

M Nieminen/EPT

12.11.2009

1(11)

Suomen Soodakattilayhdistys ry

YMPÄRISTÖTYÖRYHMÄN KOKOUS III/2009

AIKA 25.9.2009 klo 10.00 – 12.00

PAIKKA Puhelinkokous

LÄSNÄ

Harri Jussila	UPM-Kymmene Oyj, pj
Markus Nieminen	Pöyry Industry Oy, Vantaa, siht.
Terhi Tallqvist	Metso Power ES Oy
Minna Nyman	Oy Metsä-Botnia Ab, Äänekoski
Timo-Pekka Veijonen	Stora Enso, Pulp Competence Center, Imatra
Sirpa Alapuranen	Pöyry Industry Oy, Vantaa
Tuomas Lehtinen (läsnä kohdassa 4)	Pöyry Industry Oy, Vantaa

LIITE I	NOx-raportti (VAHTI)
LIITE II	Hajukaasujen polttosuositukseen päivitykseen liittyvä selvitys
LIITE III	Lentotuhkaprojekti IV
LIITE IV	Muiden työryhmien kuulumiset sekä SKYREC

JAKELU

Julkaisu: Soodakattilayhdistyksen kotisivulla
Tiedote: Hallitus Ympäristötyöryhmä MNN EPT

1 POISSAOLOILMOITUKSET

Hanna Niemitalo	Andritz Oy
Helena Wessman	VTT/KCL
Olli Dahl	Teknillinen korkeakoulu, Espoo
Janne Liponen	Alstom Finland Oy

2 EDELLISEN KOKOUKSEN PÖYTÄKIRJA

Edellisen kokouksen pöytäkirja hyväksyttiin muutoksitta.

3 NOX-SELVITYS

Tavoite, toteutus ja aikataulu

Projektin tarkoituksena on selvittää sellutehtaiden typpioksidipäästöjä ja niihin vaikuttavia tekijöitä. Tutkimus toteutetaan kartoituksena, joka koostuu kolmesta osasta:

- Oulun ja Wisaforestin soodakattiloiden ja meesauunien tyyppiyhdisteiden virrat selvitettiin typpianalyysien ja taseiden Åbo Akademin toimesta. Mukana myös aikaisemmin mitatut MB:n viisi tehdasta.
- TKK:n harjoitustyönä tehtiin yhteenveto vuoden tehtaiden 2007 ympäristöhallinnolle raportointien päästötietojen (VAHTI-tietokanta) pohjalta täydennettynä erällä kattiloiden spezifisillä tiedoilla.
- Åbo Akademin yhteenvetoraportti typpitaseiden ja harjoitustyön tiedoista, joka täydentää aikaisemman ÅA NOx-raportin tietoja.

Osallistumiskysely lähetettiin 1.6.2006 kaikille suomalaisille sellutehtaille. Tehtaille lähetettiin muistutuskirjeet soodakattilan typpivirtausten selvittämisestä 13.9.2006. Stora Enso Oulussa mittaukset on tehty loppuvuonna 2007 ja UPM Pietarsaassa mittauskampanja toteutettiin helmikuussa 2008 Åbo Akademin toimesta.

VAHTI-tietokannan tietoja kerätty vuoden 2008 aikana ja ajokapasiteettitiedot tarkistettu maaliskuuhun 2009 mennessä. Hallituksen kokouksessa IV/2009 pyydettiin päästötaulukkoon lisäämään tieto (kyllä/ei) jatkuvatoimisista päästömittauksista. VAHTI-raportti on liitteessä I.

Pietarsaaren mittauksen (25.2) perusteella tehdyn typpitaseen NOx-emissio oli 1.19 kgNO₂/ADt tuotannolla 85 ADt/h. Oulun tietoja odotetaan.

Rahoitus

Tehtaat ovat maksaneet analyysikustannukset itse. NOx-raportin (lausunto sellutehtaiden typpioksidipäästöistä, 2005) täydentämistä varten projektille hyväksyttiin hallituksen kokouksessa 6.000 € vuodelle 2008.

Projektin tilanne

Projekti on valmis, Mikael Forssen on luvannut päivittää puuttuvat Oulun typpitaseet omalla ajallaan. Mikko Hupa päivittää tämän jälkeen NOx-lausunnon.

NOx-yhteenvedosta pidetään esitys Soodakattilapäivillä 2009. Esityksen pitää Niko DeMartini.

Julkaisu ja painatus

Mikko Hupa täydentää NOx-raporttia (lausunto sellutehtaiden typpioksidipäästöistä, 2005) tästä projektissa saaduilla tiedoilla.

VAHTI-harjoitustyö julkaistaan kotisuilla omana raporttinaan. VAHTI-tietokannan lähtötietoja ei julkaista raportin yhteydessä. VAHTI-raporttiin lisätään tiedot jatkuvatoimisista mittauksista.

4 HAJUKAASUSUOSITUKSEN PÄIVITYS

Tavoite, toteutus ja aikataulu

Projektin tarkoituksena on arvioida hajukaasujen polttosuosituksen ajankukaisuutta viime vuosina tapahtuneiden hajukaasuräjähdyksen jälkeen ja selvittää käytettävissä olevat mittaustekniikat sekä kokemukset mittauksista, joilla hajukaasujen turvallinen keräily ja poltto voidaan varmistaa.

Selvitystyö tilattiin Pöyryltä toukokuussa 2009 ja alustava versio on lähetetty kommentoitavaksi heinäkuussa 2009. Raporttia käsiteltiin YTR:n kokouksessa III/2009 ja tullaan käsittelemään ATR:n kokouksessa III/2009.

Raportissa on kerätty tiedot Sunilan, Joutsenon, Rauman, Pietarsaaren, Frey Bentosin ja Veracelin hajukaasuräjähdyksistä sekä verrattu räjähdysten syitä hajukaasujen polttosuositukseen. Lisäksi on listattu ehdotuksia hakesiilon hajukaasusysteemin turvalukituksiksi, kerrottu mitä BLRBAC suosittelee omassa ohjeessaan hakesiilon hönkien käsittelystä sekä selvitetty LEL-analysoittorin toimintaa.

Kommentoitavana oleva raportti on liitteessä II.

Rahoitus

Hallitus hyväksyi projektille 16.500 €.

Projektin tilanne

Raportissa esitetään seuraavat ehdotukset hajukaasujen polttosuosituksen päivittämiseen:

- Ohjeistus hakesiilon höngän keräily- ja käsittelyjärjestelmän turvallisuuden varmistamiseen. Hakesiilon höngät ovat kriittinen keräilykohde, joka vaikuttaa turvalliseen polttoon soodakattilalla.
- Mittaustekniikkaa (LEL- analysaattori) ja turvalukituksia koskevat suositukset keräily- ja käsittelykohteissa
- Lisätään viimeisimmät 2000-luvun vaurioesimerkit kappaleeseen 13
- Suositus sisäpiippujen sijoitukseen yhteisessä savupiipussa

Kokouksessa päätettiin että varsinainaisen suosituksen päivittäminen aloitetaan uusien kappaleiden (hakesiilon höngät, mittaustekniikka) sisällysluettelon tekemisellä. Pöyry tekee sisällysluettelon seuraavaan ATR:n kokoukseen mennessä.

ATR:n kommenttien jälkeen suosituksen päivitystä jatketaan kirjoittamalla luonnos, jota ensin kommentoidaan ryhmän kesken sähköpostilla ja vasta sitten laajemmalle kierrolle. Pöyry tarkistaa onko selvitystyön tunteja jäljellä luonnoksen tekemiseen.

Julkaisu ja painatus

Selvitystyö julkaistaan omana raporttinaan kun ATR:n kommentit on saatu.

Kommentteja projektin YTR:n ja ATR:n yhteiskokouksesta I/2009

- Metanolin ja tärpätin yhteispoltto, tällä hetkellä suosituksessa metanoli ja tärpätti poltetaan omilla lansseillaan.
- Suositusta ei laajennettaisi koko keräilyyn mutta otettaisiin kantaa keräilykohteiden turvallisuuden varmistamiseen. Uudet mittausta- ja analyysimenetelmät, jolla voidaan varmistaa turvallista polttoa.
- Käytettävissä oleva mittaustekniikka. Kaasujen pitoisuuksien valvonta kaipaa täydentämistä.
- Suositukset turvalukituksista eri kohteissa.
- Soodakattilan piippu.
- Tapahtuneiden hajukaasuräjähdyksen läpikäyminen hajukaasusuositukseen nähden. Lähes kaikki tapaukset liittyvät tehtaan ylös- tai alasajotilanteisiin.
- Kattilan minimikuorman määrittely polton kannalta.

5 LENTOTUHKAN PUHDISTUS JA JATKOKÄSITTELY IV

Tavoite, toteutus ja aikataulu

Aikaisemmissa osissa (I ja II) kehitettiin kiteytykseen perustuva suodintuhkan puhdistusprosessi ja todettiin, että sillä voidaan saavuttaa riittävä natriumsulfaatin puhtaustaso kaikkiin ajateltuihin käyttökohteisiin. Ensisijaiset ehdotetut käyttökohteet olivat tekstiilivärjäys, pesuaineet, lasinsulatus ja lannoitteet. Selvitettiin myös mahdollisuuksia tuhkan kuljettamisen helpottamiseksi (osa III) Parhaaksi menetelmäksi osoittautui briketoiminen. IV-vaiheessa tutkittaisiin suodintuhkan puhdistusprosessin saantoa ja sen suhdetta puhdistustehokkuuteen.

Prosessin tärkeimmät vaiheet ovat liuotus, selkeytys ja kiteytys. Selkeytyksessä suurin osa raskasmetalleista ja muista haitallisista metalleista, kuten rauta ja mangaani, voidaan erottaa. Vesiliukoiset aineet, kuten kalium, kloori, arseeni ja radioaktiivien cesium (Cs-137-isotooppi) jäävät liuokseen. Kiteytyksessä ne konsentroituvat emäliuokseen, ja ne voidaan suurimmaksi osaksi poistaa tämän mukana. Tärkeä projektissa selvitettävä asia on saanto ja sen suhde puhdistustehokkuuteen.

Projektia varten tuhkaa on hankittu:

- Joutseno (ympäristölupa)
- Imatra (korkea kaliumpitoisuus)
- Kemi (matala kaliumpitoisuus, puuhankinta Tshernobyl-laskeuman ulkopuolella)

Joutsenon ympäristölupapäätöksistä löytyy määräys selvittää soodakattilatuhkan hyötykäytön lisäämismahdollisuuksia sekä vaihtoehtoisia käsittelymenetelmiä. Asia on ollut esillä myös muiden tehtaiden lupakäsittelyssä mutta ei ole päätyntä lupamääräyksiin.

Rahoitus

Työ tilattiin KCL:ltä, joka alihankki sen Kurt Sireniltä (Sirra T:mi). Projektin budjetti on 15.000 €.

Projektin tilanne

Projekti on valmis, raportti on liitteessä III. Projekteista I – IV on yhteenvedoesitys Soodakattilapäivillä 2009.

Kokeet osoittivat että on syytä panostaa enemmän selkeytykseen ja vähemmän kirkastussuodatukseen kuin mitä aikaisemmin oletettiin. Kiteytyskokeet osoittivat että epäpuhtauksien pitoisuudet nousevat jyrkästi yleensä vesi/suolasuhteen noin 0,5 jälkeen. Tämä näkyi klooripitoisuudessa ja radioaktiivisuudessa, sama pätee myös kaliumepäpuhtauksille, jos suodintuhkan pitoisuus on suomalaista keskiarvoa. Tuhkan kaliumpitoisuus vaikuttaa kuitenkin hyvin voimakkaasti asiaan. Alhaisella lähtöpitoisuudella voidaan tuottaa kaliumvapaata ykköslaatua alle 0,5 vesi/suolasuhteessa, kun taas korkealla lähtötasolla alkaa jäädä kaliumiatuotteeseen jo ennen 1,0.

On kuitenkin huomioitava että kun poistoprosessi käynnistetään tehtaalla, kalium- ja klooritasot kemikaalikierrossa laskevat, minkä vuoksi myös korkealla tasolla olevasta tehtaasta vähitellen voidaan saada puhdasta tuotetta. Siksi ei voida kaliumin lähtötason perusteella jakaa tehtaita sopiviksi ja sopimattomiksi natriumsulfaatin tuottamiseen.

Kiteytys voidaan toteuttaa yhdellä kiteyttimellä kahdessa vaiheessa, jolloin ensimmäisen vaiheen, eli ykköslaadun tuottamisen jälkeen, viedään emäliuos varastosäiliöön, mistä se otetaan toiselle vaiheelle kakkoslaadun tuottamiseen. Tällä tavalla voidaan pienentää investointia merkittävästi. Todettiin että voidaan päästä varsin korkeaan saantoon ilman että epäpuhtaudet alkavat kasvaa liian suuriin pitoisuuksiin.

Julkaisu ja painatus

Raportti julkaistaan yhdistyksen kotisivuilla kokouksen jälkeen.

Kommentit

- Seksvisuolan käyttö ostokemikaalien sijasta on hyvä asia, koska tehtailla ei ole sille käyttöä
- Prosessi toimii myös kaliumin ja kloorin poistajana

Sihteeri kertoi muiden työryhmien projekteista sekä esitteli SKYREC-projektin tilannetta, liite IV.

7 PROJEKTIEHDOTUKSET 2009 →**Pienhiukkastutkimus**

Pienhiukkastutkimus on ollut pitkään YTR:n projektiehdotuksissa, keväällä 2009 yhdistys on sai tarjouksen Kuopion yliopistolta pienhiukkasten toksisuuden selvittämiseksi. Tekijät Jorma Jokiniemi ja Maija-Riitta Hirvonen ovat aikaisemmin tutkineet puun pienpolton hiukkasten vaikutuksia. Loppuraportti ladattavissa osoitteesta:

<http://www.biomasspm.fi/>

Soodakattilan hiukkaset pääasiassa vesiliukoista glaubersuolaa Na_2SO_4 , haitallisuus verrattuna esimerkiksi diesel-moottorissa syntyviin hiukkasiin on selvittämättä.

Jokiniemeltä on pyydetty uutta tarjousta, projektin toteuttamiseksi osissa:

- osa1. Arvio metsäteollisuuden pienhiukkaspäästöistä nykyisen tietämyksen perusteella ja selvitys tarvittavista mittauksista hiukkasten haitallisuuden selvittämiseksi
- osa2. Sähkösuodattimen läpäisevien hiukkasten jakaumat ja koostumukset vanhalla sekä uudella kattilalla
- osa3. toksisuuskokeet

Jokiniemi on vastannut etsivänsä tekijää osalle 1.

Päästölaskenta tehtailla

Ajatus tehtaiden päästölaskentaketjun tarkastuksista tuli esille kun YTR:ssä käsiteltiin Åbo Akademin tekemiä tyypitaseita; Wisaforestin helmikuun 2009 mittauksista saatu NO_x -päästö $1.19 \text{ kgNO}_2/\text{ADt}$ on huomattavasti suurempi kuin VAHTI-raportista saatu vuosipäästö $0.8 \text{ kgNO}_x/\text{ADt}$. Mittaukset olivat aivan oikein mutta Wisan NO_x -luku oli todellisuutta pienempi johtui kuivien ja kosteiden savukaasujen virheellisestä käytöstä muunnoslaskennassa.

Tällöin pohdittiin minkälaisia mahdollisuuksia on tukea tehtaita varmistamaan että päästölaskennat suoritetaan oikein. Todellisuutta pienempien päästöjen julkaisemisesta on haittaa koko toimialalle. Mittaustekniikassa on tapahtunut suuri muutos, ennen tehtailla oli omat laskentaryhmät ja enemmän mittaukset tehtiin enemmän käsityönä. Nykyään laskentaohjelmat ostetaan ulkopuolelta ja suljetun ohjelmakoodin tarkastaminen on haastavaa. Asiaa on selvitetty Minna Naukkarisen (LTY:n) diplomityössä: ”ilmaan johdettavien päästöjen tarkkailun luotettavuus sellutehtaalla”.



Kokouksessa 23.3.2009 päätettiin järjestää seminaari aiheesta syksyllä 2009, päästölaskentapäivät, jossa käytäisiin laskentaa läpi käytännön esimerkein. Tilaisuuden ohjausryhmään kuuluu Soodakattilayhdistyksestä Harri Jussila ja Ympäristötutkimustoimikunnasta Hilkka Hännikäinen. Käytännön järjestelyt hoitaa Soodakattilayhdistys. Tilaisuus voitaisiin järjestää esimerkiksi Otaniemessä Puu2-luentosalissa, tilaan mahtuu 120 henkilöä, vieressä tietokoneluokka (50 tietokonetta) tai Metsäteollisuus ry:ssä tai Pöyryllä.

Tilaisuus on siirretty keväällä 2010, todennäköisen osallistujakadon takia. Marraskuun 2009 kokoukseen tehdään tilaisuudesta alustava ohjelmatarjonta.

Mahdollisia luentoja:

- viranomaiskatsaus
- laitevalmistajat
- konsultit
- tehtaiden esimerkit, NO_x-mittaus, rikin ominaispäästölähteet, savukaasun virtausmittaus
- MIKES, mittausten epävarmuus
- virhelähteet

Muita tapahtumia:

- Päästömittauspäivät Lahdessa
- Ilmansuojelupäivät Lappeenrannassa
- AEL mittauspäivät
- EK:n ympäristöpäivät

Ammoniakki / natriumsyanaattiprojekti

Projektin ajatuksena on selvittää sellutehtaan ammoniakkipäästöjä. Osa tehtaista kerää ammoniakkipitoisia hönkiä/ hajukaasuja hävitettäväksi soodakattilassa, hönkien mukana kattilaan tulee typpeä, joka mahdollisesti nostaa soodakattilan typenoksidipäästöjä verrattuna tehtaaseen joka ei keräile näitä hönkiä.

Sihteeri on saanut Mikko Hupalta aihetta käsittelevät väitöskirjat: Maritta Kymäläinen: "Fate of Nitrogen in the Chemical Recovery Cycle of a Kraft Pulp Mill" (paperimuodossa) ja Nikolai DeMartini Conversion Kinetics for Smelt Anions: Cyanate and Sulfide, (sähköisenä) joten kirjallisuusselvityksen kirjallisuusselvityksen tekeminen ei ole välttämättä tarpeellista.

Projektista pidetään puhelinkokous Mikko Hupan kanssa hänelle sopivana ajankohtana ja selvittää mikä olisi projektin optimaalinen etenemisjärjestys.

- kirjallisuuskatsaus
- laboratoriotekniikat
- tehdasmittaukset

Tavoitteena on saada tarjous Åbo Akademilta YTR:n marraskuun 2009 kokoukseen. Mikko Hupa pyritään saamaan mukaan puhelimen välityksellä kommentoimaan tarjousta.

Muut projektiehdotukset

Päästö- ja siirtorekisterien (PRTR) jatkoselvitys

- Metsäteollisuusry:n E-PRTR-selvitys ”Metsäteollisuuden päästöjen raportointi Euroopan päästö- ja siirtorekisteriin” löytyy Ympäristöministeriön kotisivuilta:
<http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=70209&lan=fi>
- Reino Lammin (Suomen Ympäristökeskus) opas löytyy seuraavasta osoitteesta:
<http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=19942&lan=fi>
- Vuosi 2007 oli ensimmäinen raportointivuosi ja suurempia ongelmia ei ole raportoitu tehtaiden suunnalta. Ongelmia ollut enemmän vesipuolella, ilmapuolella ongelmat ovat liittyneet mittauksiin.
- Odotetaan että tiedot yleisesti saatavilla EU:n sivuilta
- Harjoitustyö: yhteenveto tehtaiden mittauksista
- Metsäteollisuus ry käynnistänyt yhdessä ympäristöministeriön kanssa jatkohankkeen koskien PRTR raportointia.

