



S Kankkonen/EPT

7.12.2000

1 (3)

Suomen Soodakattilayhdistys ry

YMPÄRISTÖTYÖRYHMÄN KOKOUS IV/2000

AIKA 30.11.2000 klo 13.00-16.30

PAIKKA Jaakko Pöyry Oy, Vantaa

LÄSNÄ

Pekka Posti	Oy Metsä-Botnia Ab Kemi, pj
Marjo Kuusio	Andritz-Ahlstrom Corp, Varkaus
Tuomo Ruohola,	Kvaerner Pulping Oy, Tampere
Markku Pekkanen	Jaakko Pöyry Oy, Vantaa
Jouni Hiltunen	Stora Enso Fine Papers Oy, Varkaus
Sebastian Kankkonen	Jaakko Pöyry Oy, Vantaa, sihteeri

LIITTEET I Kartoitus hajukaasujen keräily- ja polttosuosituksen laatimista varten
II Päästövertailu

JAKELU (21)
(12) Hallitus
(7) Ympäristötyöryhmä
(2) SEK EPT/Arkisto

1 POISSAOLOILMOITUKSET

Esko Talka (KCL), Håkan Sjö (UPM-Kymene, Pietarsaaren tehtaas) ja Juha Pohjala (ABB Ahlstrom Power Oy) eivät olleet kokouksessa läsnä.

2 EDELLISEN KOKOUKSEN PÖYTÄKIRJA

Muistio III/2000 hyväksyttiin muutoksitta.

3 TIEDOTUSASIAT

Ei tiedotusasioita

4 HAJUKAASUJEN KERÄILY- JA POLTTO-OHJEEN KARTOITUS

Hajukaasujen keräily- ja poltto-ohjeen kartoitusta käytiin läpi puheenjohtajan johdolla. Kartoitus on liitteessä I.

Marjo Kuusio tarkistaa, onko International Paperilla kartoituksen kannalta oleellista ohjetta ja Jouni Hiltunen tarkistaa, onko Stora Ensolla omaa ohjetta.

Sebastian Kankkonen tekee korjaukset ja lähettää korjatun version kartoituksesta viimeistään joulukuun puolivälissä. Tämän jälkeen työryhmällä on kuukausi aikaa tehdä viimeiset kommentit.

Lopullinen versio käsitellään työryhmän tammikuun puhelinkokouksessa. Työryhmä puolsi työn laskuttamista.

5 MUUT ASIAT

5.1 Päästövertailu

Markku Lehtinen esitteli päästövertailua. Työryhmä kommentoi työtä sähköpostitse ja vertailuun tehdään tarvittaessa korjauksia. Työryhmä puolsi työn laskuttamista.

6 SEURAAVA KOKOUS

Seuraava kokous pidetään puhelinkokouksena maanantaina 22.1.2001.
Puhelinkokouksessa käsitellään hajukaasujen poltto-ohjeen kartoitusta.

Seuraavan varsinaisen kokouksen ajankohta päätetään puhelinkokouksessa.

Vakuudeksi

Sebastian Kankkonen

LIITE I

**Kartoitus hajukaasujen keräily- ja polttosuosituksen
laatimista varten**

Sebastian Kankkonen

22.1.2001

1 (1)

Suomen Soodakattilayhdistys ry

Kartoitus hajukaasujen keräily- ja polttosuosituksen laatimista varten

Jakelu: YTR

SISÄLLYS

1	YLEISTÄ	3
2	MÄÄRITELMIÄ.....	4
2.1	HAJUKAASUT	4
2.1.1	Väkevät hajukaasut	4
2.1.2	Laimeat hajukaasut	6
3	NYKYINEN LAINSÄÄDÄNTÖ JA OHJEISTUS	7
3.1	SUOMEN LAINSÄÄDÄNTÖ	7
3.2	EUROOPPALAISET STANDARDIT.....	8
3.3	OLEMASSA OLEVAT OHJEET	8
3.3.1	Sodahuskommittén.....	8
3.3.2	BLRBAC	9
3.3.3	International Paperin ohje.....	10
4	RISKIT JA ONNETTOMUUKSET	11
4.1	HAJUKAASUJEN KARKAAMINEN SOODAKATTILARAKENNUKSEEN	11
4.1.1	Esimerkki: Varkauden tapaus 1980-luvulla.....	11
4.2	TIIVISTYNEEN VEDEN JOUTUMINEN SOODAKATTILAN TULIPESÄÄN	12
4.2.1	Esimerkki: Klabinin tapaus Brasiliassa 10.10.1998.....	12
4.3	RÄJÄHDYSVAARAT HAJUKAASULINJOISSA	13
4.3.1	Esimerkki: Oy Metsä-Botnia Ab, Kemin tehtaan vaurio 29.12.1998.....	13
4.4	KORROOSIO-ONGELMAT.....	13
5	HAJUKAASUJEN KERÄILY JA KÄSITTELY	15
5.1	HAJUKAASUT	15
5.1.1	Väkevät hajukaasut	15
5.1.2	Laimeat hajukaasut	17
5.1.3	Metanoli	18
5.1.4	Tärpähti.....	18
5.2	SUOMEN TEHTAIDEN HAJUKAASUPOLTTOJÄRJESTELMÄT	18
6	YHTEENVETO.....	20
7	KIRJALLISUUSVIITTEITÄ	21

LIITTEET

- Liite 1 Erään tehtaan väkevien hajukaasun käsittelyn HAZOP
 Liite 2 Suomen tehtaiden hajukaasujen keräily- ja hävitystavat

1 YLEISTÄ

Suomen Soodakattilayhdistyksen jäsenistö on kaivannut selkeää kannanottoa sellutehtaan hajukaasujen keräilyyn ja polttoon. Taustana on huoli turvallisuudesta ja kokonaisprosessin toimivuudesta.

