026	0,0019
V	27	32	16	27	19
Zn	500	980	480	1 100	787
S	3 300	18 800	1 600		

Tekijä(t) Hokkinen, Jouni, Jokiniemi, Jorma, Aurela, Minna & Hillamo, Risto			
Nimeke <b>Energiantuotannon ja prosessiteollisuuden pienhiukkas- ja raskasmetallipäästöjen karakterisointi</b>			
Tiivistelmä <p>Hiukkas- ja raskasmetallipäästöt energiantuotannossa ovat jatkuvasti tiukentuvien säännösten kohteena. Pienhiukkasten negatiiviset terveysvaikutukset ovat saaneet laajalti julkisuutta energiantuotannon ollessa yksi suurimmista pienhiukkasten tuottajista. Samalla tuntemus erilaisten palamisprosessien ja polttoaineiden merkityksestä hiukkasten ominaisuuksiin ja hiukkaserotuslaitteistojen toimintaan on puutteellista. Raskasmetallit, elohopeaa ja mahdollisesti seleeniä lukuun ottamatta, esiintyvät pääosin hiukkasissa hiukkaserotuslaitteistojen toimintalämpötilassa.</p> <p>Pienhiukkasmittauksia tehtiin kolmessa leijukerrostekniikkaan perustuvassa voimalaitoksessa, joissa polttoaineena käytettiin biomassaa, turvetta, jätettä ja lietettä, sekä terästehtaan sintraamolla ja kahdella mustalipeää polttavalla soodakattilalla. Leijupeti- ja soodakattiloilla mittaukset tehtiin samanaikaisesti ennen hiukkaserotuslaitteistoja ja niiden jälkeen erotustehokkuuksien selvittämiseksi.</p> <p>Laitos 1 oli polttoaineteholtaan 60 MW:n BFB (kupliva leijukerroskattila), ja polttoaineina käytettiin kahta seosta. Seoksessa A oli polttoainetehosta 30 % turvetta ja 70 % sahanpurua. Seoksessa B oli noin 12 % yhdyskuntajätettä, 18 % turvetta ja 70 % sahanpurua. Laitoksen 2, 150 MW CFB (kiertoleijukerroskattila), polttoaineena käytettiin kuorta ja lietettä sekä laitoksessa 3, 90 MW BFB, kuorta, turvetta ja lietettä. Soodakattiloissa, Laitokset 4 ja 5 poltettiin mustalipeää. Laitoksella 3 oli käytössä letkusuodatin ja laitoilla 1, 2, 4 ja 5 sähkösuodatin.</p> <p>Pienhiukkasten massapitoisuus ja massakokojakauma mitattiin BLPI:llä (Bernerin alipaineimpaktori). Massapitoisuutta seurattiin myös jatkuvatoimisella massamonitorilla TEOM:lla. Lukumääräpitoisuus ja lukumääräkokojakauma mitattiin ELPI:llä (jatkuvatoimisella sähköisellä alipaineimpaktorilla). Näytteitä kerättiin myös pyyhkäisyelektronimikroskooppia varten.</p> <p>BLPI:llä kerätyt hiukkaset analysoitiin ICP-MS (induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometri) ja IC (ionikromatografia) analyysillä raskasmetallien ja muiden yleisimpien aineiden pitoisuuksien määrittämiseksi. Polttoaineet analysoitiin joko XRF:llä (röntgenfluoresenssi) tai ICP-MS:llä ja IC:llä.