Pölypäästöjen vähentäminen alle 10 mg/Nm³ – Pienhiukkaskäsiivä

- Soodakattilan pienhiukkasten haitallisuuden selvittäminen
- 10 mg/Nm³ pääseminen ei tuota ongelmia sähkösuodattimelle
- Soodakattilan hiukkaset pääasiassa vesiliukoista glaubersuolaa Na₂SO₄, verrattuna diesel-moottorissa syntyviin hiukkasiin
- Ero pitäisi osoittaa tieteellisesti, aerosolitutkimus?
- Yhteisprojekti VTT:n kanssa (Soodakattiloiden pienhiukkasten terveysvaikutukset solumuutostasolla)?
- Jorma Jokiniemi (VTT, KY) valmistelee parhaillaan projektia Prof. Maija-Riitta Hirvosen (Kansanterveyslaitos, KY) kanssa. Loppuraportti ladattavissa osoitteesta: <http://www.biomasspm.fi/>

Kaatopaikalle menevän soodasakan vähentäminen.

- Joensuun yliopistossa on osittain samasta aiheesta meneillään VISA 2-projekti, joka kestää tammikuuhun 2009. Mervi Matilainen piti esityksen vuosikokouksessa 10.4.2008. Päätettiin seurata projektin etenemistä.

Dioksiini- ja furaanipitoisuudet talteenotossa

- Esimerkiksi kaksi vertailevaa mittausta á 600 €

Soodakattilahuoneen ilmanlaadun parantamiskeinoja



- (liuottajan ympäristö, hajukaasut, ilmanotto kattilan alaosassa, tehdasilmakartoitus [Tamminen, Enwin Oy]) tai hajapäästöt soodakattilassa
- Tavoite: soodakattilalaitoksen pitoisuuksien mittaaminen sisällä normaaleilla työtasoilla
- Miksi: jotta voidaan vastata kysymyksiin kuten "Mikä on altistus, kun rassataan primääri-ilma-aukkoja"
- Toteutus: mittaautetaan lipeäruiskutasolla, liuottajatasolla, hajukaasuaukkojen rassaussyhteen luona, sulakourujen luona ja kattilan imuilmasta: TRS, kokonaisrikki, pöly (kuplittamalla liuoksen läpi ja mittaamalla Na ja liukenematon)
- Rahoitus: varmaankin hanketta tukenee esim. työsuojelu, ympäristö ja tehtaas, kokonaispotti on nopeasti ~15.000€

Sulfiditeetin hallinta:

- Odotetaan KCL:n ja TKK:n yhteisen projektin kehitys ja tulokset, projekti loppunut vuonna 2007.

Soodakattilan raskasmetallipäästöt ilmaan

- LTR:n tutkimusprojekti vuodelle 2005: soodakattilan raskasmetallitaseet
- ÅA diplomityö raskasmetallitaseista rajautui sähkösuodattimeen, mutta ainakin elohopea läpäisee sähkösuodattimen

–

NOx hallintatekniikat

- Yhteistyöprojekti LTR:n kanssa
- Kattilan ajotapa vaikuttaa myös
- NOx:n mittaaminen oikein

Päästöjen laskenta

- yhteistyössä ATR:n kanssa
- päästömittausten käsikirja: www.isy.fi

Savukaasupäästöjen mittaaminen tehtailla

- NOx-päästömittausten auditointi asiantuntijaryhmällä

Lista siirretään aina seuraavaan pöytäkirjaan!

8

MUUT ASIAT

Yhdistyksen sihteeri Outi Pisto jää äitiyslomalle 19.10.2009. Sihteeristö sopimuksen loppukauden ajan sihteerin tehtäviä hoitaa yhdistyksen varasihteeri Markus Nieminen. Tarpeen vaatiessa myös joku muu erikseen sovittava henkilö voi osallistua sihteerin tehtävien hoitoon. Eija Turunen jatkaa toimistosihteerinä.



M Nieminen/EPT

12.11.2009

11(11)

9

SEURAAVA KOKOUS

Seuraava Ympäristötyöryhmän kokous pidetään marraskuu-joulukuun vaihteessa, viikoilla 48 tai 49 Pöyryllä. Tarkempi aika ilmoitetaan myöhemmin.

Vakuudeksi

Markus Nieminen

LIITE I

NO_x-raportti (VAHTI)

Andreas Lindberg, TKK

Teknillinen Korkeakoulu
Puunjalostustekniikan osasto

Puu-127.4050 Ympäristötekniikan erikoistyö
Andreas Lindberg

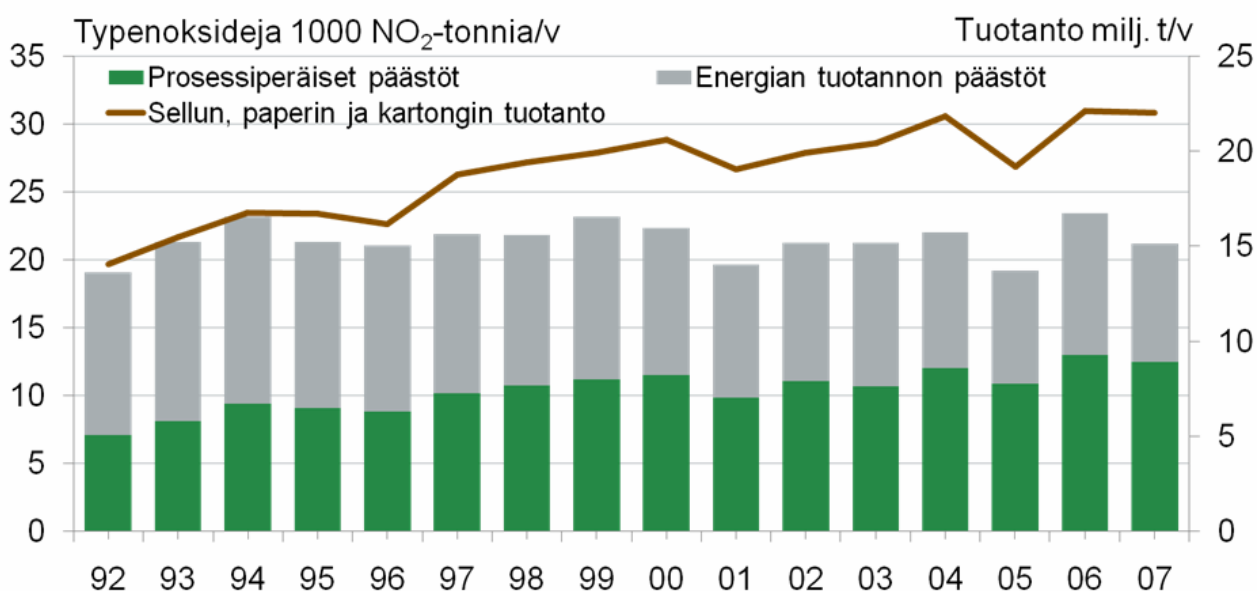
NO_x päästöt soodakattilassa

Sisällysluettelo

1. Johdanto	3
2. Soodakattilan ilmapäästöt	4
3. NO _x päästöjen karakterisointi.....	6
3.1 Terminen NO _x	6
3.2 Polttoaineesta peräisin oleva NO _x	6
3.3 Nopea (prompt) NO _x	6
4. Soodakattilan NO _x päästöt	8
4.1 Polttoaineen typpipitoisuuden vaikutus NO _x päästöihin	8
4.2 NO _x päästöjen muodostuminen soodakattilassa.....	8
5. NO _x päästöjen vähentäminen	10
5.1 Selective catalytic conversion (SCR).....	10
5.2 Selective noncatalytic reduction (SNCR)	11
6. Soodakattiloiden NO _x tietojen analysointi	12
6.1 Tehtaiden antamat tiedot soodakattiloista.....	13
6.1.1 Kattilan ikä sekä tehtaan vuosittainen tuotanto.....	13
6.1.2 Soodakattilan kapasiteetti, keskimääräinen ajokuorma ja pohjakuorma	14
6.1.3 Mustalipeän kuiva-aine, typpipitoisuus sekä ilmajärjestelmän tasot.....	15
6.2 Soodakattiloiden ilmapäästöt	16
6.2.1 NO _x , SO _x ja TRS.....	16
6.2.2 CO ₂ ja hiukkaset.....	17
6.3 Soodakattiloiden NO _x - päästöjen arviointi.....	18
7. Yhteenveto	24
Lähteet.....	25

1. Johdanto

Sellu- ja paperiteollisuudelle ympäristöasiat tulevat vuosi vuodelta yhä tärkeämmiksi. Sellu- ja paperiteollisuuden päästöt ovat vähentyneet huomattavasti vuosien saatossa. Pääasiallisena syynä kehitykseen on ollut uusien tekniikoiden käyttöönotto ja prosessien parempi hallinta. Sellutehtaan kannalta suurin ilmanpäästöjen lähde on soodakattila, jossa sellunkeitossa syntynyt mustalipeän orgaaninen aines poltetaan ja epäorgaaninen aines johdetaan sulana keittokemikaalien valmistukseen. Ilmanpäästöjen täydellinen hallinta soodakattilan toiminnan yhteydessä on mahdotonta, mutta huolellisella prosessisuunnittelulla sekä laitteistoinvestoinneilla ilmanpäästöjä voidaan vähentää huomattavasti. Tässä raportissa selvitetään NO_x -päästöjen syntymistä soodakattilassa sekä raportoidaan Suomen sellutehtaiden soodakattiloiden ilmanpäästöistä vuonna 2007. NO_x -päästöjen vähentäminen on hyvin tärkeä asia, koska typpipitoiset ilmanpäästöt ovat osasy syy happosateisiin sekä laskeutuessaan maan pinnalle mm. vesistöjen rehevöitymiseen. Kuvassa 1 on esitetty Suomen sellu- ja paperiteollisuuden typenoksidipäästöjen määrän kehittyminen vuodesta 1992 vuoteen 2007 asti. Kuvasta nähdään, että typenoksidien määrä on pysynyt lähes samana, vaikka tuotanto on kasvanut. Prosessiperäisten typenoksidien suhteellinen osuus kokonaispäästöistä on kuitenkin lähes kaksinkertaistunut viimeisten 15 vuoden aikana.



16.6.2008

LÄHDE: Metsäteollisuus ry



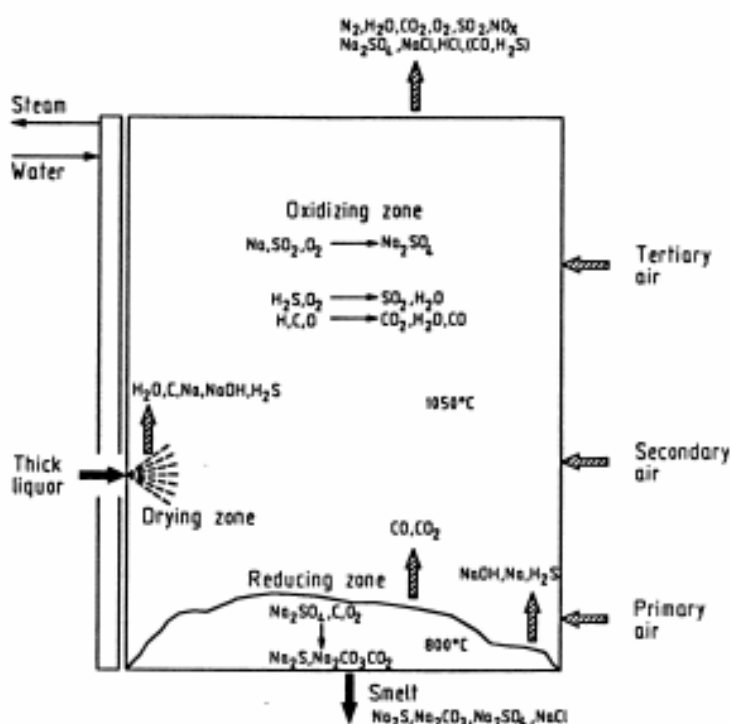
Metsäteollisuus

Kuva 1. Suomen massa- ja paperiteollisuuden typenoksidipäästöt ilmaan /1./

2. Soodakattilan ilmapäästöt

Soodakattilan ilmapäästöihin vaikuttavat kolme päätekijää: kattilan ikä, mustalipeän kuiva-ainepitoisuus sekä soodakattilan polttama kuorma. NO_x -päästöjen kannalta tärkein prosessisuure on mustalipeän kuiva-aineen sisältämän typen määrä.

Soodakattilan toimintaperiaate, erilaiset kemialliset reaktiot sekä ilman- ja lipeänsyöttökanavat ovat esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. Soodakattilan toimintaperiaate /2, s. 75/

Soodakattilassa poltetaan mustalipeää, jonka kuiva-aine pitoisuus nykyään on yleensä noin 68 – 80 %. Nykyaikaisissa laitoksissa voidaan mustalipeän kuiva-aine nostaa ennen polttamista yli 80 %:n erillisten väkevöittimien avulla. Mustalipeän kuiva-aineesta noin 1/3 koostuu erilaisista epäorgaanisista kemikaaleista ja loput 2/3 koostuvat erilaisista liuenneista orgaanisista aineista, pääasiassa ligniinistä. Mustalipeän kuiva-aineella on olennainen vaikutus syntyviin soodakattilan ilmapäästöihin, sillä mitä korkeampi mustalipeän kuiva-ainepitoisuus on, sitä korkeampaa palamislämpötilaa voidaan käyttää, ja sitä vähäisempää on esim. rikkidioksidin vapautuminen

ilmakehään. Soodakattilan palamislämpötilan optimoiminen on hyvin tärkeää, sillä korkeissa lämpötiloissa, joissa SO_x -päästöt ovat vähäisempiä, typpipitoiset NO_x -päästöt taas kasvavat. Tästä syystä on tärkeää löytää optimaaliset prosessiolosuhteet, jotta kokonaisilmanpäästöt saataisiin mahdollisimman alhaisiksi. Tässä raportissa keskitytään soodakattiloissa tapahtuviin NO_x -päästöihin sekä niiden kontrolloimiseen. Soodakattilassa syntyneet NO_x -päästöt ovat huomattavasti pienemmät kuin esim. energian tuotannossa. Soodakattilan ohella meesauuni, jossa meesa (CaCO₃) poltetaan kalkiksi (CaO), tuottaa yleisesti ottaen noin 20–35 % sellutehtaan NO_x -päästöistä. /3./

Soodakattiloiden tyypillisimmät ilmapäästötasot ovat esitetty Taulukossa 1.

Taulukko 1. Soodakattiloiden tyypilliset ilmapäästötasot /2, s. 74/

Sulphur dioxide - without scrubber and 63-65 % DS of black liquor	100-800	mg/m ³ n
	60-250	mg/MJ
	1-4	kg/ADt
- with scrubber and 63-65% DS of black liquor	20-80	mg/m ³ n
	10-25	mg/MJ
	0.1-0.4	kg/ADt
- without scrubber and 72-80 % DS of black liquor	10-100	mg/m ³ n
	12-30	mg/MJ
	0.2-0.5	kg/ADt
Hydrogen sulphide ¹⁾ - over 90% of the time (90 percentile)	< 10	mg/m ³ n
	< 0.05	kg/ADt
	higher	
Nitrogen oxides (as NO ₂)	100-260	mg/m ³ n
	50-80	mg/MJ
	0.6-1.8	kg/ADt
Particulates - after electrostatic precipitator	10-200	mg/m ³ n
	0.1-1.8	kg/ADt
Notes: 1) Level corresponding to Swedish emission limitation		

3. NO_x päästöjen karakterisointi

NO_x -päästöjen syntyminen voidaan yleisesti karakterisoida tapahtuvan kolmella eri mekanismilla:

3.1 Terminen NO_x

Terminen NO_x syntyy erittäin korkeissa lämpötiloissa > 1600 °C, kun palamisilman typpi N₂ sekä happi O₂ molekyylit hajoavat pitkän viipymisajan avulla kaavojen 1 ja 2 mukaisesti.



sekä



Termisen NO_x:n muodostuminen palamisilmasta soodakattilassa ei ole merkittävää tulipesän verrattain matalan palamislämpötilan johdosta. /4./

3.2 Polttoaineesta peräisin oleva NO_x

Typpeä sisältävillä orgaanisilla polttoaineilla, kuten soodakattiloiden tapauksessa mustalipeän typpipitoisuudella, on erittäin suuri merkitys soodakattilassa syntyvään NO_x -kuormitukseen. Soodakattiloissa käytännöllisesti ottaen kaikki NO_x – päästöt ovat peräisin puuraaka-aineen sisältämästä typestä. Soodakattilan NO_x -päästöt ovat myös riippuvaisia sellun tekoon käytetystä puulajista. Yleensä lehtipuulla on huomattavasti korkeampi typpipitoisuus, kuin havupuulla./4./

3.3 Nopea (prompt) NO_x

Nopea tai prompt NO_x muodostuu hyvin korkeissa lämpötiloissa > 1500 °C hiilivetyradikaalien mahdollistaessa reaktion. Hiilivetyradikaalien muodostumisen loppuessa nopean NO_x:n muodostuminen keskeytyy. Nopean NO_x:n muodostumisen oletetaan tapahtuvan seuraavien reaktioiden 3, 4, 5 sekä 6 kautta. /4./





4. Soodakattilan NO_x päästöt

Soodakattilan NO_x -päästöt ovat pääosin peräisin mustalipeään orgaanisesti sitoutuneesta tyyppistä. Määrästä lähes kaikki on puusta peräisin. Sellunkeiton aikana tyypillisesti yli 95 % puun sisältämästä tyyppistä jää keittonesteeseen. Keiton jälkeen mustalipeää haihdutetaan, jossa mustalipeästä vapautuu 10 - 15 % alkuperäisestä puuraaka-aineen tyyppistä. Loput tyyppistä menee mustalipeän mukana soodakattilaan. Soodakattilan NO_x -päästöt ovat yleisimmin NO muodossa. Ilmakehässä NO muuttuu kemiallisten reaktioiden seurauksena typpidioksidiksi (NO₂). NO on väritön sekä hajuton kaasu, kun taas NO₂ on punertavan ruskea pahanhajuinen kaasu. NO vaikuttaa pääosin happosateiden syntyyn, kun taas NO₂ vaikuttaa eliöiden hengityselimistöihin aiheuttaen mm. astmaa sekä muita hengityselinten sairauksia. Tyypillisimmät NO_x -päästötasot moderneissa soodakattiloissa ovat 60 - 80 mg/MJ, joka on huomattavasti vähemmän kuin muissa hiili sekä öljy lämmitteisissä kattiloissa. /3./

4.1 Polttoaineen tyypipitoisuuden vaikutus NO_x päästöihin

Tärkein tekijä soodakattilassa syntyviin NO_x -päästöihin on mustalipeän tyypipitoisuus. Mustalipeän kuiva-aineen tyypipitoisuus on yleensä 0,05 - 0,2 p- % tyyppä. Suurin raportoitu tyypipitoisuus eri puulajeista on bagassilla, noin 0,5 p- % mustalipeän kuiva-aineesta. Sellutehtailla, joiden sellun pääraaka-aine on havupuu, soodakattilassa syntyvät NO_x -päästöt ovat pienempiä, kuin tehtailla, jossa sellun pääraaka-aine on lehtipuu. Yleisesti voidaan todeta, että koivulipeä aiheuttaa noin 20 - 50 % korkeammat NO_x -päästöt kuin havulipeä. /4,5/

4.2 NO_x päästöjen muodostuminen soodakattilassa

Pyrolyysivaiheessa 60 - 70 % mustalipeän kuiva-aineen tyypipitoisuudesta vapautuu savukaasuihin N₂:na sekä ammoniakkinä (NH₃). Loppuosa tästä tyyppistä jää soodasulaan ja reagoi hiilen palaessa osittain syanaatiksi (OCN-). Tämä osa tyyppistä, joka ei vapaudu savukaasuihin tulee sulan mukana syanaattina liuotussäiliöön ja reagoi veden kanssa jälleen ammoniakiksi (NH₃). Noin puolet pyrolyysivaiheessa vapautuneesta tyyppistä muodostaa ammoniakkaa. Tulipesän hapettavan vyöhykkeen lämpötilalla on suuri vaikutus ammoniakin käyttäytymiseen. Korkeassa lämpötilassa

ammoniakki muodostaa NO:ta, joka myöhemmin hapettuu NO₂:ksi. Matalammassa lämpötilassa ammoniakki reagoi jo muodostuneen NO:n kanssa pelkistäen sen N₂:ksi ja vesihöyryksi. Alhaiset NO_x-päästöt siis edellyttävät sopivaa lämpötilaa kattilan loppuunpalamisvyöhykkeessä ja siellä alhaista happitasoa. Polttoteknisesti tähän pyritään ilmansyötön vaiheistuksella, jolloin sekundääri- ja/tai tertiääri-ilman syöttö on jaettu useisiin eri tasoihin. Moderneissa kattiloissa, joissa kuiva-ainepitoisuus on korkea, kuormitus normaali ja ilmansyöttöjärjestelmä perinteinen kolmitasoinen, noin 30 % mustalipeän tyyppästä muuttuu NO_x päästöiksi. Vaiheistetulla ilmansyötöllä varustetuissa ja alhaisia NO_x päästöjä ajatellen mitoitetuissa kattiloissa päästään alle 15 % muuttumisasteeseen.