Hajukaasujen keräily- ja polttosuositusta varten tulisi seuraavia asioita selvittää:

- Voimassa oleva lainsäädäntö
- Olemassa olevat ohjeet
- Riskit ja onnettomuudet
- Hajukaasujen keräily ja käsittely
- Suomen tehtaiden järjestelmät

Kartoituksessa selvitetään Suomen sellutehtaiden nykyinen tilanne ja mahdolliset vahinkotapaukset. Kartoituksen tarkoituksena ei ole antaa teknisiä ratkaisuehdotuksia.

Selvityksen tuloksista ja nykyisen lainsäädännön ja ohjeiden pohjalta pyritään laatimaan yhteenveto joka esitetään suosituksen muodossa vuoden 2001 kuluessa.

2 MÄÄRITELMIÄ

2.1 Hajukaasut

Hajukaasut sisältävät pääosin typpeä, vesihöyryä, happea, rikkivetyä (H_2S), metyyli-merkaptania (CH_3SH), dimetyylisulfidia ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$), dimetyyldisulfidia ($(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$), tärpättiä ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) ja metanolia (CH_3OH). Hajukaasut jaetaan väkeviin ja laimeisiin hajukaasuihin, jolla tarkoitetaan että hajukaasu on joko yli tai alle syttymis- tai räjähdysrajan, jolloin hajukaasua on turvallista käsitellä.

Syttymis- eli räjähdysrajoja määriteltäessä on syytä käyttää menetelmää joka varmasti antaa turvalliset rajat. Räjähdysrajoja voidaan laskea eri periaatteilla. Yleensä sovelletaan yleisesti tunnettua le Chatelierin menetelmää kuten esimerkiksi ISO/DIS standardissa 10156 kohdassa 4.6.1. Toinen tapa on tarkkailla ongelmaa termodynaamisesti (Hokynar 1999). Eroa ei juurikaan ole alemman räjähdysrajan osalta, mutta ylemmän räjähdysrajan määrittely eroaa koska inertin kaasun vaikutus on eri kahdessa edellä mainitussa menetelmässä.

Sosiaali- ja terveysministeriön päätös kemikaalien luokitusperusteista ja merkintöjen tekemisestä (979/1997) antaa kaavan syttyvyyden määrittämiselle, pohjana on käytetty standardia ISO/DIS 10156 ja sen taulukoita 1 ja 2 jotka antavat eri palaville ja inerteille kaasulle laskentavakioita.

Amerikkalainen teollisuuden ympäristöneuvosto NCASI on teknisessä tiedotteessaan numero 650 esittänyt eräitä mitattuja analyyseja hajukaasuille.

2.1.1 Väkevät hajukaasut

Väkevät hajukaasut ovat peräisin keittämöltä, haihduttamolta tai strippauksesta.

Väkevien hajukaasujen käsittelyssä riskinä on räjähdysvaara. Pelkistyneet rikkiyhdisteet (TRS, Total Reduced Sulphur) ja etenkin tärpätti ovat räjähdysherkkiä laajalla pitoisuusalueella.

Väkeviä hajukaasujen konsentraatio pyritään pitämään pitoisuuksina ylemmän räjähdysrajan yläpuolella, jonka takia niitä täytyy pitää erillään muista ainevirroista.

Englanninkielinen lyhenne LVHC (Low Volume High Concentration) tarkoittaa väkeviä hajukaasuja. BLRBAC:in ohjeessa käytetään amerikkalaista termiä CNCG (Concentrated Non-Condensable Gas).

SOG (Stripper Off Gases) tarkoittaa stripperiltä tulevia lauhtumattomia väkeviä kaasuja, jossa esim. metanoli on höyryfaasissa.

NCG (Non-Condensable Gases) ovat muut kuin stripperiltä tulevat LVHC hajukaasut.

Väkevät hajukaasut syötetään soodakattilaan omalla erillispolttimella tai poltetaan erillään joko meesauunissa, hajukaasukattilassa tai soihdussa. Esimerkkejä väkevien hajukaasujen analyyseistä on esitetty taulukossa 2-1.

Taulukko 2-1.: Esimerkkejä väkevien hajukaasujen analyyseistä.

	Tehdas A	Tehdas B	Tehdas C
Komponentti	ppm	ppm	ppm
H ₂ S		50 000	
CH ₃ SH	80 900	110 000	
(CH ₃) ₂ S	22 000	50 000	
(CH ₃) ₂ S ₂	800	30 000	
C ₁₀ H ₁₆	1 900		
CH ₃ OH			
O ₂			
NH ₃			
H ₂ O	20000	330 000	
CO ₂			

2.1.2 Laimeat hajukaasut

Laimeat hajukaasut sisältävät samoja komponentteja kuin väkevätkin hajukaasut. Laimeat hajukaasut ovat pitoisuuksiltaan räjähdysalueen alapuolella ja ne syötetään tavallisesti tertiääri- mutta myös sekundääri-ilmana kattilaan.

Laimeita hajukaasuja kerätään pääosin pesemöltä sekä kuitulinjan laitteilta ja säiliöistä, mutta myös mustalipeän haihduttamolta, mäntyöljykeittämöltä ja kaustistamolta. Englanninkielinen lyhenne HVLC (High Volume Low Concentration) tarkoittaa laimeita hajukaasuja. BLRBAC:in ohjeessa käytetään amerikkalaista termiä DNCG (Dilute Non-Condensable Gas). Esimerkkejä laimeiden hajukaasujen analyyseista on esitetty taulukossa 2-2.

Taulukko 2-2.: Esimerkkejä laimeiden hajukaasujen analyyseista.