</p> <p>Leijukerroskattiloilla hiukkaserotuslaitteistojen erotustehokkuus hiukkasten kokonaisuudesta oli 98,0–99,9 %. Pienhiukkasten, halkaisijaltaan 0,1–1,0 µm, kohdalla sähkösuodatinten erotustehokkuus on pienempi kuin kokonaisuudelle, 90 % ja 99 % välillä. Letkusuodattimen pienhiukkaserotustehokkuus on parempi kuin sähkösuodattimen, yli 99 %. Soodakattiloilla pienhiukkasten massapitoisuus on suurempi kuin leikerroskattiloilla johtuen korkeammasta palamislämpötilasta ja suuremmasta polttoaineen natriumpitoisuudesta. Tällöin myös pienhiukkasmoodi on suuremmissa hiukkasissa, noin 1–3 µm, ja sähkösuodattimen erotustehokkuus on hyvä myös pienhiukkasille.</p> <p>Alle 1 µm:n pienhiukkasia muodostuu palamisessa höyrystyvistä eli sellaisista aineista, joilla on prosessin lämpötilaan verrattuna matala sulamispiste ja korkea höyrnpaine, kuten esimerkiksi kloori, kalium, kadmium ja lyijy. Siten prosessin maksimilämpötilalla ja sellaisilla aineilla, jotka voivat yhdisteinä alentaa muiden aineiden sulamispistettä ja nostaa höyrnpainetta, lähinnä kloorilla, on suuri merkitys alle 1 µm:n pienhiukkasten määrään.</p> <p>Tehdyistä impaktorimittauksista voitiin havaita yhteys pienhiukkasten kokonais-massapitoisuudelle, prosessin lämpötilalle sekä polttoaineen ja pienhiukkasten kloori-, rikki-, kalium-, natrium-, lyijy-, kadmium- ja kupari- sekä joissain tapauksissa arseenipitoisuuksille. Suurempi kloorin pitoisuus polttoaineessa ja korkeampi prosessin lämpötila lisäsi näiden aineiden suhteellista osuutta alle 1 µm pienhiukkasissa</p>			
Avainsanat fine particles, energy production, combustion, emission, trace elements, heavy metals, power plants, fine particle measurements, mass concentration, mass size distribution			
Toimintayksikkö VTT Prosessit, Biologinkuja 7, PL 1602, 02044 VTT			
ISBN 951-38-6492-8 (URL: <a href="http://www.vtt.fi/inf/pdf/">http://www.vtt.fi/inf/pdf/</a> )		Projektinumero	
Julkaisu-aika Syyskuu 2004	Kieli Suomi, engl. tiiv.	Sivu- ja liitt. 39 s. + liitt. 18 s.	Hinta -
Avainnimeke ja ISSN VTT Tiedotteita – Research Notes 1455-0865 (URL: <a href="http://www.vtt.fi/inf/pdf/">http://www.vtt.fi/inf/pdf/</a> )		Julkaisija VTT Tietopalvelu PL 2000, 02044 VTT Puh. (09) 456 4404 Faksi (09) 456 4374	