/3./

5. NO_x päästöjen vähentäminen

Seuraavia keinoja on käytetty teollisessa mittakaavassa soodakattiloissa NO_x päästöjen vähentämisessä:

- syöttöilman sekä syötettävän polttoaineen optimointi
- ilmatasojen lisääminen
- ammoniakkin syöttö tulipesän yläpuolelle (SCR / SNCR)
- hapetus/pelkistys prosessit /5./

Jotta NO_x päästöissä voitaisiin saavuttaa suurempi väheneminen, vaaditaan usein ns. sekundäärisiä menetelmiä, joissa muodostuneita typen oksideja redusoidaan eli pelkistetään molekylaariseksi typeksi N₂. Redusointi voi tapahtua ei-katalyyttisesti (SNCR) tai katalyyttisesti (SCR). Mm.

Japanissa SNCR teknologiaa käytetään joissain soodakattiloissa NO_x päästöjen vähentämiseksi./3,5/

5.1 Selective catalytic conversion (SCR)

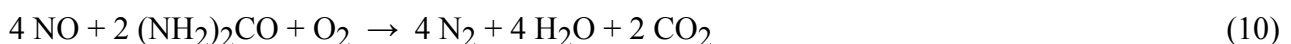
SCR (typen oksidien katalyyttinen redusointi eli pelkistäminen) tekniikassa eli katalyyttisessä reduktiossa käytetään reduktio aineena vedetöntä tai vedellistä ammoniakkia sekä ureaa.

Operointilämpötila on n.350 – 450°C. Reaktion johdosta typenoksidit NO sekä NO₂ muuttuvat osittain alkuainetypeksi, vedeksi, sekä ureaa käytettäessä hiilidioksidiksi CO₂.

Reaktioyhtälö ammoniakille on seuraavanlainen /6/:



Ureaa käytettäessä reaktioyhtälö on seuraavanlainen /6/:



5.2 Selective noncatalytic reduction (SNCR)

Ei-katalyyttinen redusointi tai pelkistyminen soodakattiloissa on vaikeaa, koska se vaatii toimiakseen tehokkaasti melko kapean sekä katalyyttistä pelkistymistä huomattavasti korkeamman operointi lämpötilan noin 950°C lähistöllä. NO_x määrää vähennetään lisäämällä savukaasuun redusoivaa ainetta. Tyypillisimmät reduktioon käytettävät aineet ovat ammoniakki, urea sekä niiden johdannaiset aineet.

Pääreaktioyhtälö on seuraavanlainen:



Ahlstrom Machinery sekä Gotaverken ovat yrittäneet ammoniakin lisäystä tulipesän päälle. Kokeissa kaasun lämpötila oli 1000°C. Tällä tekniikalla saavutettiin 15 - 35 % reduktio NO_x päästöissä. Ainoa ongelma ammoniakin käyttämiselle savukaasujen reduktiossa on reagoimattoman ammoniakin syövyttävä vaikutus prosessilaitteistolle, josta saattaa aiheutua lisäkustannuksia laitteistohuoltojen yhteydessä./5/

Typenoksidien muodostumista voidaan siis vähentää seuraavasti:

- alentamalla palamisen lämpötilaa vähentämällä happimäärää
- järjestämällä hyvä sekoittuminen jolloin lämpötila tasoittuu palotilan eri osissa
- lyhentämällä viipymäaika palotilassa
- käyttämällä öljyä polttoaineena meesauunissa maakaasun sijaan, jolloin saavutetaan alhaisemmalla palamislämpötilalla pienemmät termisen NO_x: n päästöt /7, s.11/
- optimoimalla hajukaasujen polttoa soodakattilassa; hajukaasusyötön ajoituksen optimointi sekä poltto oikeassa osassa kattilaa /7, s.11/

NO_x päästöjen vähentämismenetelmiä käytettäessä on hyvin tärkeää huomata, ettei samalla aiheuteta epätäydellistä palamista, joka aiheutuu mm.

- alhaisesta happipitoisuudesta tulipesässä
- alhaisesta tulipesän lämpötilasta
- liian lyhyestä viipymäajasta palotilassa

6. Soodakattiloiden NO_x tietojen analysointi

Tätä tutkimusta varten kerättiin tietoa Suomen sellutehtailta, joissa eriteltiin mm. tehtaiden vuosittaista tuotantoa, soodakattiloiden ikää, pohjakuormaa sekä vuosittaista NO_x päästöjen määrää. Täydelliset tiedot jokaisesta raportin soodakattilasta löytyvät raportin mukana toimitettavasta tiedostosta ”NO_x raportti DATA”.

Raporttia varten tietonsa toimittivat seuraavat tehtaات:

Oy Metsä-Botnia Ab

- Joutseno
- Kemi
- Rauma
- Äänekoski

Stora Enso Oyj

- Enocell Oy
- Imatra
- Kemijärvi
- Oulu
- Varkaus

Sunila Oy

- Sunilan tehdas

UPM- Kymmene Oyj

- Kaukas
- Kymi
- Wisaforest Pietarsaari
- Tervasaari

6.1 Tehtaiden antamat tiedot soodakattiloista

Seuraavassa on esitetty lyhyesti taulukkomuodossa tutkimukseen osallistuneiden tehtaiden antamat tiedot soodakattiloistaan Soodakattilayhdistykselle. Taulukoissa on esitetty mm. soodakattiloiden iät, kyseisen tehtaan tuotanto, soodakattilan kapasiteetti, keskimääräinen ajokuorma vuonna 2007 sekä tarkempaa tietoa soodakattiloiden ilmapäästöistä. Kaikki saadut tulokset ovat esitetty erillisessä Excel- tiedostossa, Liite 1.

6.1.1 Kattilan ikä sekä tehtaan vuosittainen tuotanto

Taulukko 2. Soodakattilan ikä ja tehtaan tuotanto

Tehdas	Kattilan ikä (v)	Mänty / Koivu tuotanto (Adt/a)
Enocell	15	Mänty 266 kt / Koivu 204 kt
Imatra SK5	22	Yhteensä: Havu 382 kt (Kuusen n. 10%) / Koivu 585 kt
Imatra SK6	16	
Joutseno	10	Havu 583 kt
Heinola*	-	-
Kaskinen*	-	-
Kaukas	17	Havu 430 kt / Koivu 290 kt
Kemi	18	Mänty 390 kt / Koivu 160 kt
Kemijärvi	43	194 kt
Kotka*	-	-
Kymi SK1	44	Mänty 54 kt / Koivu 114 kt
Kymi SK2	32	Mänty 107 kt / Koivu 228 kt
Oulu	20	Mänty 343 kt
Rauma	12	Mänty-Kuusi kapasiteetti 630 kt / Tuotanto 519 kt
Sunila SK10	43	Tehtaan kokonaistuotanto: Havu 370 kt
Sunila SK11	20	
Tervasaari	43	Mänty 208 kt
Varkaus	28	Havu 30 % / Koivu 70 % yhteensä 192 kt
Veitsiluoto*	-	-
Wisaforest	4	Mänty 414 kt / Koivu 348 kt
Äänekoski	23	Havu 217 kt / Koivu 245 kt
KESKIARVO	23,5	

* ei tietoa

6.1.2 Soodakattilan kapasiteetti, keskimääräinen ajokuorma ja pohjakuorma

Taulukko 3. Soodakattilan kapasiteetti, keskimääräinen ajokuorma vuonna 2007 ja pohjakuorma

Tehdas	Kapasiteetti (tka/d)	Keskimääräinen ajokuorma (tka/d)	Keskimääräinen pohjakuorma (tka/d/m ²)
Enocell	3 000	2 575	17,4
Imatra SK5	1 700	1 545	15
Imatra SK6	3 300	2 848	16
Joutseno	4 000	3 400	20
Heinola*	-	-	-
Kaskinen*	-	-	-
Kaukas	3 780	3 500	22
Kemi	3 400	3 300	18,9
Kemijärvi	1 300	1 140	15
Kotka*	-	-	-
Kymi SK1	800	800	16
Kymi SK2	1 800	2 000	18
Oulu	2 000	2 027	19,8
Rauma	3 500	2 916	18,4
Sunila SK10	950	814	13,7
Sunila SK11	1 300	1 064	15,5
Tervasaari	1 150	1 050	16,4
Varkaus	1 150	998	20,8
Veitsiluoto*	-	-	-
Wisaforest	4 450	3 800	17,1
Äänekoski	2 700	2 156	18,7

* ei tietoa

6.1.3 Mustalipeän kuiva-aine, typpipitoisuus sekä ilmajärjestelmän tasot

Taulukko 4. Mustalipeän kuiva-aine pitoisuus, typpipitoisuus sekä ilmajärjestelmän tasot

Tehdas	Polttolipeän kuiva-aine (%)	Mustalipeän typpipitoisuus kuiva-aineessa (%)	Ilmajärjestelmän tasojen lkm
Enocell	72	0,07	5, joista 2 porrastettu
Imatra SK5	72-74	0,089	3
Imatra SK6	72-74	0,089	4
Joutseno	80	0,07	5
Heinola*	-	-	-
Kaskinen*	-	-	-
Kaukas	76	-	6
Kemi	82	-	4
Kemijärvi	78	< 0,1	3
Kotka*	-	-	-
Kymi SK1	77	-	3
Kymi SK2	77	-	3
Oulu	70	< 0,1	4
Rauma	78	0,05	4
Sunila SK10	80	0,06	4
Sunila SK11	80	0,06	3
Tervasaari	68	< 0,1	3
Varkaus	75	0,1	3
Veitsiluoto*	-	-	-
Wisaforest	82	0,07	7
Äänekoski	75	0,1	4

*ei tietoa

6.2 Soodakattiloiden ilmapäästöt

Alla ovat tiedot tehtaiden ympäristöhallinnon VAHTI- tietojärjestelmään raportoiduista soodakattiloiden ilmapäästöistä.

6.2.1 NO_x, SO_x, TRS ja Hiukkaset

Taulukko 5. Typen oksidit, rikin oksidit, TRS ja hiukksaet

Tehdas	Jatkuvatoiminen mittaus ²	Typen oksidit (t/a)	Rikin oksidit (t/a)	TRS (t/a)	Hiukkaset (t/a)
Enocell	SO ₂	545,0	21,0	3,0	166
Heinola*	-	-	-	-	-
Imatra SK5	SO ₂ , TRS, NO _x	416,0	10,1	2,8	46
Imatra SK6	SO ₂ , TRS, NO _x	749,0	10,2	5,8	82
Joutseno	SO ₂ , TRS, NO _x , Hiukkaset	884,2	-	-	-
Kaskinen*	-	-	-	-	-
Kaukas	SO ₂ , TRS, NO _x , Hiukkaset	936,0	12,0	23,0	271
Kemi	SO ₂ , TRS, NO _x	965,1	33,2	21,9	35
Kemijärvi	-	352,6	14,2	0,8	6
Kotka*	SO ₂ , TRS, Hiukkaset	-	-	-	-
Kymi SK1	TRS, NO _x	198,4	37,2	4,7	37
Kymi SK2	TRS, NO _x	526,3	16,4	11,0	63
Oulu	SO ₂ , TRS, Hiukkaset	290,0	17,1	5,1	53
Rauma	SO ₂ , TRS, NO _x	677,0	150	0,3	155
Sunila SK10	SO ₂ , TRS Hiukkaset	228,6	12,9	1,6	223
Sunila SK11	SO ₂ , TRS Hiukkaset	364,0	1,9	0,8	202
Tervasaari	-	165,0	11,7	55,7	226
Varkaus	SO ₂ , TRS, Hiukkaset	300,0	25,6	4,3	96
Veitsiluoto*	-	-	-	-	-
Wisaforest	SO ₂ , TRS, NO _x , Hiukkaset	747 ¹	23 ¹	0,5 ¹	98 ¹
Äänekoski	SO ₂ , TRS, NO _x , Hiukkaset	641,1	88,1	6,5	326

* ei tietoa

¹ tiedot vuodelta 2008

² Tiedot raportista (paitsi Rauma ja Kymi, tiedot varmistamatta): Suomen Soodakattilayhdistys ry, Soodakattilan päästömittausten menetelmät Pekka Jussila, Pöyry Forest Industry Oy ja Soodakattilayhdistyksen Automaatiotyöryhmä (16A0913-E0086) 14.6.2007.

6.2.2 CO₂

Taulukko 6. Hiilidioksidi

Tehdas	CO ₂ (foss) (t/a)	CO ₂ (bio) (t/a)
Enocell	36 095	1 080 982
Heinola*	-	-
Imatra SK5	5 275	699 028
Imatra SK6	2 168	1 462 826
Joutseno	-	-
Kaskinen*	-	-
Kaukas	9 200	1 457 700
Kemi	9 575	1 279 815
Kemijärvi	9 756	452 631
Kotka*	-	-
Kymi SK1	6 014	284 399
Kymi SK2	7 866	690 938
Oulu	6 604	985 568
Rauma	13 822	1271607
Sunila SK10	2 516	326 661
Sunila SK11	3 221	408 736
Tervasaari	28 077	385120
Varkaus	2 093	369 600
Veitsiluoto*	-	-
Wisaforest	7 877 ¹	1 554 530 ¹
Äänekoski	19 179	821 932

* ei tietoa

¹ tiedot vuodelta 2008

6.3 Soodakattiloiden NO_x - päästöjen arviointi

Taulukossa 7 on esitetty kaikkien kyselyyn vastanneiden tehtaiden soodakattiloiden sellutonnaa kohti aiheutuvat NO_x päästöt ilmaan.

Taulukko 7. Soodakattiloiden NO_x- päästöt ja vuosittainen tuotanto

Tehdas	Tuotanto (1000t)	Jatkuvatoiminen mittaus ¹	NO _x (t)	NO _x (kg) / Adt
Enocell	470	ei ole	545	1,16
Imatra SK5+SK6	967	X	1165	1,20
Joutseno	583	X	884	1,52
Heinola*	-	-	-	-
Kaskinen*	-	X	-	-
Kaukas	720	X	936	1,30
Kemi	550	X	956	1,75
Kemijärvi	194	-	353	1,82
Kotka*	-	ei ole	-	-
Kymi SK1	168	X	199	1,18
Kymi SK2	335	X	526	1,57
Oulu	343	ei ole	290 ²	0,85 ²
Rauma	519	X	677	1,30
Sunila SK10+SK11	370	ei ole	593	1,60
Tervasaari	208	-	165	0,79
Varkaus	192	ei ole	300	1,56
Veitsiluoto*	-	-	-	-
Wisaforest Pietarsaari	713 ³	X	747 ³	1,05 ³
Äänekoski	462	X	641	1,39
KESKIARVO				1,35

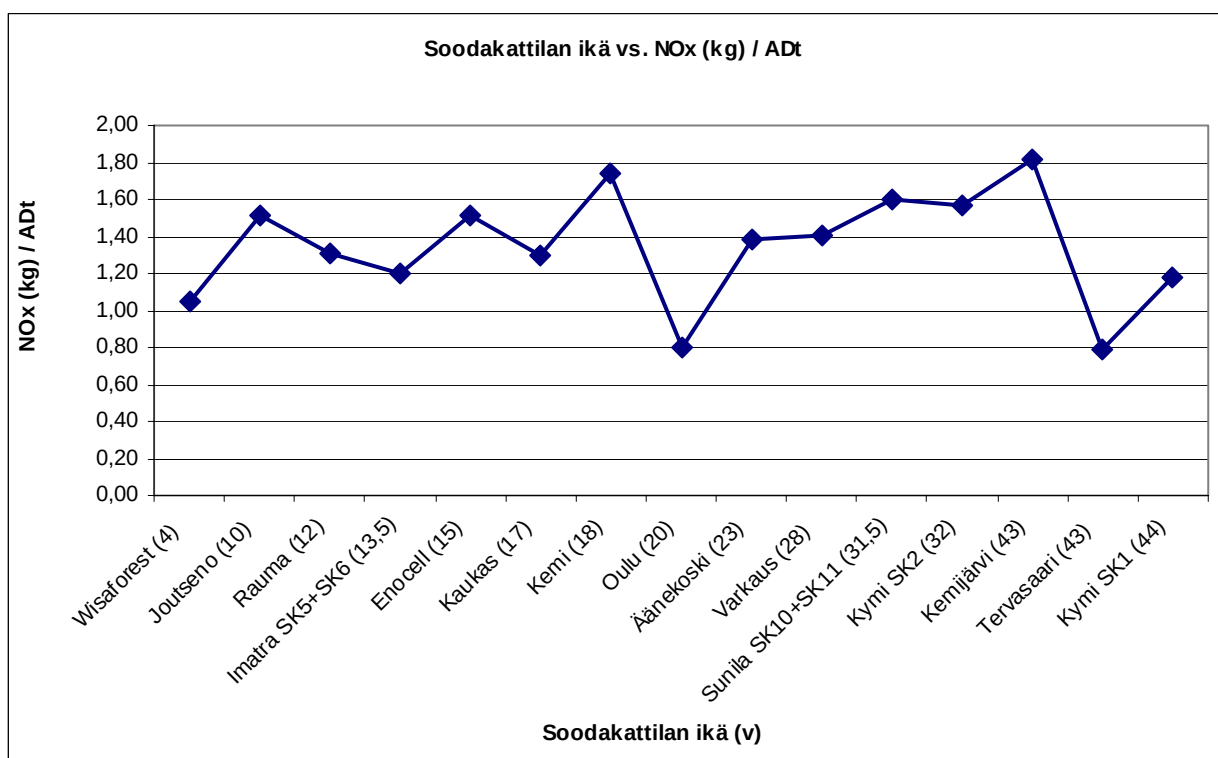
* ei tietoa

¹ Tiedot raportista (paitsi Rauma ja Kymi, tiedot varmistamatta): Suomen Soodakattilayhdistys ry, Soodakattilan päästömittausten menetelmät Pekka Jussila, Pöyry Forest Industry Oy ja Soodakattilayhdistyksen Automaatiotyöryhmä (16A0913-E0086) 14.6.2007.