	Tehdas A	Tehdas B	Tehdas C
Komponentti	ppm	ppm	ppm
H ₂ S			
CH ₃ SH	200	40	
(CH ₃) ₂ S	1 000	60	
(CH ₃) ₂ S ₂	90		
C ₁₀ H ₁₆	1 500	15	
CH ₃ OH	900	150	
C ₂ H ₅ OH	80		
O ₂			
NH ₃	200		
H ₂ O	70 000	50 000	
CO ₂		300	

3 NYKYINEN LAINSÄÄDÄNTÖ JA OHJEISTUS

3.1 Suomen lainsäädäntö

Tärkeimmät hajukaasujen käsittelyä koskevat kotimaiset lait ja asetukset ovat:

- Kemikaalilaki (744/1989, muutoksineen 57/1999)
- Asetus vaarallisten kemikaalien teollisesta käsittelystä (59/1999, korvaa entisen asetuksen 682/1990)

Kemikaalilaki määrittelee vaaralliset kaasut ja vaatii hajukaasun poltolle turvallisuustarkastelun (HAZOP-tarkastelu). **Esimerkki HAZOP-tarkastelun pohjasta on esitetty liitteessä X.**

Viranomaiset luokittelevat hajukaasut Sosiaali- ja Terveysministeriön päätöksen 1027/1996 mukaisesti. Tämä päätös on EU-direktiivin mukainen, eikä viranomainen luokittele hajukaasuja erikseen laimeisiin ja väkeviin hajukaasuihin niin kuin selluteollisuudessa yleensä. Sosiaali- ja terveysministeriön päätös kemikaalien luokitusperusteista ja merkintöjen tekemisestä (979/1997) antaa kaavan syttyvyyden määrittämiselle, pohjana on käytetty standardia ISO/DIS 10156 ja sen taulukoita 1 ja 2. Laimeat hajukaasut luokitellaan haitallisiksi kaasuiksi muttei räjähtäviksi kaasuiksi.

Kemikaalilaki ja asetus vaarallisten kemikaalien teollisesta käsittelystä antavat teknisiä laitevaatimuksia ja määräävät käytännössä esimerkiksi miten putket luokitellaan, miten määräaikaistarkastuksia suoritetaan ja että väkevät hajukaasut on siirrettävä ejektorilla eikä esimerkiksi puhaltimella.

Hajukaasujen erillispoltto rakennetaan käytännössä yleensä maakaasun vaatimusten mukaan. Maakaasulle on olemassa tarkka ohjeistus joka asettaa mm. venttiileille ja huuhtelulle tarkat vaatimukset.

Lisäksi räjähdysvaarallisten tilojen luokittelusta annetaan ohjeet standardissa EN 60079-10: 1996, joka on käännetty suomeksi ja julkaistu SFS-käsikirjana numero

59 (4. painos 1998). Väkeville hajukaasuille sovelletaan räjähdysvaarallisten tilojen tilaluokitusta. Tilaluokat ja niiden vaikutusalueet määritellään vuotokohteille. Tilaluokan vaikutusalueelle tulevat laitteistot rakennetaan luokituksen mukaisin komponentein. Luokka 1 tarkoittaa että räjähtävää kaasua esiintyy satunnaisesti ja luokka 2 tarkoittaa että kaasua ei odoteta esiintyvän kyseisellä alueella normaalikäytön aikana.

3.2 Eurooppalaiset standardit

Valmistumassa oleva eurooppalainen paineastioita käsittelevä standardi (prEN 12952-8, Annex A.3.3.) asettaa hajukaasujen poltolle soodakattilassa tiettyjä rajoituksia. Väkeviä hajukaasuja saa polttaa soodakattilassa mikäli höyryntuotanto on vähintään 50% kattilan nimelliskuormasta mustalipeällä.

Lisäksi standardi vaatii että varotoimenpiteisiin ryhdytään jottei vesiliuoksia joutuisi tulipesään kaasujen tai polttoaineen mukana, tai että väkeviä hajukaasuja joutuisi kattilarakennukseen. Laimeita hajukaasuja ei tämä edellä mainittu koske.

Kaikkiin hajukaasulinjoihin on asennettava sulkuventtiili.

3.3 Olemassa olevat ohjeet

Ruotsin Sodahuskommittén ja amerikkalainen BLRBAC ovat tehneet ohjeita hajukaasujen käsittelystä ja poltosta. BLRBAC:n ohjeet ovat hyvin seikkaperäisiä ja antavat tarkkoja teknisiä kuvauksia ratkaisuksista.

3.3.1 Sodahuskommittén

Ruotsin sisarorganisaatiomme Sodahuskommittén on julkaissut syyskuussa 1997 ohjeistuksen ”Meddelande från Sodahuskommittén B16” väkevien hajukaasujen,

metanolin ja tärpätin keräily-, polttolaitteistojen ja turvallisuusjärjestelmien suuntaviivoista.

Ohjeistuksessa kuvataan seuraavat asiat:

1. Väkevien hajukaasujen, metanolin ja tärpätin poltto soodakattilassa
2. Väkevien hajukaasujen, metanolin ja tärpätin keräily- ja polttojärjestelmät
3. Polttimet
4. Turvallisuusjärjestelmät
5. Lukitukset
6. Tarkastukset ja huolto
7. Henkilöturvallisuus

Ohjeistuksessa kerrotaan edellytykset yllä oleville seikoille. Lisäksi suosituksessa ovat liitteinä esimerkkejä poltto- ja keräilyjärjestelmien PI- ja lukituskaavioista.

Ruotsin tehtaista vain Skutskär ja Mörrum polttavat väkeviä hajukaasuja soodakattilassa. Lisäksi Skutskärissä ohjeesta poiketen metanoli ja tärpätti sekoitetaan ja poltetaan yhdessä.