Author(s) Hokkinen, Jouni, Jokiniemi, Jorma, Aurela, Minna & Hillamo, Risto			
Title <b>Fine particle and trace element emission characterization from energy production and process industry</b>			
Abstract <p>Fine particles emitted to the atmosphere have gained increasing attention lately because of the adverse health effects associated to fine particles in recent studies. Energy production by combustion is one of the major stationary sources of fine particles, and it has therefore been the subject of tightening regulations as regard to emissions. Trace elements are mainly found in the particulate phase at the particle removal device operating temperatures, with the exception of Hg and possibly Se. However, several trace elements are volatile during combustion, and consequently, they may be enriched in the fine particle fraction that penetrates easily through the particle removal devices and is suspected to be a health hazard.</p> <p>In this work fine particle measurements were made in three power plants utilising fluidized bed combustion, in a sintering plant and in two kraft recovery boilers. The measurements were made simultaneously at filter inlet and outlet except in the sintering plant where there was no filter.</p> <p>Plant 1 was 60 MW fuel power bubbling fluidized bed, where two different fuel mixes were burned. Mix A had fuel power 30% of peat and 70% of wood residue. Mix B had 12% recovered fuel, 18% peat and 70% wood residue. Plant 2 was a 150 MW circulating fluidized bed where bark and sludge were burned. Plant 3 was a 90 MW bubbling fluidized bed which burned bark, peat and sludge. In the two kraft recovery boilers black liquor was burned. Plant 3 had a fabric filter and plants 1, 2, 4 and 5 had Electrostatic precipitators (ESP).</p> <p>The mass concentration and mass size distribution of the fine particles were measured with BLPI (Berner Low Pressure Impactor). Mass concentration was also followed on-line with TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance). The number concentration and number size distribution was measured with ELPI (Electric Low Pressure Impactor). Fly ash samples for scanning electron microscopy were also collected.</p> <p>The trace element concentrations in fuel ashes, bottom ashes and fly ash particles collected with BLPI and filters were analyzed with ICP-MS (Ion Coupled Plasma-Mass Spectroscopy) and IC (Ion Chromatography) or XRF (X-Ray fluorescence).</p> <p>For fluidized bed combustion the filter collection efficiency was 98% to 99.9% of the total particulate mass. In the fine particle mode (particle diameter 0.1<math>\mu</math>m to 1<math>\mu</math>m) ESP had lower efficiency 90% to 99%, while fabric filter had better than 99% efficiency also for fine particles.</p> <p>The solid fuel combustion-generated particle emissions typically consist of two types of particles: fine particles approximately 0.1–1 <math>\mu</math>m in diameter that are formed from the ash-forming species that are volatilized during combustion and residual ash particles larger than 1 <math>\mu</math>m in diameter that are formed from mineral impurities in the fuels. In fluidized-bed combustion, also a third particle type is found that consists of fragmented bed material. The relative abundance of the different particle types depends on the fuel and combustion system as well as combustion conditions. Typically, for example, higher combustion temperature increases the amount of fine particles. Also, biomass combustion generally produces more fine particles than, for example, coal combustion due to the different mode of occurrence of the ash-forming compounds in the fuels. Many trace elements are relatively volatile during combustion and are consequently enriched in the fine particle fraction. In black liquor combustion the fine particle mode is at larger particles i.e. 1–3 <math>\mu</math>m due to larger amount of volatilized material and hence mass concentration. In black liquor combustion the ESP efficiency is good also for fine particles.</p> <p>The measurements showed, that there is a relation between the fine particle mass concentration, the process temperature and Cl, S, K, Na, Pb, Cd, Cu and As concentrations in fuel. Higher process temperature and higher Chlorine content in fuel increase the concentration of these elements in submicron fine particles.</p>			
Keywords fine particles, energy production, combustion, emission, trace elements, heavy metals, power plants, fine particle measurements, mass concentration, mass size distribution			
Activity unit VTT Processes, Biologinkuja 7, P.O.Box 1602, FIN-02044 VTT, Finland			
ISBN 951-38-6492-8 (URL: <a href="http://www.vtt.fi/inf/pdf/">http://www.vtt.fi/inf/pdf/</a> )			Project number
Date September 2004	Language Finnish, Engl. abstr.	Pages 39 p. + app. 18 p.	Price -
Series title and ISSN VTT Tiedotteita – Research Notes 1455-0865 (URL: <a href="http://www.vtt.fi/inf/pdf/">http://www.vtt.fi/inf/pdf/</a> )		Sold by P.O.Box 2000, FIN-02044 VTT, Finland Phone internat. +358 9 456 4404 Fax +358 9 456 4374	