² tiedot varmistamatta

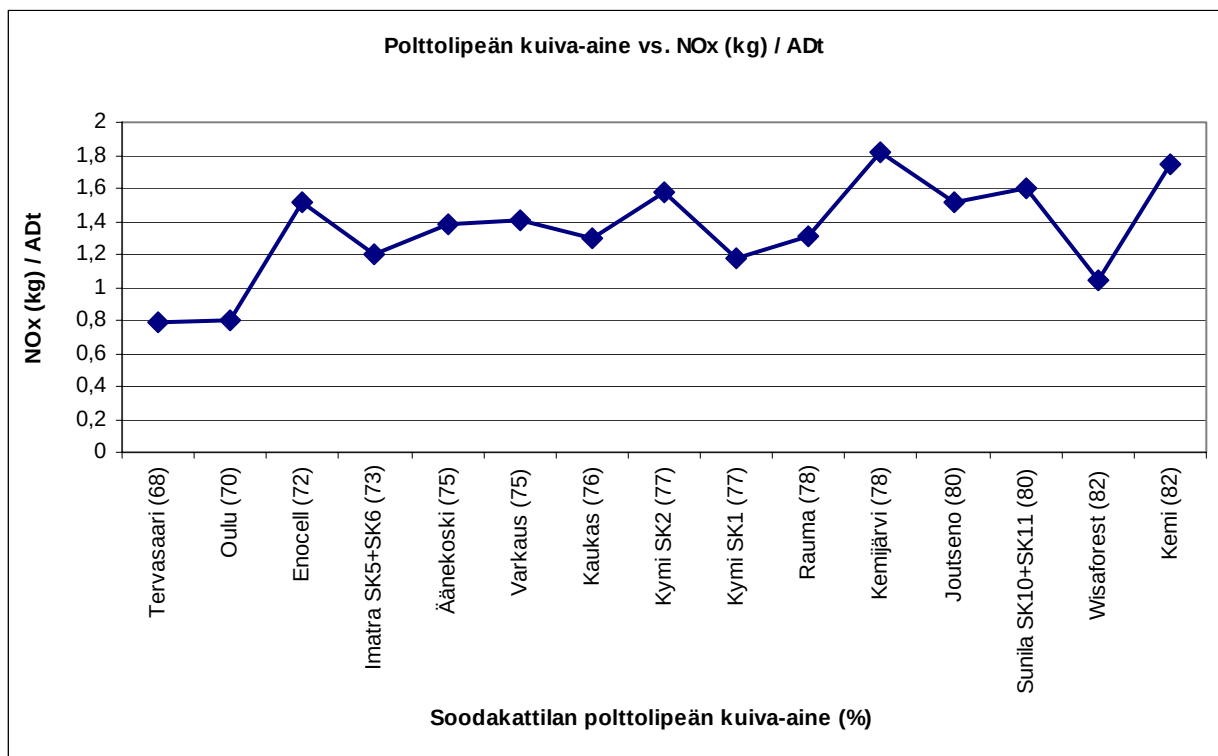
³ tiedot vuodelta 2008

Kuvassa 3 on esitetty soodakattiloiden sellutonnin kohti tuottamat NO_x-päästöt verrattuna soodakattilan ikään alkaen uusimmasta soodakattilasta Wisaforest Pietarsaari (4 vuotta vanha). Kuvaajasta voidaan todeta, että soodakattilan iän lisääntyessä sellutonnin kohti aiheutuvat NO_x-päästöt kasvavat melko tasaisesti. Poikkeuksena Tervasaaren soodakattila, joka raportin toiseksi vanhimpana soodakattilana (43 vuotta) aiheuttaa raportin soodakattiloista toiseksi alhaisimmat NO_x-päästöt sellutonnin kohti (0,8 kg / Adt). Vertailun helpottamiseksi Imatran ja Sunilan soodakattiloiden kohdalla käytettiin kahden soodakattilan keskiarvoa, koska näiden tehtaiden kohdalla ei ollut saatavilla tietoa kummankin soodakattilan tuotannosta, vaan koko sellutehtaan tuotanto. Tämä toistuu kaikissa kuvissa 3, 4, 5, 6 ja 7.



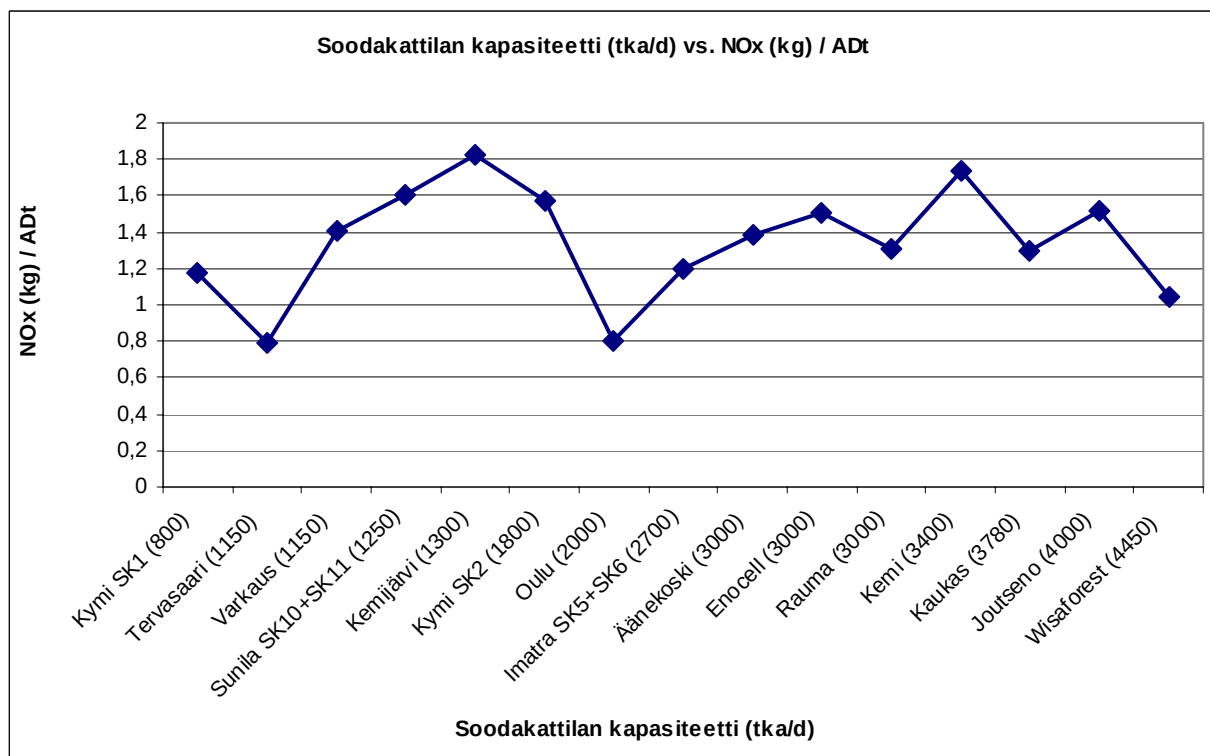
Kuva 3. Soodakattilan ikä ja NO_x-päästöt

Kuvassa 4 on esitetty soodakattiloiden sellutonnin kohti tuottamat NO_x-päästöt verrattuna soodakattilan käyttämän polttoliipeän kuiva-aineeseen (%). Soodakattilat ovat x-akselilla polttoliipeän kuiva-aineen suhteen kasvavassa järjestyksessä. Kuvaajasta voidaan todeta, että polttoliipeän kuiva-ainepitoisuuden kohotessa NO_x-päästöt kasvavat tuotettua sellutonnin kohti. Suurimpana poikkeuksena on Pietarsaaren soodakattila, jonka käyttämällä polttoliipeällä on raportin suurin kuiva-ainepitoisuus (82 %). Suuresta kuiva-ainepitoisuudesta huolimatta Pietarsaaren soodakattila tuottaa vähiten NO_x-päästöjä sellutonnin kohti.



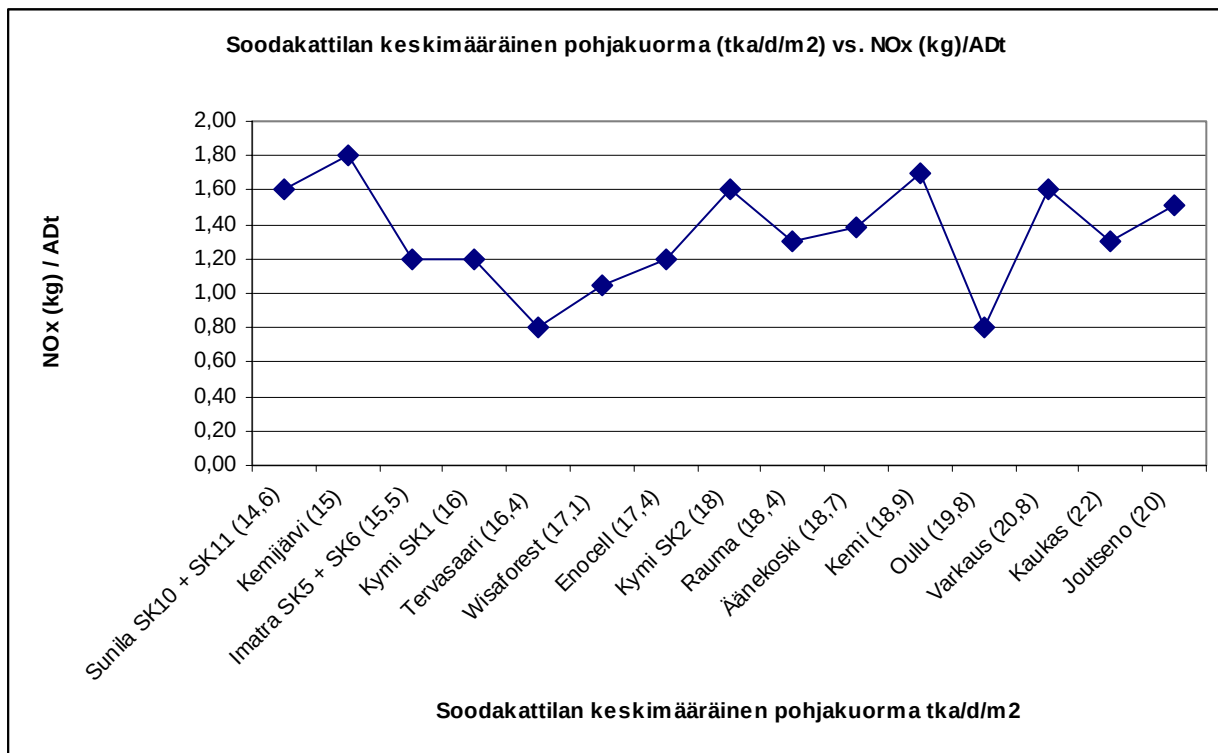
Kuva 4. Soodakattilan käyttämän polttoliipeän kuiva-aine ja NO_x-päästöt

Kuvassa 5 on esitetty soodakattiloiden sellutonnin kohti tuottamat NO_x-päästöt verrattuna soodakattilan lipeän polttokapasiteettiin (tka/d). Soodakattilat ovat kapasiteetin suhteen kasvavassa järjestyksessä x-akselilla. Kuvaajasta voidaan todeta, että kapasiteetin noustessa soodakattilassa NO_x-päästöissä tapahtuu lievää kohoamista. Jälleen Wisaforestin Pietarsaaren tehdas on kuvaajan suurin poikkeus suurimmalla kapasiteetilla (4450 tka/d) ja pienimmillä NO_x-päästöillä. Tätä selittää se, että Pietarsaaren soodakattila on koko raportin soodakattiloista uusin.



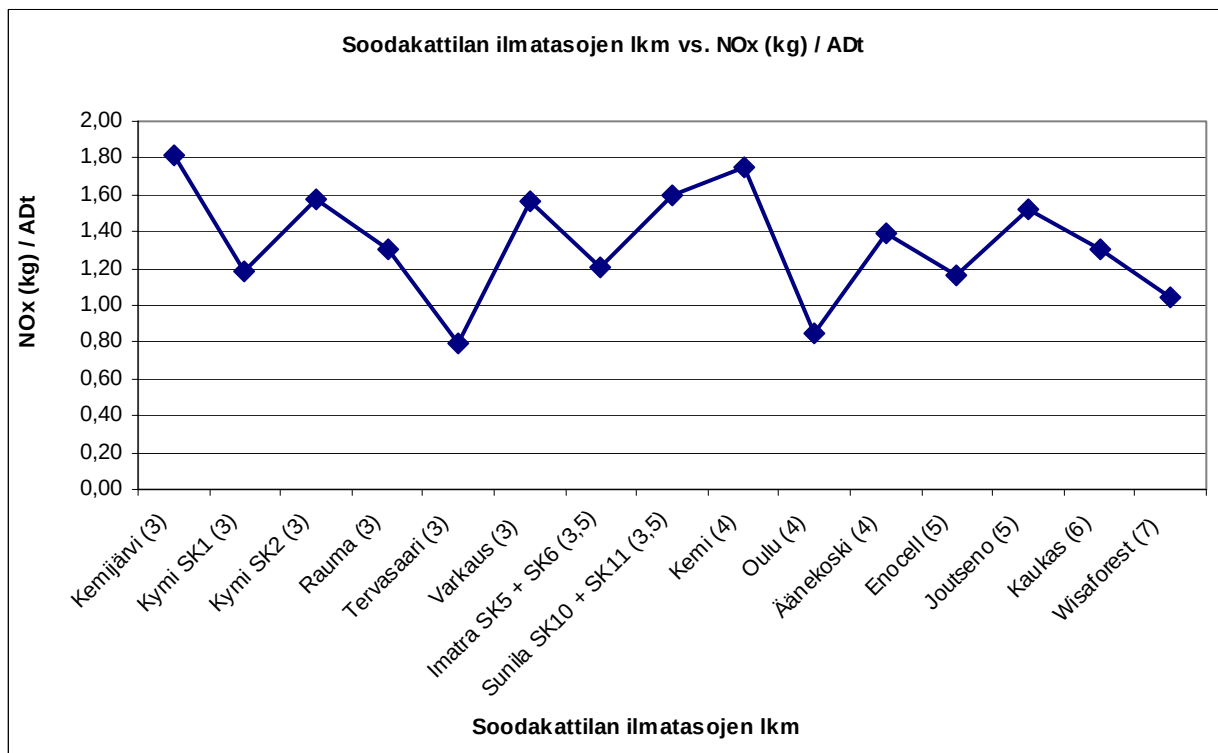
Kuva 5. Soodakattiloiden kapasiteetit ja NO_x-päästöt

Kuvassa 6 on esitetty soodakattiloiden sellutonnin kohti tuottamat NO_x-päästöt verrattuna soodakattiloiden keskimääräiseen pohjakuormaan (tka/d/m²). Soodakattilat ovat kuvan x-akselilla pohjakuorman suhteen kasvavassa järjestyksessä. Imatran ja Sunilan soodakattiloiden kohdalla kummallekin tehtaalle laskettiin kahden soodakattilan keskiarvo, jota verrataan kummankin soodakattilan tuottamaan NO_x-päästö määrään. Kuvasta on vaikea tehdä tarkkoja johtopäätöksiä, sillä korkeimmat sellutonnin kohti tuotetut NO_x-päästöt saadaan Kemijärvellä, jossa on vertailun toiseksi pienin keskimääräinen pohjakuorma sekä Joutsenossa, jossa taas on vertailun suurin keskimääräinen pohjakuorma.



Kuva 6. Soodakattiloiden keskimääräiset pohjakuormat ja NO_x-päästöt

Kuvassa 7 on esitetty soodakattiloiden sellutonnin kohti tuottamat NO_x-päästöt verrattuna soodakattiloissa käytettyjen ilmasojen lukumäärään. Imatran ja Sunilan soodakattiloiden kohdalla laskettiin kummallekin ilmasojen lukumäärän keskiarvo, jota verrataan kahden soodakattilan tuottamaan NO_x-päästöön. Teoriassa ilmasojen lukumäärän kohotessa NO_x-päästöjen syntymistä voidaan pienentää. Kuten kuvasta nähdään, Pietarsaaren Wisaforestin seitsemällä ilmasolla saavutetaan pienimmät sellutonnin kohti tuotetut NO_x-päästöt. Toisaalta Oulun soodakattilassa on vain neljä ilmasoa ja Tervasaassa kolme, ja silti näillä soodakattiloilla saavutetaan lähes yhtä pienet päästöt sellutonnin kohden kuin Wisaforestin tapauksessa.



Kuva 7. Soodakattiloiden ilmasojen lukumäärät ja NO_x-päästöt

7. Yhteenveto

Yleisesti voidaan todeta, että Suomen soodakattilakanta on melko vanhaa. Raportin 16 soodakattilasta ainoastaan yksi on alle 10 vuotta vanha, kun taas yli 40 vuotta vanhoja soodakattiloita on jopa neljä. Raporttiin tietonsa lähettäneiden soodakattiloisen keski-ikäsi muodostui 23,5 vuotta. Euroopan Unionin sekä EU maiden teollisuuden yhdessä muodostaman BREF- asiakirjan paperi- ja selluteollisuudelle mukaan BAT- asetus (Best Available Techniques) NO_x -päästöissä moderneille soodakattiloille on $1,0 - 1,5 \text{ NO}_x (\text{kg}) / \text{ADt.}/2$, s.141/. Tämä luku pitää sisällään myös meesauunin sekä mahdollisesti muiden prosessiin liittyvien uunien ilmanpäästöt. Raportissa esiintyvien soodakattiloiden ilmaan vapautuvan NO_x -määrän keskiarvo tuotettua sellutonnia kohti on $1,35 \text{ kg NO}_x / \text{Adt}$. Tätä voidaan pitää melko korkeana lukema verrattuna BAT referenssi arvoon $1,0 - 1,5 \text{ kg NO}_x / \text{ADt}$, sillä raportissa tehtaiden NO_x -päästöarvot sisältävät pelkästään soodakattilan aiheuttamat NO_x -päästöt.

Lähteet

1. Metsäteollisuus ry. <http://www.metsateollisuus.fi/>
2. BAT Reference document BREF for the Pulp and Paper Industry. Saatavilla EIPPCB:n internet sivuilta osoitteesta: <http://eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm>
3. Juvonen, Tuukka. (2004) Mustalipeän polttomenetelmät Suomen soodakattiloissa, Suomen Soodakattilayhdistys r.y.
4. Yuan, Dr. Jerry J.W. (1999) Prediction of NO_x Emissions in Recovery Boilers – An Introduction to NO_x Module
5. Vakkilainen, Esa K. (2005) Kraft Recovery Boilers – Principles and Practice. Suomen Soodakattilayhdistys r.y.
6. Wikipedia. http://en.wikipedia.org/wiki/Selective_catalytic_reduction
7. Hupa, Mikko. (2005) Nitrogen oxide emissions from pulp mills and the factors affecting them – a summary of the current knowledge, Åbo Akademi University

LIITE II

Hajukaasujen polttosuositukseen päivitykseen liittyvä selvitys – kommentointa varten

Markku Pekkanen / Raimo Nieminen, Pöyry Industry Oy



Suomen Soodakattilayhdistys ry

Hajukaasujen polttosuosituksen päivitykseen liittyvä selvitys

Copyright © Pöyry Industry Oy

Kaikki oikeudet pidätetään Tätä asiakirjaa tai osaa siitä ei saa kopioida tai jäljentää missään muodossa ilman Pöyry Industry Oy:n antamaa kirjallista lupaa.