3.3.2 BLRBAC

BLRBAC on tehnyt ohjeen vaaratilainten minimoimiseksi nimeltä ”Recommended good practice for the thermal oxidation of waste streams in a black liquor recovery boiler”. (Vapaasti suomennettu: suositeltava hyvä tapa jätevirtojen polttamiseksi soodakattilassa)

BLRBAC ei rohkaise jäseniään polttamaan hajukaasuja soodakattilassa. Ohjeessa luetellaan palavat hajukaasut ja määrittää niiden räjähdysrajat. Lisäksi ohje kertoo mistä hajukaasuja kerätään ja miten niitä voidaan hävittää. Ohje antaa ehdot

esim. millä mustalipeän kuiva-ainepitoisuudella hajukaasuja voidaan turvallisesti polttaa. Metanolin ja tärpätin poltosta BLRBAC sanoo sen lisäävän riskejä.

Ongelmatilanteissa, eli käytännössä kun suoritetaan pikapysäytys eli Emergency Shutdown Procedure (ESP), on hajukaasut välittömästi johdettava soodakattilasta muualle muun polttoaineen tavoin.

Ohje varoittaa myös hajukaasujen myrkyllisyydestä ja niiden aiheuttamasta korroosiovaarasta, vaikkei hajukaasujen poltosta olekaan todistetusti havaittu korroosiota paineastialle.

Ohje on hyvin kattava, se sisältää myös logiikkaehtoja ja esimerkkejä poltto- ja keräilyjärjestelmien PI- ja lukituskaavioista.

Pohjois-Amerikassa hajukaasuja poltetaan 17 tehtaassa. 14 tehtaassa (näistä 3 suunnitteilla) poltetaan laimeita hajukaasuja, neljässä (joista yksi suunnitteilla ja yksi varalla) myös väkeviä hajukaasuja. Yhdessä tehtaassa poltetaan tärpättiä.

3.3.3 International Paperin ohje

Amerikkalainen metsäyhtiö International Paper teki aikanaan ohjeen hajukaasujen keräilyä ja polttoon varten. Ohje on luottamuksellinen ja tarkoitettu omaan käyttöön. Ohje lienee syntynyt koska BLRBAC:n jäsenistö ei ollut päässyt yhteisymmärrykseen hajukaasujen polton turvallisuudesta.

International Paper vaatii HAZOP-tarkastelun hajukaasujen poltolle.

4 RISKIT JA ONNETTOMUUDET

4.1 Hajukaasujen karkaaminen soodakattilarakennukseen

Hajukaasuja on vuotanut lähinnä silloin kun hajukaasujen keräily ei toimi keräilykohteissa tai säiliöillä esimerkiksi kunnossapitotöiden vuoksi.

Koska väkevien hajukaasulinjat ovat ylipaineisia ejektorin jälkeen soodakattilarakennuksessa, voi soodakattilarakennukseen muodostua kaasuräjähdyksvaara ja joillakin huonosti tuuletetulla alueella voi olla kaasumyrkytysvaara. Sallittu TRS-pitoisuus sisätiloissa on 10 ppm H_2S :ksi muutettuna.

Monilla tehtailla on henkilökunnalla kannettavia TRS-mittareita. Yleensä tehtailla on käytössä vilkkuvia hälytysvaloja, jos TRS-pitoisuus ilmassa on liian korkea. Esimerkiksi UPM-Kymmenen Pietarsaaren tehtailla on mäntyöljykeitämöllä lisäksi automaattinen tehotuuletus mikäli H_2S -pitoisuus nousee liian korkeaksi.

4.1.1 Esimerkki: Varkauden tapaus 1980-luvulla

Varkaudessa sattui 1980-luvun alussa tapaturma jossa kaksi tehtaan työntekijää sai hajukaasumyrkytyksen. Onnettomuus sattui kun lipeää ei enää virrannut säiliöön ja sekoitussäiliön hönkäputki oli tukossa kun jätehappoa ajettiin sekoitussäiliöön. Happo aiheutti reaktion joka vapautti hajukaasua (ilmeisesti rikkivetyä).

Operaattorit olivat työskentelemässä lipeäsäiliöllä kun he huomasivat tilanteen, he päättivät poistua mutteivät päässeet pitkälle ennen kun he tuupertuivat. Heidät vietiin sairaalahoitoon.

4.2 Tiivistyneen veden joutuminen soodakattilan tulipesään

Jos hajukaasulinjastossa vesi pääsee kondensoitumaan on olemassa sulavesiräjähdyksvaara mikäli vesi pääsee soodakattilaan.

Vesityksiin tulisi kiinnittää erityistä huomiota ja ne pitää järjestää linjoihin kattavasti. Ohiajopiipun tulisi sijaita mahdollisimman lähellä kattilaa jotta ohiajopiipun ja soodakattilan välinen linja olisi mahdollisimman lyhyt. Käytännön syystä ohiajopiippu sijaitsee lähellä soodakattilaa koska ejektori on usein soodakattilarakennuksessa tai sen läheisyydessä, ja piippu on aina painepuolella ejektorin jälkeen.

4.2.1 Esimerkki: Klabinin tapaus Brasiliassa 10.10.1998

Klabinissa sattui vakava räjähdys koska tulipesään joutui suurehko määrä vettä lauhtumattomien kaasujen (NCG) polttimen läpi. Räjähdyksen seurauksena 4 henkilöä menehtyi ja 13 henkilöä loukkaantui. Toinen, pienempi sulavesiräjähdyks tapahtui 15 minuuttia myöhemmin.