## VTT TIEDOTTEITA – RESEARCH NOTES

### VTT PROSESSIT – VTT PROSESSER –VTT PROCESSES

- 2177 Mäkelä, Kari, Laurikko, Juhani & Kanner, Heikki. Suomen tieliikenteen pako-  
kaasupäästöt. LIISA 2001.1 -laskentajärjestelmä. 2002. 63 s. + liitt. 42 s.
- 2182 Stén, Pekka, Puhakka, Eini, Ikävalko, Ermo, Lehikoinen, Jarmo, Olin, Markus,  
Sirkiä, Pekka, Kinnunen, Petri & Laitinen, Timo. Adsorption studies on iron oxides  
with reference to the oxide films formed on material surfaces in nuclear power  
plants. 2002. 37 p.
- 2186 Syri, Sanna & Lehtilä, Antti. Kasvihuonekaasujen päästöjen vähentämisen vaikutus  
muihin ilmansaasteisiin. 2003. 69 s.
- 2187 Siltanen, Satu. Teknisiä ja taloudellisia näkökohtia käytetyn ydinpolttoaineen  
loppusijoituksen palautettavuudesta. Kirjallisuusselvitys. 2003. 72 s.
- 2189 Pingoud, Kim, Perälä, Anna-Leena, Soimakallio, Sampo & Pussinen, Ari.  
Greenhouse gas impacts of harvested wood products. Evaluation and development  
of methods. 2003. 120 p. + app. 16 p. (PRO)
- 2196 Lehtilä, Antti & Syri, Sanna. Suomen energiajärjestelmän ja päästöjen kehitys-  
arvioita. Climtech-ohjelman skenaariotarkastelu. 2003. 62 s.
- 2199 Alanen, Raili, Koljonen, Tiina, Hukari, Sirpa & Saari, Pekka. Energian varastoinnin  
nykytila. 2003. 169 s. + liitt. 60 s.
- 2003 Serén, Tom & Kekki, Tommi. Retrospective dosimetry based on niobium extraction  
and counting – VTT's contribution to the RETROSPEC project. 2003. 36 p.
- 2209 Monni, Suvi & Syri, Sanna. Uncertainties in the Finnish 2001 Greenhouse Gas  
Emission Inventory. 2003. 101 p. + app. 27 p.
- 2212 Hepola, Jouko. Elohopeapäästöt fossiilisiin polttoaineisiin ja jätteisiin perus-  
tuvassa energiantuotannossa. 2003. 37 s.
- 2215 Laine-Ylijoki, Jutta, Syrjä, Jari-Jussi & Wahlström, Margareta. Röntgenfluorens-  
simsimenetelmät kierrätyspolttoaineiden pikalaadunvalvonnassa. 2003. 39 s. +  
liitt. 8 s.
- 2219 Halonen, Petri, Helynen, Satu, Flyktman, Martti, Kallio, Esa, Kallio, Markku,  
Paappanen, Teuvo & Vesterinen, Pirkko. Bioenergian tuotanto- ja käyttöketjut sekä  
niiden suorat työllisyys-vaikutukset. 2003. 51 s.
- 2229 Leinonen, Arvo. Harvesting Technology of Forest residues for fuel in the USA and  
Finland. 2004. 132 p.+ app. 10 p.
- 2245 Mroueh, Ulla-Maija, Vahanne, Pasi, Eskola, Paula, Pasanen, Antti, Wahlström,  
Margareta, Mäkelä, Esa & Laakosonen, Rainer. 2004. Pilaantuneiden maiden  
kunnostushankkeiden hallinta. 317 s. + liitt. 44 s.
- 2246 Wahlström, Margareta, Laine-Ylijoki, Jutta, Eskola, Paula, Vahanne, Pasi, Mäkelä  
Esa, Vikman, Minna, Venelampi, Olli, Hämäläinen, Jyrki & Frilander, Reetta.  
Kaatopaikkojen tiivistysrakente-materiaaleina käytettävien teollisuuden sivu-  
tuotteiden ympäristökelpoisuus. 2004. 84 s. + liitt. 38 s.
- 2247 Kärkkäinen, Seppo, Sipilä, Kari, Pirvola, Lauri, Esterinen, Juha, Eriksson, Esko,  
Soikkeli, Sakari, Nuutinen, Marjukka, Aarnio, Heikki, Schmitt, Frieder &  
Eisgruber, Claus. Demand side management of the district heating systems. 2004. 86  
p. + app. 9 p.
- 2258 Hokkinen, Jouni, Jokiniemi, Jorma, Aurela, Minna & Hillamo, Risto. Energian-  
tuotannon ja prosessiteollisuuden pienhiukkas- ja raskasmetallipäästöjen karak-  
terisointi. 2004. 39 s. + liitt. 18 s.

---

VTT TIETOPALVELU  
PL 2000  
02044 VTT  
Puh. (09) 456 4404  
Faksi (09) 456 4374

VTT INFORMATIONSTJÄNST  
PB 2000  
02044 VTT  
Tel. (09) 456 4404  
Fax (09) 456 4374

VTT INFORMATION SERVICE  
P.O.Box 2000  
FIN-02044 VTT, Finland  
Phone internat. + 358 9 456 4404  
Fax + 358 9 456 4374

---