Copyright © Pöyry Industry Oy

Esipuhe

Yhteystiedot

PL 4 (Jaakonkatu 3)
FI-01621 Vantaa
Finland
Kotipaikka Vantaa, Finland
Y-tunnus 0625905-6
Puh. +358 10 3311
Faksi +358 10 33 21818

Pöyry Industry Oy

Sisältö

Esipuhe

1	TYÖN TAVOITE JA SISÄLTÖ	2
2	YLEISTÄ	2
3	HAJUKAASUIHIN LIITTYVÄT RÄJÄHDYKSET JA NIIDEN ANALYSOINTI	3
3.1	Suomi	3
3.1.1	UPM-Kymmene, Pietarsaari, 28.12.2008	3
3.1.2	Oy Metsä-Botnia Ab, Rauma, 2.1.2007	4
3.1.3	Sunila Oy, Kotka, 19.10.2004	5
3.1.4	Oy Metsä-Botnia Ab, Joutseno, 1.4.2004	7
3.2	Ulkomaat	8
3.2.1	Botnia, Uruguay, Fray Bentos pulp mill, 27.2.2009	8
3.2.2	Stora Enso, Veracel	9
4	HAJUKAASUJEN POLTTOSUOSITUS	10
4.1	Ohjeistuksen noudattaminen räjähdystapauksissa	10
4.2	Puutteet ja parannusehdotukset	11
4.3	Hakesiilon hajukaasut	11
4.3.1	Turvalukitukset hakesiilon hönkien keräilyn ohjauksessa	12
4.3.2	BLRBAC	13
5	MITTAUSMENETELMÄT	15
5.1	Yleistä	15
5.2	LEL- analysaattorin toimintaperiaate	15
5.3	Tulosten laskeminen	15
5.4	Yhteenvedo	16
6	YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET	17
7	VIITTEET	18

1 TYÖN TAVOITE JA SISÄLTÖ

Suomen Soodakattilayhdistyksen Ympäristötyöryhmä ja Automaatiotyöryhmä antoi keväällä 2009 Pöyry Industry Oy:lle tehtäväksi arvioida hajukaasujen polttosuosituksen ajanmukaisuutta tapahtuneiden hajukaasuräjähdyksen jälkeen sekä selvittää käytettävissä olevat mittaustekniikat sekä kokemukset mittauksista, joilla hajukaasujen turvallinen keräily ja poltto voidaan varmistaa.

Tiedon lähteinä ovat sellutehtaiden onnettomuustutkintaraportit, soodakattilayhdistyksen sihteeristön kyselyt jäsenetehtaiden yhdysenkilöille ja Pöyryn arkistoon perustuvat tiedot.

2 YLEISTÄ

Laimeiden hajukaasujen keräily- ja käsittelyjärjestelmissä on 2000- luvun aikana sattunut useampia räjähdyksiä, niin Suomessa kuin ulkomailla. Syyt räjähdysiin liittyvät aina tilanteeseen, jossa laimeat hajukaasut konsentroituvat räjähdysalueen alarajan yli räjähdysvaaralliselle alueelle. Tilanteet liittyvät yleisimmin ylösajotilanteisiin ja niihin liittyviin moniin yhteensattumien summiin. Useimmiten ongelmat liittyvät hakesiiloon tai haihduttamon vahvalipeäsäiliöihin.

Räjähdysalttiit kohteet ovat myös hajupäästöiltään kriittisimpiä. Hajuongelmat lisääntyvät tehtaan ympäristössä, jos nämä kohteet otetaan turvallisuuden vuoksi kokonaan pois laimeiden hajukaasujen keräilystä tai laitetaan turvalukitukset niin alhaiselle tasolle, että ns. häiriöpäästöjen määrä lisääntyy huomattavasti.

Selvitystyö on tarpeellista, jotta saadaan laimeiden hajukaasujen keräily- ja käsittelyjärjestelmä turvallisemmaksi. Ongelmien syyt ovatkin pääasiallisesti keräilyn puolella ja räjähdykset tapahtuvat tai saavat alkunsa usein polttopään puolella. Perussyö on aina jonkun hajukaasukomponentin pitoisuuden nousu yli alemman räjähdysrajan.

3 HAJUKAASUIHIN LIITTYVÄT RÄJÄHDYKSET JA NIIDEN ANALYSOINTI

3.1 Suomi

3.1.1 UPM-Kymmene, Pietarsaari, 28.12.2008

Syyt

Räjähdyksessä piipussa aiheutui usean tekijän yhteisvaikutuksesta. Räjähdyksessä edelsivät ajotilanteet, jotka lisäsivät ohituspiipun kaasuseoksen pitoisuuden syttymis- ja räjähdyspitoisuuksiin. Samanaikaisesti vallitsevat sääolosuhteet työnsivät meesauunin kuumat savukaasut ulostulevien laimeiden hajukaasujen sekaan aiheuttaen syttymisen.

Alla on esitetty pääasialliset syyt räjähdyskseen:

- Haihduttamon laimeat hajukaasut olivat konsentroituneet normaaliajon ja seisokin aikana räjähdyspitoisuuteen
- Polttolipeäsäiliön kaasut johdettiin laimeiden hajukaasujen keräilyyn. Polttolipeäsäiliöstä purkautui voimakkaasti kaasuja 22 tuntia ennen räjähdystä.
- Kuitulinjojen hajukaasupuhallin oli pysäytetty, jolloin laimentavaa vaikutusta kuitulinjojen hajukaasuista ei saatu.
- Meesauunin kuumat (n. 260 °C) savukaasut sekoittuivat vallitsevien sääolosuhteiden johdosta suoraan ulospurkautuneisiin laimeisiin hajukaasuihin, jotka olivat yli alemman räjähdyspisteen. Laimeiden hajukaasujen ohituspiippu ja meesauunin savukaasupiippu olivat samalla tasolla.

Räjähdyksen aiheuttamat vahingot

Räjähdyksessä tapahtui laimeiden hajukaasujen piipussa betonipiipun sisällä ja vaakasuorassa kanavassa ennen yhtymistä betonipiipun pystysuoraan kanavaan.

Vaurioituneet kohteet olivat seuraavat:

- laimeiden hajukaasujen kanava, 120 m pystykanavaa ja 10 m vaakakanavaa
- väkevien hajukaasujen putki, n. 5 m betonipiipun alaosassa
- meesauunin savukaasukanava, n. 10 m vaakasuoraosa
- betonipiipun pohjatasolla vesilukkoastia, pariovet, sähkökaapelit ja kierreportaiden alaosan runko ja kaide
- betonipiipun läpivienti- ja asennusaukkojen pellitykset ja lämpöeristeet
- lentoestevalo ja sen ohjausyksikkö betonipiipun huipulla.

Aineelliset vahingot yhteensä ovat n. 600 000 EUR. Henkilövahinkoja ei sattunut, mutta riski oli ilmeinen.

Jatkotoimenpiteet räjähdysen jälkeen

Onnettomuustutkinnan työryhmän ehdottamat korjaavat toimenpiteet ovat seuraavat:

Seisokkiaikaiset toimenpiteet:

- kuitulinjojen laimeiden hajukaasujen puhallin tulisi pitää käynnissä seisokin aikana ja samalla johtaa laimennusilmaa puhaltimen imupuolelle, jotta varmistetaan, että pitoisuus on tarpeeksi alhainen
- polttolipeäsäiliön kaasut tulee johtaa väkevien hajukaasujen keräilyyn tai haihdutinsarjalle, ei laimeiden hajukaasujen keräilyyn
- polttolipeäsäiliön vahvalipeän lämpötila ja kuiva-aine pudotetaan 117 °C:een ja 67-69 % kuiva-aineeseen seisokkia varten kaasunmuodostumisreaktioiden estämiseksi
- hajukaasupesurin kierrätyspumppua ei tule pysäyttää seisokin aikana
- laimeiden hajukaasujen seisokkiaikaiselle ajolle tulee antaa selvä ohjeistus
- haihduttamon hajukaasupesurin pesukiertonestettä ei tulisi pumpata vuotolipeäsäiliöön, josta kaasut imetään takaisin laimeiden hajukaasujen keräilyyn

Muut suositukset:

- Kartoitetaan metanolin, TRS- yhdisteiden ja tärpätin pitoisuuksia laimeissa hajukaasuissa, lipeissä ja lauhteissa.
- Lisätään laimeiden hajukaasujen keräilyyn pitoisuusmittaus tai virtausmittaus valvontaa varten.
- Laaditaan simulointiohjelma, jolla voidaan luotettavasti määrittää laimennusilmojen määrä eri ajotilanteissa.
- Haihduttamon suljetun laimeiden hajukaasujen keräilyn puhaltimen kapasiteettia tulisi lisätä ja imupuoli varustaa laimennusilman sisäänotolla.
- Laimeiden hajukaasujen ohituspiipun alaosan suunnittelu pitää miettiä uudestaan.
- Puhaltimen käyttö tulisi lopettaa ja ohjata ne imupuolella olevaan omaan piippuun, jos laimeat hajukaasut konsentroituvat räjähdysalueelle.
- Konsulttitoimistoja ja laitevalmistajia aktivoidaan selvittämään ja kehittämään laimeiden hajukaasujen prosesseja. Laimeille hajukaasuille tulisi tehdä poikkeamatarkastelu (HAZOP) kaasujen väkevöitymiselle normaaliajossa ja seisokkitilanteessa.

3.1.2 Oy Metsä-Botnia Ab, Rauma, 2.1.2007

Massatehtaan ja soodakattilan ylösajon yhteydessä hajukaasukanavassa syttyi tulipalo, joka vaurioitti soodakattilan etuseinää ja kanavaa n. 2 m. Palo sai mahdollisesti alkunsa kattilan takatulesta, jolloin hajukaasukanavan pohjalle muodostunut ”sakka” syttyi palamaan.

Kestoisuustyöryhmä antoi seuraavat aiheet, joihin olisi kiinnitettävä huomiota onnettomuuden jälkeen:

- Pesurien toiminta on saatava kuntoon, jotta taataan hyvä pesutulos. Nesteenjako, pisanerotus ja pesurin jälkeinen lämpötila on tarkastettava jokaisessa pesurissa.
- Laimeiden hajukaasujärjestelmän laimennuksen hallinta tarkastettava
- Ennen esilämmitintä oltava pisanerotus

- Hajukaasujen polttosuosituksen mukaan esilämmittimen lämpötilan nousu on oltava vähintään 40 °C
- Polttosuosituksen mukaisesti hajukaasujen koostumus mitattava säännöllisesti
- Kanavat on tarkastettava ja puhdistettava säännöllisesti
- Pesureiden ja esilämmittimien lämpötilatasot ja lukitukset on selvitettävä HAZOP-tarkastelun yhteydessä yhdessä hajukaasujärjestelmän toimittajan kanssa.

Aiheutuneet vahingot

Tulipalossa vaurioituivat kanavaa n.2 m ja soodakattilan etuseinä, jotka uusittiin seisokissa. Samalla kanava pestiin puhtaaksi. Vaurion aiheuttama kattilan seisokkiaika oli 12 tuntia. Onnettomuudessa ei aiheutunut henkilövahinkoja.

Jatkotoimenpiteet räjähdysen jälkeen

Laimeiden hajukaasujärjestelmän parannuksiin saatiin investointirahaa vaurion jälkeen ja vuoden 2008 seisokissa tehtiin seuraavia parannustoimenpiteitä:

- Laimeiden hajukaasujen puhallin uusittiin
- Ilman esilämmitystä tehostettiin lisäämällä tuoreilmalle oma lämmönvaihdin, jolloin laimeiden hajukaasun lämpötilaa saatiin nostettua
- Keräilyjärjestelmän kapasiteettia kasvatettiin
- Polttoon liittyvät lukitukset tarkistettiin
- Liuottajan höngät otettiin mukaan polttoon laimeiden hajukaasujen mukana.

3.1.3 Sunila Oy, Kotka, 19.10.2004

Syyt

Sellutehtaan ylösajossa pääsi hakesiilosta räjähdysrajan sisäpuolella olevia pitoisuuksia tärpätti- ja hajukaasuyhdisteitä, jotka syttyivät räjähdysmäisesti soihdussa. Palorintama eteni takaperin hajukaasupuhaltimelle, jossa tapahtui toinen räjähdys.

Räjähdys aiheutui usean tekijän yhteisvaikutuksesta hakesiilossa, jossa laimeiden hajukaasujen turvajärjestelmällä ei pystytty hallitsemaan poikkeuksellisia olosuhteita. Turvajärjestelmä toimii hyvin normaaleissa käyttötilanteissa, mutta poikkeustilanteissa, joiden vaikutuksia ei täysin tunneta, ne eivät ole riittäviä. Muiden keräilyn piirissä olevien säiliöiden osalta laimeiden hajukaasujen muutokset ovat hitaampia, joten näihin muutoksiin tehtaan turvajärjestelmät ovat olleet riittäviä.

Räjähdysen syntyyn vaikuttaneet yksittäiset seikat ovat seuraavat:

- Hakkeen pitkä pasutus hakesiilossa (mp-kiikin jumiutuminen)
- Hakesiilolta tulevan hönkälinjan lämpötilamittauksen viive
- LEL-analysaattorin viive
- laimeiden hajukaasujen keräilypuhaltimen imupuolella olevan laimennusventtiilin toimimattomuus
- Keittämön laimeiden hajukaasujen keräilyventtiilin automaattinen uudelleenavautuminen LEL- analysaattorin mittauksen perusteella
- Kuristuslevy keittämön laimeiden hajukaasujen hönkäpiipussa

- Soihdun sammuminen

Tutkijaryhmän mielestä pääsyyt räjähdykseen olivat seuraavat:

- Tavanomaista korkeammat TRS- ja VOC-pitoisuudet hakesiilossa ja sen kaasuissa käynnistyksen yhteydessä
- Laimennusilman määrä ei ollut riittävä
- Liiallinen luottaminen LEL-analysaattoriin ja sen toimintaperiaatteesta johtuva viive ja lukitukset.

Poikkeuksellisen korkeisiin TRS- ja VOC-pitoisuuksiin todettiin seuraavat pääsyyt:

- Hakepatjan sisällä on ollut mahdollisesti väkevöitynyt kerros, johon oli lauhtunut TRS- ja VOC-yhdisteitä
- Paisuntahöyryn TRS-pitoisuudet olivat tavanomaista korkeammat
- Hajukaasupesuri lauhduttaa pääasiassa vesihöyryä, jolloin hajukaasujen osuus ilmamäärässä kasvaa. LEL-analysaattori oli sijoitettu ennen lauhdutusta, jolloin mitattava pitoisuus on pienempi.

Laimennusilman määrä on ollut riittävä normaaliajotilanteissa ja ne perustuvat vuosina 1998 ja 2000 tehtyihin mittauksiin. Mittaukset eivät kuitenkaan kata poikkeustilanteita. Laimennusilmaa lisätään kolmessa kohtaa laimeiden hajukaasujen keräily- ja käsittelyjärjestelmässä:

- Hakesiilon ja muiden säiliöiden hönkäputken kautta hajukaasupuhaltimen aiheuttama alipaine imee laimennusilmaa eri keräilykohteista. Järjestelmä ei kuitenkaan toimi, jos systeemi paineistuu, jolloin kaasu puskee sieltä ulos. Hakesiilon tapauksessa laimennusilmalyhteeseen oli lisätty kuristuslevy.
- LEL- hajukaasuanalysaattori avaa laimennusventtiiliä hajukaasupuhaltimen imupuolella, jos pitoisuus nousee yli 30 % alemmasta LEL-rajasta
- Laimeat hajukaasut johdetaan soihtuun, jossa tarvittava lisäilma laimentaa hajukaasuja

Räjähdyksen aiheuttamat vahingot

Räjähdyksessä rikkoutuivat soihtu, puhaltimet ja putkisto soihdulta laimeiden hajukaasujen pesurille saakka.

Henkilövahinkoja ja tulipaloa muualla tehdasalueella räjähdys ei aiheuttanut. Räjähdyksen aiheuttamien heitteiden ja voiman johdosta mahdollisuudet henkilövahinkoihin olivat kuitenkin olemassa. Arvioitu omaisuusvahinko on n. 400 000 EUR.

Jatkotoimenpiteet räjähdysen jälkeen

Tutkijaryhmän ehdottamat toimenpiteet vastaavan onnettomuuden ehkäisemiseksi ovat:

- Hakesiiloa ei oteta keräilyn piiriin ennen kuin hajukaasujen rikastumiseen liittyvät mekanismit tunnetaan tarkkaan
- Hakesiilon ajotapaa ja sen valvontaa kehitetään
- Muutosten yhteydessä laimeiden hajukaasujen käsittely ja siihen liittyvät turvajärjestelmät tarkastellaan kokonaisuutena
- Laimennusilman riittävyys poikkeustilanteissa varmistetaan
- Suojajärjestelmä rakennetaan turva-automaation periaatteiden mukaisella tavalla
- Laimeiden hajukaasujen pitoisuuksien seuranta parannetaan ja lukitusrajat tarkistetaan (analyysointilaitteen kehittäminen ja sijoitus sekä mahdollinen kahdentaminen)
- Poikkeustilanteet tunnistetaan ja ohjeistetaan
- Vaarojen tunnistaminen ja riskien arviointi toteutetaan järjestelmällisesti
- Valvontaa yhtenäistetään.

3.1.4 Oy Metsä-Botnia Ab, Joutseno, 1.4.2004

Syyt

Hakesiilolla oli häiriöitä, johtuen hakekuljettimen pysähtymisestä ja paisuntahöyryn joutumisesta siilon hönkälaitteeseen. Hakesiilon hönkät kytkettiin laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmään valkolipeäpesurin kautta v. 2002 lopussa massatehtaan käynnistymisen jälkeen. Kytkentä tehtiin, koska hakesiilo oli suuri yksittäinen hajuhaitta tehtaalla. Häiriön aikana hakesiilon hönkien määrä ja pitoisuus nousivat voimakkaasti, jolloin väkevää tärpättä, metanolia ja TRS-yhdisteitä sisältävää palavaa kaasua on päässyt soodakattilan tertiääri-ilmajärjestelmään.

Räjähdysen jälkeisissä hajukaasumittauksissa todettiin, että hakesiilon poistokaasu on ylittänyt alemman räjähdysrajan pitoisuuden, jolloin kaasu on voinut syttyä soodakattilasta takaperin tulleen liekistä tai puhaltimen aiheuttamasta kipinästä. Tärpättiliekin etenemisnopeus on 150 m/s, kun nopeus tertiääri-ilmasuuttimissa on noin 85 m/s.

Räjähdysen aiheuttamat vahingot

Soodakattilan tertiääri-ilmajärjestelmässä tapahtuvassa räjähdyksessä vaurioituivat hajukaasujen siirtopuhallin, kaasukanavaa n. 15 m, 9 kpl kattilan suuttimia, kanavien ja puhaltimien tukirakenteita, kaksi lämmönvaihdinta, pisanerotin, kaksi säätöpeltiä, syöttövesilinjan sulkuventtiili, automaatiolaitteita ja osa rakennuksen ikkunoista.

Räjähdyksestä ei aiheutunut henkilövahinkoja, mutta mahdollisuudet niihin olivat olemassa.

Jatkotoimenpiteet räjähdysten jälkeen

Hakesiilojen höngät kytkettiin pois laimeiden hajukaasujen keräilystä, kunnes räjähdykseen johtaneet syyt on selvitetty.

Pöyryn tekemässä teknisessä selvityksessä suositeltiin, ettei hakesiilon poistokaasua vietäisi laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmään. Raportissa kuitenkin todettiin, että jos hönkä hajusyistä halutaan sinne viedä, niin hakesiilon hönkälinja tulee varustaa tärpättilauhduttimella ja pesurilla, jossa kaasu jäähdytetään kylmällä vedellä. Lisäksi alemman räjähdysrajan mittaus ja ohitus vaaratilanteissa olisi suositeltavaa.