Räjähdyksen perimmäinen syy oli todennäköisesti tulipesään joutunut vesi, joka sammutti keon. Vesi pääsi ilmeisesti soodakattilaan lauhtumattomien kaasujen polttolinjastosta, kun automatiikka sammutti polttojärjestelmän ja puhalsi höyryllä kaasulinjan tyhjäksi, puhaltaen samalla linjastossa olleen lauhtuneen veden tulipesään.

4.3 Räjähdysvaarat hajukaasulinjoissa

Hajukaasulinjastossa voi olla räjähdysvaara mikäli kaasun konsentraatio on räjähdysalueella. Kaasun konsentraatio on pidettävä riittävän korkeana tai tarpeeksi matalana. Etenkin alas- ja ylösajotilanteet ovat ongelmallisia.

Yleensä soodakattiloiden hajukaasuräjähdykset ovat tapahtuneet laimeiden hajukaasujen järjestelmille.

4.3.1 Esimerkki: Oy Metsä-Botnia Ab, Kemin tehtaan vaurio 29.12.1998

Kemissä oli seisokin jälkeen startin aikana laimeiden hajukaasujen polttolinjastossa kaasuseos konsentroitunut liian korkeaksi.

Todennäköisesti räjähdysalueella ollut kaasuseos oli kulkeutunut osittain auki olleen sulkuventtiilin ja/tai vesitysputkistojen kautta soodakattilan tertiääritason takaseinän hajukaasusuuttimille seisokin jälkeen tehtaan käynnistyksen aikana. Seos syttyi suuttimilla ja eteni hajukaasukanavistoa pitkin lämmönvaihtimen etuosaan, jossa tapahtui räjähdys.

Nykyään Oy Metsä-Botnia Ab:n tehtaalla Kemissä pidetään hajukaasujen keräily käynnissä myös seisokin aikana.

Vastaavanlaisia tapahtumia on esiintynyt muillakin tehtailla.

4.4 Korroosio-ongelmat

Hajukaasut aiheuttavat putkistoille korroosiota, koska rikki-pitoiset laauhteet ovat syövyttäviä. Vuoto aiheuttaisi vaaratilanteita myrkyllisyytensä johdosta sekä väkevien osalta räjähdysvaaran jos kaasu pääsisi laimenemaan

Väkevien hajukaasujen putkistolle tehdään potentiaalitasaus, eli esim. metallilanka juotetaan laippaliitosten yli staattisten kipinöiden ehkäisemiseksi. Väkeville

suositellaan nykyään esimerkiksi materiaalia SS2343, laimeille sopiva materiaali aiempien suositusten mukaan on SS2333, mutta nykyään suositellaan laimeillekin hajukaasuille materiaaliluokkaa SS2343.

Eräissä tapauksissa on epäilty laimeiden hajukaasujen polton aiheuttavan korroosiota tertiääri-ilma-aukoissa, mutta varmuutta hajukaasujen osuudesta korroosioon ei ole todennettu.

5 HAJUKAASUJEN KERÄILY JA KÄSITTELY

5.1 Hajukaasut

Tässä kartoituksessa hajukaasut ryhmitellään seuraavasti:

- laimeat hajukaasut
- väkevät hajukaasut
- nesteytetty metanoli
- tärpähti

Hajukaasujen ja metanolin polttoaineteho sellutehtailla vaihtelee tyypillisesti välillä 4-15 MW, mikä voidaan ottaa talteen höyryntehityksenä tai käyttää meesauunin polttoaineena. Hajukaasujen lämpömäärä on noin 400 - 750 MJ/ADt. Superkonsentraattori ja mustalipeänlämpökäsittely lisäävät huomattavasti dimetyylisulfidin ja rikin määrää sekä hajukaasujen lämpöarvoa.

Metanoli ja tärpähti käsitellään erikseen. Metanoli voidaan polttaa joskus kaasuna, mutta se väkevöidään usein omalla tislauskolonnilla ja varastoidaan poltettavaksi nestemäisenä.

Tärpähtillä on aina ja metanolilla on usein eri linjat ja eri polttimet räjähdysriskien minimoimiseksi.

5.1.1 Väkevät hajukaasut

Väkevien hajukaasujen konsentraatio tulee pitää yli räjähdysrajan koko ajan. Linjan pitää olla ilmatiivis jotta ulkopuolinen ilma ei pääse järjestelmään (ja siten laimentamaan seosta räjähdysalueelle).

Väkevien hajukaasujen lähteet ovat mm. haihduttamon tyhjökaivon lauhduttamaton kaasus, stripperin ja metanolitislauksen kaasut, likaislauhdesäiliön hönkä, tärpähtilauhduksen kaasut sekä mustalipeän lämpökäsittelyn kaasut.

Eri sellutehtaan väkevien hajukaasujen keräilykohteiden tyypillisiä osastomääriä on esitetty taulukossa 5-1.

Taulukko 5-1.: Väkevien hajukaasujen keräilymäärät eri osastoilta (Janka et al)

Osasto	kg S / ADt	m ³ n / ADt
Eräkeiton pusku	0,4 - 0,8	5 - 15
Eräkeiton kaasaus	0,1 - 0,2	1,0 - 3,0
Jatkuva keitto	0,1 - 0,4	0,5 - 1,5
Stripperi	0,5 - 1,0	15 - 25
Haihduutamo	0,4 - 0,8	1 - 10
Metanolin käsittely	0,5 - 2,0	1,0 - 2,0
Mustalipeän lämpökäsittely	2 - 3	1,5 - 3,0
Superkonsentraattori	2 - 10	1,5 - 12

Tyhjennyspuhallusta ei voida tehdä puhaltimella tai paineilmalla räjähdysvaaran takia, linjaston puhallukseen on käytettävä esimerkiksi höyryä. Väkevien hajukaasujen linja koostuu höyryejektorista ja pisanerottimesta jotta kondensoitunut vesi voidaan johtaa pois ennen polttoa soodakattilassa. Joskus lauhdutetaan vesihöyry pois myös väkevistä hajukaasuista tilavuuden pienentämiseksi ja siten myös vesimäärän minimoimiseksi kattilaan.

Suosituksen kannalta merkittäviä kohteita ovat:

- vesitykset (lauhteenpoisto)
- tyhjennykset (sähkösaatolla jäätymisen estämiseksi)
- linjaston suunnittelunopeus (yleensä noin 5 – 10 m/s)
- liekinvalvonta, sen lukumäärä ja sijoitus ennen polttimia
- maadoitus

Muita tärkeitä suunnitteluperusteita ovat mm. hajukaasulinjojen kallistukset, eristyksen paksuus, putkimateriaalisuosituksen ja putkiston pintalevyysuositus.

Hajukaasuja ei varsinaisesti jäähdytetä ja kuumenneta kuten laimeita, vaan väkeville käytetään ejektoria ja pisaranerotinta sekä liekinestintä ennen polttoa. Tukipolttoainetta täytyy käyttää erillispoltossa, jotta lämpötila olisi yli 600 °C. Soodakattilassa lipeäpoltto tulisi olla käynnissä vähintään 50% höyrykuormalla.

Prosessista johtuen väkevien hajukaasujen määrä voi vaihdella suuresti eri ajankohtina.

5.1.2 Laimeat hajukaasut

Laimeat hajukaasut koostuvat mm. sellutehtaan kuitulinjan säiliö- ja laitehöngistä, haihduttamon säiliöalueen höngistä, kaustistamon höngistä ja mäntyöljykeitämön palstoituskaasuista. Laimeiden hajukaasujen määrä on noin 300 – 400 m³n/ADt, ja niiden rikkipitoisuus on noin 0,1 – 0,5 kgS/ADt.

Laimeiden hajukaasujen konsentraatio pidetään alle räjähdysrajan, ja konsentraation nousua tulisi valvoa tarkkaan. Keräilyjärjestelmät ovat joko avoimia tai suljettuja.

Keräilyjärjestelmässä kaasut lauhdutetaan jäähdytinpesurilla jolloin hajukaasumäärä pienenee, siirretään puhaltimella ja kuumennetaan jotta pisarat höyrystyisivät ennen polttoa mikäli lauhtumisen vaara on olemassa jottei vettä kerääntyisi linjaan. Puhaltimen materiaali on yleensä SS2343. Jos räjähdysvaaraa on syytä epäillä niin käytetään muovista puhallinta staattisen sähköön poistolla tai höyryejektoria (kuten esimerkiksi useissa tehtaissa Kanadassa hakesiilon höngälle).

Suosituksen kannalta merkittäviä kohteita ovat:

- vesitykset (vesityskupilla)
- tyhjennykset (sähkösaatolla jäätymisen estämiseksi)
- linjaston suunnittelunopeus (yleensä noin 10 – 15 m/s)
- kennostojen tarpeellisuus
- laimeiden jäähdytys (noin 40°C)
- laimeiden kuumennus (noin 110°C)

Muita tärkeitä suunnitteluperusteita ovat mm. hajukaasulinjojen kulmat, eristyksen paksuus, putkimateriaalisuosituksset ja putkiston pintalevysuositus.

5.1.3 Metanoli

Metanoli (CH_3OH), jota kerätään stripperiltä, poltetaan nykyisin pääosin nesteytettynä soodakattilassa. Metanoli nesteytetään ja poltetaan erillään hajukaasuista tai tärpätistä. Metanolin liekkiinopeus on noin 0,5 m/s. Metanoli voidaan polttaa meesauunissa, hajukaasukattilassa tai soihdussa.

Mikäli metanoli poltetaan soodakattilassa, se tuodaan omana linjanaan omalla suuttimella hajukaasupolttimelle.

5.1.4 Tärpätti

Hajukaasuista on syytä poistaa tarkkaan tärpätti ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$), koska se on räjähdysherkkä erittäin laajalla pitoisuusalueella, mikä aiheuttaa räjähdysvaaran keräilylinjassa. Tärpätti erotetaan pesurissa kylmällä vedellä. Pesuri sijaitsee keittämöllä tärpättilauhduttimen jälkeen hajukaasulinjassa.

Tärpätin räjähdysnopeus on parisataakertainen metanoliin tai metyylimerkaptaniin verrattuna. Tärpätti tulee erottaa metanolitislauksen pohjalauhteesta omalla tärpättidekanterilla.

5.2 Suomen tehtaiden hajukaasupolttojärjestelmät

Suomen tehtaiden hajukaasujärjestelmien kartoittamiseksi käytettiin pohjana Jaakko Pöyry Oy:n arkistotietoa, jonka pohjalta suoritettiin kysely. Kysely tehtiin puhelimitse lokakuussa 2000. Liitteessä 2 on esitetty Suomen tehtaiden hajukaasujen keräily- ja hävitystavat.

Suomessa väkeviä hajukaasuja poltetaan pääosin soodakattilassa tai meesauunissa. Varalla on yleensä joko erillispoltto tai soihtu. Laimeita hajukaasuja poltetaan soodakattilassa, jonne ne syötetään palamisilman joukossa. Metanoli pääosin nesteytetään ja poltetaan soodakattilassa tai erillisessä hajukaasukattilassa. Varapolttopaikkana on meesauuni.