3.2 Ulkomaat

3.2.1 Botnia, Uruguay, Fray Bentos pulp mill, 27.2.2009

Syyt

Sellutehtaan käynnistyksen yhteydessä hakkeen syöttö keittimelle pysähtyi mustalipeäsuodattimien ongelmien takia. Tämän jälkeen hakesiilon pinta nostettiin tasolle 95 % ja hake pasutettiin tuorehöyryllä, jolloin hakesiilon pintalämpötila näytti 90 °C. Puoli tuntia pysäytyksen jälkeen hakkeen syöttö keittimelle käynnistettiin uudelleen, jolloin myös paisuntahöyryä lisättiin hakesiiloon, koska väkevien hajukaasujen systeemi ei kyennyt pitämään riittävää alipainetta keräilylinjassa hajukaasujen polttokattilalle. Valmiiksi pasutettu hakepatja ei pystynyt lauhduttamaan ja absorboimaan pasutushöyryä, jolloin se pääsi hakepatjan läpi nostaen nopeasti hakesiilon yläosan lämpötilaa ja edelleen laimeiden hajukaasujen keräilysystemiin. Lämpötilalukitus hakesiilon hönkien lauhduttimien jälkeen saavutti lukitusrajan > 55 °C, jolloin kaasut ohjautuivat ohitusputkeen. Ennen tätä turvalukitusta kaasuja pääsi n. 40 sekunnin ajan laimeiden hajukaasujen keräilyyn aiheuttaen räjähdysten n. 1.5 minuuttia paisuntahöyryventtiilin avaamisen jälkeen pasutushöyryventtiilin avaamisesta. Räjähdys tapahtui lähellä hajukaasukattilan poltinta keräilyputkistossa.

Jatkotoimenpiteet räjähdysten jälkeen

Ennen tehtaan uudelleenkäynnistämistä tehtiin seuraavat toimenpiteet:

- Paisuntahöyryventtiilin avautumisnopeutta hidastettiin (5%/min välillä 0-10%), jotta pasutushöyryä pääsee käynnistyksen yhteydessä vain hallittava määrä.
- Hakekuljetin siiloon täytyy olla käynnissä vähintään viisi minuuttia ennen kuin pasutushöyryventtiili hakesiilolle voidaan avata. Näin varmistetaan, että tuoretta haketta on hakesiilossa lauhduttamassa pasutushöyryä.
- Hakesiilon lämpötilan noustessa yli 90 °C avautuu lauhduttimen jäähdytysventtiili heti 100 % auki.

Tarkemmat selvitykset ovat edelleen käynnissä ja muut tarpeelliset varotoimenpiteet tullaan tekemään tulosten selvityksessä.

3.2.2 Stora Enso, Veracel

Syyt

Stora Enson tehtaalla Brasiliassa on käynyt kaksi räjähdystä käynnistyksen jälkeen. Ensimmäinen räjähdys liittyy hakesiiloon ja toinen paineelliseen polttolipeäsäiliöön.

Paisutushöyryä ajettiin hakesiiloon tehtaan seisokin aikana, jolloin väkevä hajukaasu pääsi laimeiden hajukaasujen keräilyyn hakepatjan läpi tai metanoli oli väkevöitynyt patjaan ja vapautui. Paisutushöyrylle ei ollut lauhdutusta, vaan se oli johdettava hakesiiloon. Räjähdys tapahtui soodakattilalla laihakaasukanavistossa. Soodakattilan sekundääri- ilmamäärää oli manuaalisesti pienennetty.

Toinen räjähdys liittyi paineelliseen polttolipeäsäiliöön, joka räjähti, kun sen kierrätyspumppu jätettiin käyntiin seisokissa ja hajukaasuyhdisteitä alkoi muodostua säiliön sisällä voimakkaasti. Säiliössä ei ollut varoventtiiliä eikä sitä ollut liitetty väkevien hajukaasujen keräilyyn.

Jatkotoimenpiteet räjähdysten jälkeen

Hakesiilon väkevien kaasujen räjähdys laimeassa keräilyjärjestelmässä johti siihen, että tehdas investoi pasutushöyryn kiehuttimeen (reboileriin), jolloin hake pasutetaan puhtaalla höyryllä. Tämä keittämön parannus poisti ongelmat liittyen laimeiden hajukaasujen keräily- ja käsittelyjärjestelmään. Kiehuttimen höyryn käyttö hakesiilossa pitää laimeiden hajukaasujen konsentraation aina alhaisella tasolla. Myös varapolttosysteemin hankintaa harkittiin hajuongelmien takia, mutta kiehutin ratkaisi pahimman häiriöpäästölähteen ongelman, joten siitä luovuttiin.

Polttolipeäsäiliöt liitettiin väkevien hajukaasujen keräilysteemiin ja säiliöön asennettiin varoventtiili.

4 HAJUKAASUJEN POLTTOSUOSITUS

4.1 Ohjeistuksen noudattaminen räjähdystapauksissa

Alla on lueteltu taulukkoon hajukaasuräjähdysten syitä ja vertailtu niitä SKY:n hajukaasujen polttosuositukseen. Taulukosta 4-1 käy ilmi, että suurimpiin osiin räjähdyskiin johtavista syistä polttosuositus on ottanut kantaa.

TAULUKKO 4-1

Räjähdysen syyt ja vertailu hajukaasujen polttosuositukseen

Syyt räjähdyskseen	Hajukaasujen polttosuositusten noudattaminen
UPM, Pietarsaari – Haihduttamon laimeat hajukaasut konsentroituneet normaaliajon ja seisokin aikana räjähdyspitoisuuteen Sunila Oy, Kotka – Tavanomaista korkeammat TRS- ja VOC-pitoisuudet hakesiilossa ja sen kaasussa käynnistyksen yhteydessä Oy Metsä-Botnia Ab, Joutseno Botnia, Uruguay Stora Enso, Veracel – Häiriö hakesiilossa, jolloin hönkien määrä ja pitoisuus nousi voimakkaasti	– Kappale 4.3.1 Alas- ja ylösajotilanteet:” Erityistä huomiota laimeiden hajukaasujen konsentraatioihin on kiinnitettävä alas- ja ylösajotilanteiden aikana. Usein soodakattiloiden hajukaasuräjähdyskset ovat tapahtuneet juuri laimeiden hajukaasujen järjestelmille, joissa seisokki- tai häiriötilanteissa on konsentraatio päässyt nousemaan liian suureksi. Eräs tyypillinen ongelma on ollut tärpätin kerääntyminen putkistoon seisokin aikana ja sen höyrystyminen käynnistyksen yhteydessä.” – Kappale 5.1:”laimeiden hajukaasujen konsentraatio pidetään koko ajan alle räjähdysrajan ja konsentraation nousu tulee estää. Kun laimeiden hajukaasujen poltto otetaan tehtaalla käyttöön, konsentraatiot linjoissa ja eri keräyspisteissä pitää mitata <u>erityisesti käynnistysten ja prosessihäiriöitten yhteydessä</u> , jotta varmistettaisiin laimeiden hajukaasujen konsentraation pysyminen alle räjähdysrajojen <u>kaikissa olosuhteissa</u> ”. Erityistä huomiota on kiinnitettävä siihen, että hakesiilon höngissä häiriötilanteissa hajukaasujen konsentraatio ei nouse liian korkeaksi. Hakesiilon häiriötilanteessa ei sen hönkikaasuja saa johtaa laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmään.
UPM, Pietarsaari – Polttolipeäsäiliön kaasut johdettiin laimeiden hajukaasujen keräilyyn	– Kappale 7:” Väkevien hajukaasujen lähteet ovat mm. haihduttamon tyhjökaivon lauhduttamaton kaasut, stripperin ja metanolitislauksen kaasut, <u>likaislauhdesäiliön hönkä, keittimen lauhduttimien kaasut sekä paineistetun lipeän väkevöinnin kaasut (polttolipeäsäiliön)</u> ”.
UPM, Pietarsaari – Kuitulinjojen laimeiden hajukaasujen puhallin oli pois päältä	– Kappale 9.3:”Hajukaasujen käsittelyyn liittyvä laitteisto suositellaan pidettäväksi käytössä myös seisokin aikana.
Sunila Oy, Kotka – Laimennusilman määrä ei ollut riittävä	– Kappale 5.5 Varasilmayhde:” Laimeiden hajukaasujen järjestelmän osana käytetään usein varasilmayhdeä, jossa hajukaasujen joukkoon lisätään ilmaa. Jos laimeiden hajukaasujen ”laimeus” riippuu varasilmayhteen toiminnasta, on erityistä huomiota kiinnitettävä siihen, etteivät käyttäjät voi sulkea laimennusilman tuloa. Jollei varasilmayhteestä tule laimentavaa ilmaa riittävästi, on olemassa vaara, että laimea hajukaasu muuttuu räjähtäväksi kaasuseokseksi.”
Sunila Oy, Kotka – Liiallinen luottaminen LEL-analysaattoriin ja sen toimintaperiaatteesta johtuva viive ja lukitukset	– Soodakattilayhdistyksen suosituksessa ei ole erikseen mainintaa jatkuvatoimisista LEL-analysaattoreista ja sen toimintaperiaatteista ja mahdollisista lukituksista

4.2 Puutteet ja parannusehdotukset

Hajukaasujen polttosuositus sisältää hyvin perustietouden, jotka tulee ottaa huomioon hajukaasujen poltossa soodakattilalla. Yksityiskohtaiseen keräilyyn liittyviin asioihin polttosuositus ei ota kantaa, mutta toteaa esimerkiksi, että erityistä huomiota on kiinnitettävä siihen, että hakesiilon höngissä häiriötilanteissa hajukaasujen konsentraatio ei nouse liian korkeaksi. Hakesiilon häiriötilanteessa ei sen hönkäkaasuja saa johtaa laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmään. Samoin kappaleessa 4.3.1. todetaan että erityistä huomiota laimeiden hajukaasujen konsentraatioihin on kiinnitettävä alas- ja ylösajotilanteiden aikana. Usein soodakattiloiden hajukaasuräjähdykset ovat tapahtuneet juuri laimeiden hajukaasujen järjestelmille, joissa seisokki- tai häiriötilanteissa on konsentraatio päässyt nousemaan liian suureksi.

Alla on esitetty ehdotuksia hajukaasujen polttosuosituksen päivittämiseen:

- Ohjeistus hakesiilon höngän keräily- ja käsittelyjärjestelmän turvallisuuden varmistamiseen. Hakesiilon höngät ovat kriittinen keräilykohde, joka vaikuttaa turvalliseen polttoon soodakattilalla.
- Mittaustekniikkaa (LEL- analysaattori) ja turvalukituksia koskevat suositukset keräily- ja käsittelykohteissa.
- Lisätään viimeisimmät 2000-luvun vaurioesimerkit kappaleeseen 13.

4.3 Hakesiilon hajukaasut

SKY:n polttosuositus ei ota tarkemmin kantaa hakesiilon hajukaasuihin liittyvään keräilyyn ja turvalukituksiin. Polttosuositus toteaa laimeita hajukaasuja käsittelevässä kappaleessa 5.1, että ”erityistä huomiota on kiinnitettävä siihen, että hakesiilon höngissä häiriötilanteissa hajukaasujen konsentraation ei nouse liian korkeaksi. Hakesiilon häiriötilanteessa ei sen hönkäkaasuja saa johtaa laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmään.” Suositus on rajoittunut soodakattila-alueelle ja siinä oletetaan, että laimeiden hajukaasujen pitoisuus on suositusten mukainen (taulukko 5-3, s. 19) alle 10 % LEL rajasta. Hakesiiloon liittyvät turvalukitukset ovat tyypillisesti osa keittämön automaattiosysteemiä, jolloin myös ohjaus tapahtuu sieltä.

Keitin ja hakesiilon tyyppi määrittyy laitteistontoimittajan mukaan. Alla pari laite-esimerkkiä, joissa räjähdyksiä on tapahtunut:

- Lo-solids- keitin ja Diamondback- hakesiilo
- CompactCooking- keitin ja ImpBin- hakesiilo

Kiehuttimen (Reboiler) asentaminen keittämöön on parantanut monessa tapauksessa hajutilannetta ja turvallisuutta laimeiden hajukaasujen keräily ja käsittelyjärjestelmässä. Kiehuttimella tehdään keittimen paisuntahöyrystä puhdashöyryä, jolla pasutetaan hake, jolloin hakesiilon höngät pysyvät tasaisesti laimeina ja ne voidaan turvallisesti johtaa lauhduttimen kautta laimeiden hajukaasujen keräily- ja käsittelyjärjestelmään.

4.3.1 Turvalukitukset hakesiilon hönkien keräilyn ohjauksessa

Viimeisimmät 2000-luvun räjähdyskset ovat liittyneet pääasiallisesti hakesiilon hönkiin, jotka ovat konsentroituneina päässeet laimeiden hajukaasujen keräilyyn. Alla on lueteltu ehdotuksia hakesiilon hönkien turvalukituksista, jotka toteutetaan yleensä keittämön automaatiojärjestelmään. Nämä perustuvat kokemuksiin viimeisimmistä projekteista ja osa näistä on räjähdysten jälkeisiä täydennyksiä turvallisuuden parantamiseksi:

TAULUKKO 4-2**Hakesiilon hajukaasusysteemin lukitussuosituksia**

Lukitus	Lukituksen tarkoitus
Hakesiilon pinnan tulee olla alarajan yläpuolella	Estää paisutushöyryn pääsyn väkevänä laimeiden hajukaasujen keräilyyn
Lämpötila mitataan hakesiilon päällä ja lauhduttimen jälkeen, jolloin korkea lämpötila kääntää kaasut pois laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmästä.	Indikoi keittämön paisutushöyryn pääsyä hakepatjan läpi, jolloin estetään väkevän kaasun pääsy laimeiden hajukaasujen järjestelmään. Lämpötilalla on oltava riittävän alhaiset rajat ja lukituksen oltava tarpeeksi nopea.
Hakesiilon yläpinnan lämpötila alle alarajan	Indikoi, että hakkeen paisutushöyryn osuus hakkeen syötöstä on liian pieni, jolloin vaarana on TRS, metanoli ja tärpähtiyhdisteiden akkumuloituminen hakepatjaan räjähdysvaaralliselle alueelle
Hakesiilon höngän virtaus on yli alarajan puhaltimen jälkeen	Indikoi tukoksesta linjassa tai syklonissa sekä vesilastista puhaltimessa. Takaa riittävän laimennusilmamäärän
Hakesiilon yläpään paine tulee olla alipaineen puolella	Takaa riittävän laimennusilmamäärän laimeiden hajukaasujen keräilyyn
Siirtopuhaltimen jälkeinen paine tulee olla alle ylärajan	Indikoi mahdollisesta tukoksesta tai vesilastista keräilylinjassa
Siirtopuhaltimen jälkeinen paine tulee olla yli alarajan	Indikoi liian pienestä laimennuksesta ja nopeudesta linjassa
Siirtopuhaltimen tärinän taso on korkea	Indikoi mahdollisen kipinälähteen
Hakesiiloon tulevan paisuntahöyryn venttiilin avautumisnopeutta hidastetaan välillä 0...10 %	Hallitaan paremmin paisuntahöyryn annostelu hakesiiloon käynnistyksen yhteydessä
Hakesiilon kuljetin käynnissä tietyn ajanjakson ennen kuin paisutushöyryventtiilin voi avata keittämöltä	Varmistaa, että tuoretta haketta on siilossa absorboimassa paisutushöyryn keittämöltä.

4.3.2 BLRBAC

BLRBAC on päivittänyt ohjeensa ”Recommended good practice for the thermal oxidation of waste streams in a black liquor recovery boiler” lokakuussa 2008, jolloin on lisätty kappale 8 ”Guidelines for thermal oxidation of chip bin NCG.” Kappale käsittelee hakesiilon hönkien erillispolttoa ja sen turvallisuutta. Kappaleessa luetellaan riskit koskien hakesiilon hönkien keräilyyn ja käsittelyyn. Suurin riski kohdistuu hakesiiloihin, joissa käytetään keittämön paisutushöyryä havupuuhakkeen pasutukseen.

Ohjeistus sisältää seuraavat hakesiilon kaasujen polttoon liittyvät ohjeistukset:

- Turvallisuus ja riskit
- Keräily ja käsittely
 - siirto puhaltimen avulla
 - siirto ejektorin avulla
 - poltto suoraan polttopaikassa tai sekoitettuna muun laimean hajukaasun kanssa
- Säätö ja lukitukset

Ohje suosittelee hakesiilon hönkien johtamista polttoon suoraan polttoon omana linjanaan ja omien suuttimien läpi. Tällöin hajupäästöt pienenee oleellisesti ja kaasu ei vaaranna häiriötilanteessa muuta laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmää. Polttopaikan läheisyyteen on lisätty myös liekinestin, jolla estetään liekin leviäminen putkistoa pitkin keräilyn alkupäähän.

Kaasun siirto voidaan tehdä joko puhaltimen tai ejektorin avulla, joista molemmista on lueteltu siirtoon liittyvät edut ja haitat. Höyryejektorin merkittävänä etuina olisi höyryn antama laimennus ja se ettei ejektoriin liity kipinävaaraa. Puhaltimen käytössä suositellaan laimennusilman käyttöä puhaltimen imupuolelle jäähdytyksen jälkeen

Alemman räjähdysrajan (LEL)- analysaattorin käyttöä BLRBAC suosittelee, jos siirtoon käytetään puhallinta ja hakesiiloon tuodaan keittämön paisuntahöyryä. Ohjeistus toteaa, että LEL- analysaattori voi parhaimmillaan ja oikein käytettynä ja kalibroituna antaa tarkemman kuvan kaasun luonteesta, kuin muut käytetyt menetelmät. Sijoituspaikkana on esitetty siirtopuhaltimen jälkeistä linjaa.

Alla on lueteltu ohjeistuksen suosittelemia turvalukituksia ennen hakesiilon hönkien viemistä soodakattilaan polttoon (puhallinta käytetty siirtoon):

- Kattilasuoja kunnossa
- Kattilan höyryn tuotto yli 30 % (MCR)
- Likaislauhteen pumppaussäiliön pinta alle ylärajan
- Puhaltimen tärinätaso alle ylärajan
- Hakesiilon pinta yli alarajan
- Hakesiilon yläpinnan lämpötila alle ylärajan
- Hakesiilon yläpinnan lämpötila yli alarajan
- LEL- analysaattorin mittalukema (%) alle ylärajan (jos käytössä)
- Hakesiilon höngän
 - virtaus on yli alarajan
 - jäähdyttimen jälkeinen lämpötila alle ylärajan

- paine polttoon yli alarajan
- paine polttoon alle ylärajan

Seuraavat ohjauslukitukset kääntävät hakesiilon kaasut poltosta pois ohitukseen:

- Kattilasuoja laukeaa
- Hakesiilon höngän
 - paine alle alarajan tai yli ylärajan
 - virtaus alle alarajan
 - jäähdyttimen jälkeinen lämpötila yli ylärajan
- Hakesiilon ylälämpötilan äkillinen nousu (äkillinen muutos)
- Höngän lämpötila suuttimilla liian korkea
- Siirtopuhaltimen tärinätaso liian korkea
- LEL- analysaattorin mittalukema (%) yli ylärajan (jos käytössä)
- Kattilan höyryn tuotto alle 30 % (MCR)
- Likaislauhteen pumppaussäiliön pinta yli ylärajan
- Venttiili auki toiseen polttopaikkaan tai ohitukseen

5 MITTAUSMENETELMÄT

5.1 Yleistä

Johtuen laimeiden hajukaasujen aiheuttamista räjähdyksistä viime vuosien aikana, mittausmenetelmät, joilla voidaan seurata jatkuvatoimisesti kaasun käyttäytymistä eri ajotilanteissa, ovat tulleet kiinnostaviksi. Yleensä räjähdykset liittyvät tilanteisiin, jolloin prosessi ei ole normaalissa ajotilanteessa, kuten alas ja ylösajotilanteet, jolloin kaasu pääsee konsentroitumaan yli alemman räjähdysrajan. Laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmä pyritään suunnittelemaan siten, että alemmaa räjähdysrajaa (LEL) ei ylitetä. Kuitenkin keräilyn piirissä saattaa olla kohteita, jotka tietyssä ajotilanteessa voivat väkevoityä jopa väkevien hajukaasujen tasolle. Hyvänä esimerkkinä on hakesiilo, johon johdetaan paisuntahöyry keittämöltä. Hakesiilo toimii tässä tapauksessa laimeiden ja väkevien hajukaasujen erottavana rajapintana, jolloin tietyissä tilanteissa (esim. alhainen hakepinta) päästää väkevän hajukaasun laimeiden hajukaasujen keräilyyn. Tällaisessa tilanteessa, jossa väkevoitynyt hajukaasu keräillään yhdessä muun laimean hajukaasun mukana polttoon, olisi jatkuvatoiminen LEL- analysaattori paikallaan. Analysaattorin tarkoitus olisi antaa mahdollisimman aikainen varoitus kaasun koostumuksen lähestyessä räjähdysrajaa. Tyypillinen hälytysraja on 20–30 % LEL-arvosta.

5.2 LEL- analysaattorin toimintaperiaate

LEL- analysaattori mittaa erikseen sekä TRS- yhdisteitä että VOC (Volatile Organic Compounds)- yhdisteitä ja vertailee tuloksia yhdisteiden alempaan räjähdysrajaan. Yleisesti periaatteena on termisesti hapettaa TRS- ja VOC- yhdisteet rikkidioksidiksi, hiilidioksidiksi ja vedeksi ja määrittää TRS- ja VOC yhdisteet palamisreaktioiden avulla.

Näyte keräillään sondin avulla lämmitettyä näytelinjaa pitkin näytekoteloon, jossa laimennettu kaasunäyte ensin kulkee referenssi kyvetin kautta analysaattoriin, jossa hajurikki (TRS)- ja hiilivety-yhdisteet (VOC) poltetaan täydellisesti rikkidioksidiksi (SO_2) ja hiilidioksidiksi (CO_2). Täydellinen palaminen varmistetaan riittävällä laimennusilmalla, viipymäajalla ja lämpötilalla. Rikkidioksidin ja hiilidioksidin konsentraatio määritetään tämän jälkeen IR- detektorilla. Mitattu tieto prosessoidaan palamisreaktioihin perustuen TRS- ja VOC- yhdisteiksi. Tyypillisesti VOC- yhdisteet lasketaan täpärinä ja TRS- yhdisteet dimetyylisulfidina. Valvomon näytölle LEL-mittaus näytetään yleensä prosenttiosuutena LEL-rajasta. Laitteella voidaan myös mitata vain toista seoskaasua (TRS tai VOC), niiden summaa ja tarvittaessa massavirtaa.

5.3 Tulosten laskeminen

Palamisreaktioiden perusteella voidaan määrittää mooliosuuksien avulla erikseen TRS-yhdisteiden (metyylimerkaptaanin (CH_3SH), dimetyylidisulfidin ($(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$), dimetyylisulfidin ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$) tai rikkivedyn (H_2S)) ja VOC- yhdisteiden (täpärin ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$), metanolin (CH_3)) konsentraatio. Tulokset voidaan siten laskea vertailemalla niitä yhdisteen alempaan räjähdysrajaan. TRS- yhdisteissä käytetään tyypillisesti

dimetyylisulfidia vertailuyhdisteenä. Sillä on alin räjähdysraja (22 000 ppm = 2,2 %) ja se on tyypillisesti myös yleisimpiä hajukaasujen yhdisteistä. Rikkidioksidi voidaan muuntaa reaktioyhtälöiden avulla dimetyylisulfidiksi olettaen, että yksi mooli dimetyylisulfidia hapettuu yhdeksi mooliksi rikkidioksidia. VOC- yhdisteissä vertailuyhdisteenä käytetään tärpähtiä, jolla on alhaisin räjähdysraja (8000 ppm = 0,8%). Tärpähti voidaan muuttaa vastaavasti reaktioyhtälöiden avulla olettaen, että yksi mooli tärpähtiä vastaa 10 moolia hiilidioksidia. LEL- valvonnassa on turvallisinta käyttää tärpähtiä vertailuyhdisteenä ja olettaa, että kaikki tärpähti hapettuu hiilidioksidiksi, vaikka se hieman yliedustaa todellista tilannetta. Alla on esitetty tyypillinen tilanne, jossa laimeiden hajukaasujärjestelmän suunnittelussa hyvää tapaa noudattaen on käytetty tärpähtille LEL- rajaa 30 %. Tällöin tärpähtin konsentraatio ei saa olla yli $0,3 \times 8000 \text{ ppm} = 2400 \text{ ppm}$ (= 0,24 %) laimean hajukaasun keräily- ja käsittelysystemissä.

$$LEL (\%) = \frac{0.3\% (= 3000 \text{ ppm})}{0.8\% (= 8000 \text{ ppm})} \times 100\% = 30\% \text{ LEL}$$

Vaikka LEL- analysaattori ei anna todellista arvoa tärpähtin tai dimetyylisulfidin pitoisuudesta, se on riittävän tarkka LEL- rajan valvontaan ja ohjaukseen.

5.4 Yhteenveto

Alla on lueteltu kokemuksia liittyen LEL- mittaukseen:

- LEL- mittauksella on mahdollista seurata räjähdysvaarallisten aineiden koostumusta prosessin eri ajotilanteissa riittävällä tarkkuudella. Täytyy muistaa, että hälytysraja on syytä asettaa riittävän alas, koska kaasun konsentraatio nousee yleensä nopeasti
- LEL- analysaattorin analysoiman hiilidioksidin perusteella voidaan määrittää tärpähtin (VOC) konsentraatti ja sen prosenttiosuus LEL-rajasta (8000 ppm) ja vastaavasti rikkidioksidin perusteella voidaan määrittää dimetyylisulfidin (TRS) pitoisuus ja sen osuus räjähdysrajasta (22 000 ppm).
- Laimeiden hajukaasujen lauhtumattomien kaasujen haihtuvat hiilivety-yhdisteet koostuvat pääasiassa tärpähtistä, metanolista ja etanolista. Turvallisinta on muuttaa kaikki muodostunut hiilidioksidi tärpähtiksi ja vertailla sitä sen alarajaan
- LEL- analysaattorin päätarkoitus on ilmoittaa ennakoivasti kasvavasta pitoisuudesta laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmässä, jolloin puhutaan alueesta 20-100 % LEL. Analysaattori ei mittaa tarkasti alle 100 ppm:n pitoisuuksia
- Mittausvirheen minimoimiseksi näytteenottolinjan täytyy olla eristetty ja lämpösaattettu, jotta hajukaasuyhdisteiden lauhtumista ei tapahdu ennen analysointia.
- LEL- analysaattorin mittausta paikka on harkittava tarkkaan, jotta sillä olisi mahdollisimman hyvä ennakoitavuus.
- LEL-analysaattori itsessään ei takaa turvallista laimeiden hajukaasujen keräily- ja käsittelyjärjestelmää.

YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Perussyy laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmässä tapahtuneisiin räjähdyksiin on ollut aina jonkun hajukaasukomponentin (tärpätti, metanoli, dimetyylisulfidi) pitoisuuden nousu yli alemman räjähdysrajan ja edelleen syttyminen korkeasta lämpötilasta tai staattisesta kipinästä. Tapahtuneiden räjähdysten perusteella voidaan todeta, että ne ovat tapahtuneet yleensä käynnistysten tai seisakkitilanteiden yhteydessä. Suurin yksittäinen syy laimeiden hajukaasukeräilyn konsentroitumisen on ollut hakesiilon häiriöt käynnistuksen yhteydessä ja polttolipeäsäiliön väkevät hajukaasut, jos ne ovat sekoittuneet laimeiden hajukaasujen järjestelmään.

Laimeiden hajukaasujen järjestelmä pyritään suunnittelemaan siten, että laimennusilman riittävyys kaikissa tilanteissa on riittävä. Lisäksi turvalukitukset keräilykohteissa on oltava toimivat. Viimeaikaisten räjähdysten perusteella suunnittelu ei kuitenkaan ole ollut riittävä kaikissa tilanteissa. Esimerkiksi hakesiilon höngistä johtuvat räjähdyskerrat ovat lisänneet turvalukituksia hakesiilon toiminnan ympärille jokaisen räjähdyskerran jälkeen. Myös kiehutin (reboiler) keittämön paisutuskaasuille ja puhdashöyryn valmistukseen hakkeen pasutuksessa, on otettu käyttöön monella tehtaalla. Näillä tehtailla ei hakesiilon hönkien konsentroitumisongelmia ole sen jälkeen ollut.

Hajukaasujen polttosuositus sisältää hyvin perustietouden, jotka tulee ottaa huomioon hajukaasujen poltossa soodakattilalla. Yksityiskohtaiseen keräilyyn liittyviin asioihin polttosuositus ei ota kantaa. Alla on esitetty ehdotuksia hajukaasujen polttosuosituksen päivittämiseen:

- Ohjeistus hakesiilon höngän keräily- ja käsittelyjärjestelmän turvallisuuden varmistamiseen. Hakesiilon höngät ovat kriittinen keräilykohde, joka vaikuttaa turvalliseen polttoon soodakattilalla.
- Mittaustekniikkaa (LEL- analyaattori) ja turvalukituksia koskevat suositukset keräily- ja käsittelykohteissa
- Lisätään viimeisimmät 2000-luvun vaurioesimerkit kappaleeseen 13

Jatkuvatoimisten analyaattoreiden mittausten menetelmät ovat kehittyneet viime vuosien aikana. Vaikka jatkuvatoiminen laimeiden hajukaasujen mittaaminen ei ole pakollista Suomen sellutehtailla, on alemman räjähdysrajan (LEL) analyaattorit tuoneet mahdollisuuden seurata riittävällä tarkkuudella laimeiden hajukaasujen konsentraatiota prosessin toiminnan aikana eri ajotilanteissa. LEL- analyaattorin käytön aikana on kuitenkin muistettava, että sijainti on harkittava tarkkaan ja hälytysraja on asetettava riittävän alhaiselle tasolle (tyypillisesti 20–30 % yhdisteen LEL- tasosta). Tärkeää on myös muistaa, että LEL- analyaattori itsessään ei varmista turvallista laimeiden hajukaasujen keräilyä ja käsittelyä. Tehtailla tulisi olla tiukat ja selkeät toimintaohjeet tilanteille, jossa LEL- analyaattori antaa hälytyksen, esimerkiksi mitä tehdään ensimmäiseksi, minne kaasut ohjataan tai miten hajukaasua laimennetaan. Liiallinen luottaminen LEL- analyaattoriin voi johtaa vaaratilanteisiin. Lukitusten liittäminen LEL- analyaattoriin tulisi harkita tarkkaan tapauskohtaisesti, jotta välttyttäisi liian automatiikan tuomista riskeistä.

Ongelmana monessa räjähdystapauksissa on ollut kaasun nopea konsentroituminen ylösajon tai prosessimuutoksen seurauksena. Tämä on otettava huomioon mietittäessä turvalukituksia häiriökohteisiin ja valittaessa LEL- mittauksen sijaintia. Automaation tulisi ennakoita tietyistä prosessin parametreista tuleva konsentraatiopiikki ja toimia etukäteen. Yhtenä esimerkkinä voitaisiin mainita äkillisen lämpötilan nousun tietyllä

aikagradientilla hakesiilossa, sillä on hakesiilon kaasuista johtuvia räjähdysriskiä, joissa lämpötilalukitusraja ei ole ehtinyt tarpeeksi nopeasti mukaan kääntämään hajukaasuja ohitukseen.

7

VIITTEET

Pekkanen M., Laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmän selvitys, Pöyry Industry Oy, 2004.

Parviainen K., Winberg K., Nordbäck K., Pietilä T., Mattila L., Heikkinen T., Öhman H., Onnettomuustutkintaraportti, UPM Pietarsaari, Sellutehdas, Räjähdys laimeiden hajukaasujen piipussa 28.12.2008.

Pisto O., Automaatiotyöryhmän kokous II/2008. Muistio 16A0913-B0324, 28.4.2008

Partanen J., Palmén M., Munukka A., Onnettomuustutkintaraportti Dnro 4647/06/2004, Räjähdys Sunila Oy:n laimeiden hajukaasujen järjestelmässä 19.10.2004.

Black Liquor Recovery Boiler Advisory Committee (BLRBAC), ” Recommended Good Practice for the Thermal Oxidation of Waste Streams in Black Liquor Recovery Boilers, 2008.

Vakkilainen E., Hajukaasujen polttosuositus. Suomen Soodakattilayhdistys, 2005.

Tamminen A., Online LEL- Analyzer for DNCG System Control, Black Liquor Recovery Boiler Advisory Committee (BLRBAC) 2005 Spring Meeting Atlanta, Georgia.

LIITE III

Lentotuhkan jatkokäsittely IV - loppuraportti

Kurt Siren, Sirra T:mi

SÄHKÖSUODINTUHKAN PUHDISTUS

OSA IV

Prosessin koeajo tehdaskaltaisella laitteistolla

Kurt Sirén

Sirra
KCL

12.5.2009

Suomen Soodakattilayhdistys r.y:n käyttöön

Soodakattilayhdistyksen hankkeen "Sähkösuodintuhkan puhdistus" tavoitteena on ollut löytää paras (halvin/tehokkain) puhdistusmenetelmä natriumsulfaatin hyötykäyttöä varten. Tämä työ on jatko-osa kolmelle aikaisemmin tehdyille osalle, joissa prosessi kehitettiin, tuhkan paras kuljetustapa selvitettiin ja markkinatilannetta tarkasteltiin. Tässä osassa vietiin kehitystyö lähemmäksi prosessin teollista sovellusta, käyttämällä tehdaskaltaista laitteistoa ja arvioimalla sillä saatua tuotetta.

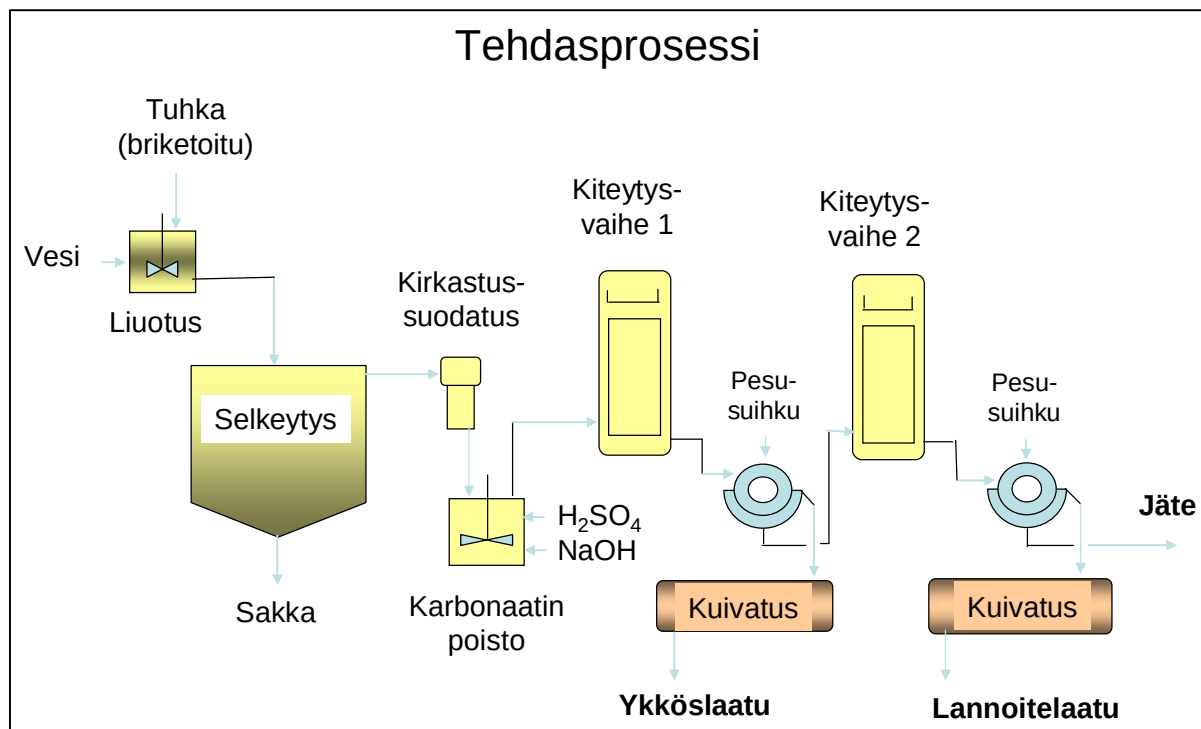
Tutkimuksen toteuttajana oli KCL, jolle Sirra T:mi teki kokeellisen työn alihankintatyönä. Analyysit tehtiin KCL:ssä.

SÄHKÖSUODINTUHKAN PUHDISTUS IV

1. JOHDANTO

Aikaisemmissa tutkimuksen osissa kehitettiin kiteytykseen perustuva suodintuhkan puhdistusprosessi, ja todettiin että sillä voidaan saavuttaa riittävä natriumsulfaatin puhdistustaso kaikkiin ajateltuihin käyttökohteisiin. Ensisijaiset ehdotetut käyttökohteet olivat tekstiiliväriä, pesuaineet, lasinsulatus ja lannoitteet. Todettiin myös että briketoimalla tuhka voidaan saattaa se niin tiiviiseen muotoon, ettei sen alhainen tilavuuspaino vaikeuta kuljetusta, mikä on tärkeää jos puhdistuslaitos ei sijaitse oman tehtaan alueella tai sen läheisyydessä.

Prosessin tärkeimmät vaiheet ovat liuotus, selkeytys ja kiteytys. Selkeytyksessä suurin osa raskasmetalleista ja muista haitallisista metalleista, kuten rauta ja mangaani, voidaan erottaa. Vesiliukoiset aineet, kuten kalium, kloori, arseeni ja radioaktiivien cesium (Cs-137-isotooppi) jäävät liuokseen. Kiteytyksessä ne konsentroituvat emäliuokseen, ja ne voidaan suurimmaksi osaksi poistaa tämän mukana. Prosessi on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Ehdotettu tehdasprosessi.

Kun kiteytys aloitetaan, ts. lentotuhkaliuoksesta ryhdytään haihduttamaan vettä, kiteytyy ensin verraten puhdasta natriumsulfaattia. Liukoiset epäpuhtaudet ovat tässä vaiheessa vielä pienehköinä pitoisuuksina. Kiteytystä jatkettaessa ja liuoksen määrän vähetessä, epäpuhtaudet konsentroituvat yhä enemmän, samanaikaisesti kuin yhä suurempi osuus nesteestä jää erotettuun kidemassaan, josta sitä ei pystytä poistamaan täydellisesti. Kidetuotteen puhtaus siten huononee mitä pidemmälle kiteytys viedään. Pesuvesisuihkutuksella voidaan parantaa erotusta, mutta vain osittain. Saanto ja puhtaus ovat siten vastakkaisia tekijöitä, eli mitä suurempi saanto, sitä epäpuhtaampi tuote, ja päinvastoin. Varsinkin jos lentotuhka pitää kuljettaa puhdistuslaitokselle, toivotaan suurta saantoa, sillä matala-arvoista lentotuhkaa ei haluta kuljettaa turhaan. Saanto ja sen suhde tuotteen puhtauteen on siksi merkittävä prosessin taloudellisuuteen vaikuttava seikka.

Ehdotetussa prosessissa tuotettaisiin kahta laatua, puhtaampi laatu, joka syntyy kun haihdutusta ei viedä liian pitkälle, ja vähemmän puhdas laatu, jolla saantoa pyritään optimoimaan. Vähemmän puhdas laatu sopisi esim. lannoitteisiin.