Väkevien hajukaasujen keräily- ja polttolinjoissa voidaan käyttää seuraavia teknisiä ratkaisuita turvallisuuden parantamiseksi:

- automaattiventtiili
- vesilukkoastia jottei hajukaasut pääse takaperin osastoille
- ejektori
- pisaranerotin
- räjähdyslevyt
- liekinestimet
- automaattiventtiilit ennen polttimia
- automaattinen linjan paineistus puhallushöyryllä polttimelle
- siirtoputkille ja laitteille potentiaalitasaus ja maadoitus

Laimeiden hajukaasujen linjoissa voidaan käyttää seuraavia teknisiä ratkaisuita turvallisuuden parantamiseksi:

- laitteiden ja säiliöiden yli- ja alipaineventtiilit
- pitoisuusmittaukset
- lukitukset jottei hajukaasut pääse takaperin osastoille
- tärpätin pesu hakesiilokasoille
- seisokin jälkeisen tilanteen staattisen sähköön eliminointi ja tärpättikaasujen eliminointi puhaltimella

6 YHTEENVETO

Hajukaasujen syttymis- eli räjähdysalue jakaa hajukaasut laimeisiin, eli pitoisuudeltaan alle räjähdysalueen, ja väkeviin, eli pitoisuudeltaan yli räjähdysalueen.

Väkevien hajukaasujen poltto soodakattilassa on tullut vasta 1990-luvulla voimakkaasti kuvioihin. Laimeita hajukaasuja on poltettu soodakattilassa jo aiemmin.

Laimeiden hajukaasujen poltossa on ilmennyt joitain ongelmia ja väkevien hajukaasun poltolla on omat riskinsä, mikä on herättänyt tarpeen ohjeelle. Ruotsissa ja Pohjois-Amerikassa ohje on jo olemassa vaikka väkevien hajukaasujen poltto on siellä huomattavasti harvinaisempaa kuin Suomessa. Hajukaasujen poltolle on olemassa eri koulukuntia mikä on herättänyt hämmennystä ja paljon keskustelua aiheesta.

Soodakattila on ohjeistettu monin eri tavoin. Hajukaasujen poltto soodakattilassa vaatii oman ohjeensa, jotta hajukaasujen hävitys voidaan tehdä soodakattilassa turvallisesti.

Lainsäädäntö ei juurikaan tunne hajukaasuja, niitä koskevat lähinnä kemikaalilain yleiset periaatteet.

7 KIRJALLISUUSVIITTEITÄ

Meddelande från Sodahuskommittén B16, Sept. 1997

Black Liquor Recovery Boiler Advisory Committee: Recommended good practice for the thermal oxidation of waste streams in a black liquor recovery boiler. Oct. 6, 1999

Grace, T.M.: Klabin / Monte Alegre recovery boiler explosion. Föredrag vid Sodahuskonferensen '99, ÅF-IPK AB 1999

Janka, K., Haaga, K., Tamminen, A., Wallin, E.: Advanced Recovery Boilers Reduce Odor Gases Cost-Efficiently; SPCI 1999 s.531-535

Karjunen, T.: Kaasuräjähdykset soodakattiloissa vesivuotojen aikana. Soodakattilayhdistyksen raportti 7/1999.

Kankkonen, S., Pekkanen, M.: Soodakattilassa poltettavat ainevirrat. Soodakattilayhdistyksen raportti 2/2000

Huuska, T.: Esitelmä Konemestaripäivillä 2000. Soodakattilayhdistyksen raportti 1/2000

Hokynar, S.: Sulfaattisellun valmistuksessa syntyvät hajukaasut ja niiden räjähdysrajat. TKK, Diplomityö 1999

Sosiaali- ja Terveysministeriön päätös (979/1997) kemikaalien luokitusperusteista ja merkintöjen tekemisestä.

Sosiaali- ja Terveysministeriön päätös (1058/1999) kemikaalien luokitusperusteista ja merkintöjen tekemisestä annetun sosiaali- ja terveysministeriön päätöksen muuttamisesta.

Compilation of 'Air Toxic' Emission Data for Boilers, Pulp Mills and Bleach Plants; NCASI Technical bulletin no. 650, June 1993

LIITE II

Päästövertailu

Päiväys 1.11.2000

Viite 16A16971

Sivu 1 (2)

SOODAKATTILOIDEN PÄÄSTÖLASKELMIEN TEHDASKARTOITUS

Sisältö	1	Yleistä
	2	Soodakattilat
	3	Vertailu
	4	Yhteenvedo
Liitteet	I	Yhteenvedo
	II	Ohje soodakattilan päästöjen laskentaan

ALUSTAVA VERSIO 1.2

Jakelu

1 YLEISTÄ

Kartoituksessa on verrattu kolmen sellutehtaan soodakattilan päästölaskentamenetelmiä. Vertailtavat tehtaat ovat UPM-Kymmene Oyj Pietarsaaren tehtaat, Oy Metsä-Botnia Ab Kemin sellutehdas ja Stora Enso Fine Papers Oy, Varkauden sellutehdas. Vertailu perustuu tehtailta saatuun aineistoon.

2 SOODAKATTILAT

Alla olevassa taulukossa on esitetty kartoituksessa mukana olevien tehtaiden soodakattiloiden perustiedot.

	Kapasiteetti tka/vrk	Kuiva-aine pitoisuus %	Käyttöön- ottovuosi	Valmistaja	Pesuri
Kemi	2700	83-86	1990	Tampella	On
Pietarsaari					
SK1	1000	75-78	1962	BW	On
SK2	2000	75-78	1977	AA	On
Varkaus	1000	73-76	1980	AA	Ei ole

3 VERTAILU

Kaikissa kolmessa tehtaassa menetelmät poikkeavat toisistaan. Liitteessä I on yhteen-veto menetelmistä.

3.1 SO₂

SO₂ päästöjä mitataan jatkuvatoimisella mittarilla Varkauden ja Pietarsaaren tehtailla. Kemin tehtaalla päästö lasketaan mitattujen pitoisuuksien ja savukaasuvirtausten keskiarvon mukaan. Päästökertoimet on esitetty liitteessä I.

Varkaudessa jatkuvatoiminen mittaus otettu käyttöön 1.10.1999. Mittauksen ollessa pois käytöstä lasketaan päästö höyrykehityksen ja ominaispäästökertoimen perusteella.

Pietarsaareissa otetaan soodakattiloita näytettä ½ tuntia per kattila. Savukaasuvirtaus lasketaan lipeävirtauksen perusteella.

3.2 TRS

TRS-päästö mitataan kaikilla vertailussa mukana olevilla tehtailla.

Varkaudessa jatkuvatoiminen mittaus otettu käyttöön 1.10.1999. Mittauksen ollessa pois käytöstä lasketaan päästö höyrykehityksen ja ominaispäästökertoimen perusteella.

Pietarsaaressa otetaan soodakattiloita näytettä $\frac{1}{2}$ tuntia per kattila. Savukaasuvirtaus lasketaan lipeävirtauksen perusteella.

3.3 NO_x

NO_x päästö lasketaan Kemissä ja Varkaudessa.

Varkaudessa NO_x päästö lasketaan höyrykehityksen ja ominaispäästökertoimen perusteella.

MB Kemin tehtaalla lasketaan kattilaan syötetyn energiamäärän ja päästökertoimen 75 mg NO₂/MJ perusteella.

Pietarsaaressa soodakattiloiden NO_x päästö lasketaan polttoainevirran ”mukaan annettulla” tai mitatun ominaispäästökertoimen avulla. Typen oksideja mitataan kerran vuodessa noin kahden viikon jakso.

3.4 Pöly

Varkaudessa pölypäästö lasketaan normaaliajotilanteen päästökertoimella kg/h kertaa käyntiaika. Häiriöajalle on oma päästökerroin.

MB Kemissä pölypäästö lasketaan mittaustulosten keskiarvosta.

Pietarsaaressa pölypäästö mitataan kerran vuodessa SFS 3866 mukaan. Loppuvuosi arvioidaan tämän mittauksen perusteella.

3.5 CO₂

Varkaudessa CO₂ päästö biopolttoaineilla lasketaan höyrykehityksen ja ominaispäästökertoimen t/GJ perusteella.

MB Kemin tehtaalla lasketaan kattilaan syötetyn energiamäärän ja päästökertoimen 110 g CO₂/MJ perusteella.

4 YHTEENVETO

Kartoituksessa mukana olevilla tehtailla ei määritetä päästöjä yhtenevästi. Soodakattilayhdistys julkaisi 1997 ohjeen soodakattilan päästöjen laskentaan, jotta kaikkien Suomen soodakattiloiden päästöt laskettaisiin samalla tavalla ja näin ollen tulokset olisivat vertailukelpoisia. Ohje liitteenä II.

Kartoituksen perusteella voidaan olettaa, että Suomen sellutehtailla on vaihtelevat käytännöt soodakattiloiden päästöjen laskennassa. Soodakattilayhdistys suosittelee, että päästöjen laskennassa käytetään yhdistyksen julkaisemaa ohjetta.

Soodakattilan päästölaskenta vertailu

	Storaenso Varkaus	MB Kemi	UPM-Kymmene Pietarsaari
Soodakattila SO ₂	Jatkuvatoiminen mittaus alkaen 1.10.1999 Vanha laskentamalli Höyrynskehitys, MWh*3,6'(100-häiriöaika%)* normaalin ajotilanteen ominaispäästökerroin, 5 mg/MJ Höyrynskehitys, MWh*3,6'(100-häiriöaika%)* häiriöajan ajotilanteen ominaispäästökerroin, 100 mg/MJ	SK1 130m³n/s*60*60*8314/10E9* 15 mg/m³n = 58,4 t SO₂/a Ominaispäästökerroin 15 mg/m³n	Jatkuvatoiminen, näytettä 1/2 h per kattila
TRS	Jatkuvatoiminen mittaus alkaen 1.10.1999 Vanha laskentamalli Höyrynskehitys, MWh*3,6'(100-häiriöaika%)* normaalin ajotilanteen ominaispäästökerroin, 3 mg/MJ Höyrynskehitys, MWh*3,6'(100-häiriöaika%)* häiriöajan ajotilanteen ominaispäästökerroin, 10 mg/MJ	Mittaus	Jatkuvatoiminen, näytettä 1/2 h per kattila
Nox	Höyrynskehitys, MWh*3,6'(100-häiriöaika%)* ominaispäästökerroin, 80 mg/MJ	Syötetyn energiamäärän perusteella Syötetyn energiamäärän perusteella SK-1 päästökerroin 75 mg NO₂/M. lasketaan päästökertoimella.	
Pöly	SK:n käyntiaika, h-(ss1, ss2, ss3 häiriöajat yht.) * norm. ajotilanteen päästökerroin 18 kg/h + (ss1, ss2, ss3 häiriöajat yht.)* häiriö- ajan päästökerroin, 50 kg/h	Mittau tulosten keskiarvon perusteella	Kerran vuodessa SFS 3866 mukaan. Loppuvuosi arvioidaan sen perusteella

CO2

fossiiliset:
Öljymäärä, t * tehol. lämpöarvo, GJ/t *
ominaispäästökerroin, t/GJ
bio:
Höyryntekijä,
MWh*3,6*
ominaispäästökerroin, t/GJ

Syötetyn energiamäärän perusteella
SK-1 päästökerroin 110 g CO2/MJ

Savukaasuvirta lasketaan
lipeävirran perusteella