2. TAVOITE

Tämän osahankkeen tavoitteena oli selvittää saannon ja puhtauden keskinäistä suhdetta. Tavoitteena oli myös ajaa koko prosessi enemmän tehdaskaltaisilla laitteilla kuin mitä normaalissa laboratoriotyöskentelyssä tavanomaisella lasitavaralla pystytään tekemään. Siten pyrittiin myös havainnoimaan mitä mahdollisia vaikeuksia saattaisi ilmaantua tehdasmittakaavaisessa tuotannossa. Eräänä osatavoitteena oli selvittää miten hyvin ja nopeasti selkeytyminen tapahtuu kun tuhka on liuotettu. Tämä on olennainen seikka selkeyttimen mitoituksen kannalta.

3. MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Soodakattilan lentotuhkaa haettiin kolmelta tehtaalta. Tehtaiden valinta perustui kahteen pääkriteeriin: Suuri ja pieni kaliumpitoisuus sekä puunhankinta-alueen sijainti Tsernobyllaskeuma-alueella tai sen ulkopuolella. Tsernobylin laskeumakartta on liitteessä 1. Ensimmäinen kriteeri liittyi kysymykseen miten hyvin kalium pystytään poistamaan tuotteesta. Jälkimmäinen liittyi Cs-137 γ radioaktiivisuuteen tuotteessa ja jätevirrassa, ts. poistettavassa emäliuoksessa. Jos emäliuoksen aktiivisuus on suuri, siitä voi seurata työsuojelukysymyksiä, tarkkailuvelvoitteita ja raportointia Säteilyturvakeskukselle.

Taulukossa 1 on esitetty alkuperäisen suodintuhkan kalium-, kloori- ja natriumtulokset sekä Cs-137:n radioaktiivisuus. Tehdas A oli Tsernoby-laskeuma-alueen ulkopuolella, mikä myös näkyy alhaisena aktiivisuutena.

Taulukko 1. Suodintuhkan analyysitulokset.

Tehdas	K g/kg	Cl %	Na g/kg	Cs-137 Bq*
A	22	0,5	320	360
B	70	1,0	280	2890
C	43	0,5	320	1100

* Yksi Bq (Bequerel) on yksi hajoaminen per sekunti.

Tuhkat liuotettiin, liuos selkeytettiin ja karbonaatti poistettiin lisäämällä happoa. Liuoksesta kiteytettiin natriumsulfaattia sitä varten erikseen rakennetulla kiteyttimellä. Kiteytymisen etenemisen mittana käytettiin vesi/suola-suhdetta, jolla siis tarkoitetaan miten paljon vettä on jäljellä alkuperäistä suolamäärää kohti. Kidemassa erotettiin imusuodatuksella Büchnersuppilossa. Kiteitä pestiin pienellä vesisuihkutuksella, jolla pyrittiin syrjäyttämään kakkuun jääneen nesteen mahdollisimman vähäisellä samanaikaisella kiteiden liukenemisella.

Tuotetusta kidemassasta määritettiin seuraavat epäpuhtaudet: Kalium, kloori, cesium-137 sekä kiteytyksen loppuvaiheessa arseeni, kadmium ja lyijy. Kalium- ja kloorimääritykset tehtiin KCL:ssä (ICP), Cs-137:n mittaukset Säteilyturvakeskuksessa ja As, Cd ja Pb-määritykset KCL:ssä. Kidemassan hiukkaskokoa ja morfologiaa tarkasteltiin mikroskoopilla (Sirra).

4. LIUOTUS, SUODATUS JA KARBONAATINPOISTO

Lentotuhka liuotettiin veteen (tavanomaista porakaivovettä) suhteessa 2 osaa vettä ja 1 osa tuhkaa. Lämpötila pidettiin 40 °C:ssa, sillä alle 32 °C:ssa natriumsulfaatti saostuu hydraattina ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Liuosta sekoitettiin kunnes tuhka oli liennut, minkä jälkeen sen annettiin selkeytyä. Kirkas liuos ja sakka erotettiin dekantoimalla toistuvasti, kunnes ei enää havaittu hiukkasia liuoksessa.

Liuoksella tehtiin kirkastussuodatuskokeita. Todettiin kuitenkin että vaikka suodatus tehtiin niin tiiviillä paperilla, että suodatusvastus vaikeutti suodatusta, vähäinen sameus jäi. Kun liuos jätettiin seisomaan yön yli, se sen sijaan kirkastui täysin. Tästä syystä tultiin siihen tulokseen, että selkeytys on parempi vaihtoehto kuin suodatus. Suodatus on teollisessa mittakaavassa jossain määrin hankalaa, kun suodatinkangas tai -paperi on jatkuvasti vaihdettava tai pestävä, ja se vaatii myös monimutkaisia laitteita. Selkeytys on sen sijaan yksinkertaista ja

melko häiriötöntä. Pitkä selkeytysaika kasvattaa säiliön kokoa, mutta tulee todennäköisesti siitä huolimatta halvemmaksi. Kuvassa 1 ehdotetussa prosessissa on siksi syytä painottaa selkeytystä enemmän, ja jättää mahdollisimman vähän kirkastussuodatukselle, jos tätä tarvitaan lainkaan.

Liuotuksessa jää jonkin verran hiilihiukkasia pinnalle. Selkeyttimen ulosotto kohta on siksi syytä järjestää siten, että se tapahtuu pinnan alta.

Karbonaatin poisto tehtiin lisäämällä rikkihappoa. Tehtaan C tuhalla todettiin että karbonaattipitoisuus oli niin suuri, että oli ilmeisen järkevää käyttää klooridioksidilaitoksen hapanta suolaa ($\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$). Myös tämän suolan osalta on tarpeita löytää hyötykäyttömahdollisuuksia. pH säädettiin 4.ään.

5. SELKEYTYSVAIHE

Yllämainittujen liuotusten lisäksi tehtiin tarkempi selkeytyskoe. Koe suoritettiin 2 m korkeassa plexiputkessa, jonka ympärillä oli vedellä täytetty lämmitetty vaippa. Laitteesta on kuva liitteessä 2. Sekoituksen jälkeen seos siirrettiin sisäputkeen, ja seurattiin liuoksen kirkastumista ajan mukaan.



Kuva 2. Selkeytyksen alkuvaihe

Liuotuksen ja sekoittamisen jälkeen lentotuhkaliuos on läpinäkymätön ruskea seos, ks. kuva 2. Liuoksen seistessä liukenemattomat komponentit, jotka ovat pääasiassa rautaa ja mangaania, alkavat flokkautua. Kuvissa 3 ja 4 on tilanne yläosassa ja pohjassa 15 min jälkeen.



Kuva 3. Selkeyttimen yläpää 15 min jälkeen.



Kuva 4. Pohjaosa 15 min jälkeen.



Kuva 5. Yläosa, 1h 30 min.

Kuvissa 5 ja 6 on tilanne puolentoista tunnin jälkeen.

Osa kiintoaineesta jää flokkimuodossa melko pitkään leijaillemaan liuokseen. Vielä monen tunnin jälkeen esiintyi flokkeja yläosassa. Kun liuos oli seissyt yön yli, itse liuos oli varsin kirkas, mutta muutama flokki liikkui vieläkin nesteessä.



Kuva 6. Pohjaosa, 1h 30 min. Sakkakerroksen tilavuus 6 %.

Sakka tiivistyi ajan mittaan, ja kerroksen lopullinen tilavuus oli noin 3 %, ks. kuva 7. Loppuvaiheessa osa flokeista oli tarttunut putken pintoihin, mistä syystä valokuva ei anna täysin oikeata kuvaa liuoksen kirkkaudesta.



Kuva 7. Pohjasakka, 1 vrk.

Koe osoitti että flokit ovat hyvin kevyitä, ja siksi varsin herkkiä konvektiovirroille. On siksi kiinnostava huomiota siihen, että lämpö on tasaisesti jakautunut selkeyttimessä, niin ettei tällaisia virtoja synny.

6. KITEYTIN

Tutkimusta varten rakennettiin kiteytin, joka oli samankaltainen kuin tuotantomittakaavan laite. Laite koostui noin 60 l säiliöstä, jossa kiteytettävä liuos kierrätettiin pumpulla yläosassa olevaan jakolaatikkoon. Jakolaatikosta liuos valui lämmönsiirtopaketille, joka koostui 20 kpl haponkestävästä putkesta. Putkien sisällä kierrätettiin kuumaa vettä, joka pidettiin n. 85 °C:ssa. Lämpötila valittiin sen perusteella, että voitaisiin tuotantomittakaavassa käyttää jotakin sellutehtaan matala-arvoista lämmönlähdettä, kuten esim. liuottajan hönkää, tuorehöyryn sijaan. Vesi lämmitettiin sähkövastuksella. Haihdutus tehtiin noin 0,5 bar alipaineessa, jolloin kidesuspension kierron lämpötila oli 80 i 82 °C. Haihdutuskapasiteetti oli noin 0,7 kg/h. Kiteyttimeen sisällä kiertävän tuhkaliuoksen määrä oli 10 i 15 l. Kiteytymisen etenemisen mittana käytettyä vesi/suolasuhdetta seurattiin painon muutoksen avulla, minkä vuoksi koko kiteytin oli vaa'an päällä. Liitteessä 3 on valokuva kiteyttimestä.

7. KITEYTYSKOKEET

Kokeiden tarkoituksena oli tehdä kiteytys mahdollisimman tehdaskaltaisella laitteistolla. Työssä esiintyi myös samankaltaisia vaikeuksia kuin tehdaslaitteissa, kuten lämpöpintojen likaantuminen, jakolaatikon tukkeutuminen, sedimentoituminen kiertoputkeen jne. Työtä tehdessä opittiin kuitenkin vähitellen välttämään häiriötekijöitä.

Kokeet tehtiin siten, että täytön jälkeen käynnistettiin tyhjiöpumppu ja lämmitys, ja seurattiin vaa'alla painon muutosta haihdutuksen edetessä. Kun tietty vesi/suolasuhde oli saavutettu, otettiin näyte kierrosta kannuun. Näyte suodatettiin büchner-suppilolla mustanauhapaperilla. Liuososa palautettiin kiteyttimeen, ja kidemassa suihkutettiin vedellä, jonka määrä oli noin 15 % kidemassasta. Myös pesuvesi vietiin kiteyttimeen. Kidemassa otettiin analysoitavaksi.

Tehtaiden A ja B kiteytyskokeissa laitteisto täytettiin liuoksella, ja haihdutettiin kunnes nestettä ei ollut enää riittävästi kierron ylläpitämiseen. Kun kierto hiljentyi, kiteitä alkoi sedimentoitua kiertoputkeen, mistä syystä ajo pysähtyi. Tehtaan C kohdalla ajotapa muutettiin siten, että kidemassaa otettiin jatkuvasti ulos. Näytteenottojen yhteydessä otettiin ulos noin kolmasosa kierrossa olevasta seoksesta, suodatettiin ja palautettiin nesteosa. Tällä ajotavalla vältettiin aikaisempia ajoja pysäyttäneet seikat. Uudella ajomallilla päästiin vesi/suolasuhteeseen 0,27, eli vettä oli jäljellä vain 27 % alkuperäisen suolamäärän painosta.

Koska karbonaatinpoisto tehtiin tehtaan C kohdalla seskvisuolalla, liuoksesta tuli ylikylläinen jo tässä vaiheessa, ja kiinteä natriumsulfaatti oli läsnä jo ennen kiteytyksen alkua. Kiinteä natriumsulfaatti erotettiin ennen syöttöä kiteyttimeen. Tuhkan sisältämä kalium jäi kuitenkin liuokseen.

Lämpöpinnoissa esiintyi likaantumista, liitteessä 4 on valokuvia kerrostumista. Likaantuminen näytti kuitenkin liittyvän virtausnopeuteen. Siinä, missä virtaus oli suurimmillaan, pinnat olivat puhtaita, kun taas hiljaisilla alueilla oli paksuja kerrostumia. Kuvissa näkyvä ruosteinen aines puhtaalla puolella oli helposti peseytyvää, eikä siten ollut peräisin lämpöputkista. Putkien pinta ei osoittanut korroosion merkkejä.

8 ANALYYSITULOKSET

8.1 Analysoidut näytteet

Kidetuotteesta määritettiin keskeisimpien epäpuhtauksien pitoisuudet. Kaikista näytteistä ei tehty määrityksiä, vaan ainostaan valikoidusti siten, että saatiin kokonaiskuva epäpuhtauksien pitoisuuksien kehittymisestä.

8.2 Kalium ja kloori

Klooripitoisuus oli lentotuhkissa varsin alhainen, ja kidetuotteissa se laski useimmissa tapauksissa alle määritysrajan. Kiteytyksen loppuvaiheessa oli havaittavissa nousu tehtaissa B ja C. Tehtaassa B oli suurin pitoisuus lähtömateriaalissa. Tehtaalla C kiteytys vietiin poikkeuksellisen pitkälle, ja klooripitoisuus nousi selvästi loppuvaiheessa. Kuitenkin pitoisuudet olivat kautta linjan varsin pieniä.

Taulukossa 2 on esitetty kidetuotteesta tehtyjen kalium- ja kloorimäärityksien tulokset.

Kaliumpitoisuus oli tehtaassa A:n suodintuhkassa alhainen, ja tuotettu natriumsulfaatti oli siksi varsin puhdas. Tuote säilyi puhtaana vaikka kiteytys vietiin vesi/suola-suhteeseen 0,4. Tehtaan B tuhkassa oli suuri kaliumpitoisuus, mikä johti siihen, että kaliumia saostui tuotteeseen jo ennen vesi/suolasuhdetta 1,0. Tehtaan C tuhkassa kaliumia oli suunnilleen kuten suomalaisissa tehtaissa keskimäärin. Tässä tapauksessa merkkejä kaliumin saostumisesta alkoi näkyä vesi/suolasuhteessa 0,8, mutta varsinainen pitoisuuden kohoaminen alkoi vasta noin 0,5 alapuolella. Tämä tulee havainnollisemmin esille kuvassa 8.

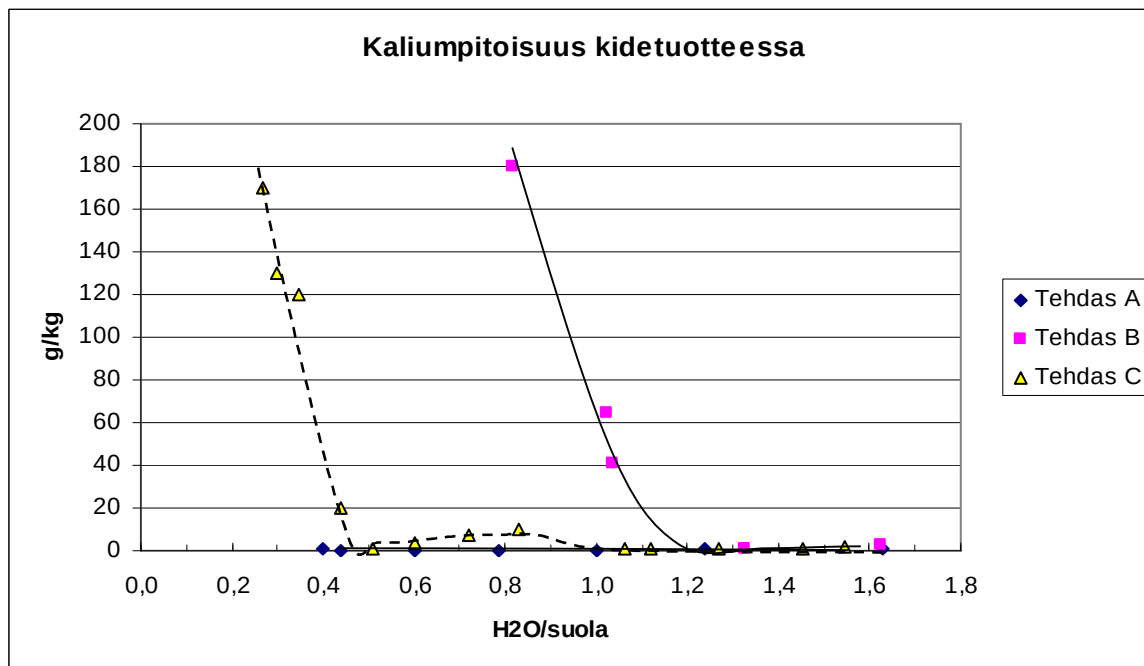
Taulukko 2. Kidetuotteen analyysitulokset.

Tehdas	Vesi/suola	K g/kg	Cl g/kg
A	1,63	0,47	
	1,24	0,87	<0,1
	1,00	0,27	
	0,78	0,25	
	0,60	0,19	
	0,44	0,14	<0,1
	0,40	0,50	<0,1
B	1,62	2,3	
	1,32	0,74	<0,1
	1,02	65	
	1,04	41	
	0,82	180	0,1
C	1,55	1,6	
	1,45	0,87	
	1,27	0,84	
	1,12	0,85	
	1,06	1,1	<0,1
	0,83	9,8	
	0,72	7,1	
	0,60	4,0	
	0,51	0,84	<0,1
	0,44	20	<0,1
	0,35	120	
	0,30	130	0,2
	0,27	170	0,3

Kaliumpitoisuus kohosi kiteytyksen loppuvaiheessa jopa yli alkuperäisen lentotuhkan pitoisuuden. Tämä johtui siitä, että alkuvaiheessa otettiin ulos puhdasta natriumsulfaattia, jolloin liuokseen jäänyt kalium joutui lopuksi pieneen natriumsulfaattimäärään.

Kuten saattoi odottaa, kokeet osoittivat että mitä pienempi pitoisuus suodintuhkassa, sitä pidemmälle voidaan kiteyttää ilman että kaliumia jää tuotteeseen. Toisin sanoen, mitä pienempi kaliumpitoisuus tuhkassa, sitä suurempi on kaliumvapaan ykköslaadun saanto. Kun raja ylitetään, kaliumpitoisuus nousee hyvin jyrkästi. Kaliumin ja kloorin poistossa kiteytysprosessia ajetaan normaalisti vesi/suolasuhteessa noin 0,5. Suomalaisella

keskiarvotuhkalla, kuten tehtaalla C, tämä näyttää varsin sopivalta, ja voidaan vielä tuottaa ykköslaatua.



Kuva 8. Kaliumpitoisuus kidetuotteessa.

Monissa käyttökohteissa kaliumin mukanaolo voidaan hyväksyä, kuten esim. lasin sulatuksessa. Silloin kaliummäärä otetaan vain huomioon lasin kokonaisreseptissä. Muut epäpuhtaudet asettavat kuitenkin rajoja. Huonompi laatu, jossa kaliumia on mukana, soveltuu esim. lannoitekäyttöön. Tässä käyttökohteessa eivät myöskään muiden epäpuhtauksien rajat ole yhtä tiukkoja.

8.3 Arseeni, kadmium ja lyijy

Taulukossa on esitetty arseenin, kadmiumin ja lyijyn analyysitulokset kidetuotteessa.

Taulukko 3. Haitalliset hivenaineet.

Tehdas	H ₂ O/suola	As mg/kg	Cd mg/kg	Pb mg/kg
A	0,40	<2	<0,01	<0,1
B	0,82	<2	0,4	1
C	0,27	<2	0,1	0,3

Pitoisuudet ovat varsin alhaiset. Aikaisemmassa tutkimushankkeen osassa II tiedusteltiin eri potentiaalisten käyttäjien raja-arvoja eri epäpuhtauksille.

Kaikille aineille käyttäjät eivät osanneet antaa raja-arvoja, mutta niihin lukuihin verrattuina mitkä saatiin, pitoisuudet eivät ole ongelmallisia.

8.4 Radioaktiivisuus

8.4.1 Yleistä radioaktiivisuudesta

Radioaktiivisuuden määrän mittana käytetään tavallisesti yksikköä Bequerel (Bq), joka on hajoamisten lukumäärä per sekunti. Cesium-137 isotoopin säteily on gammasäteilyä, mikä on lyhyttä aallonpituutta omaavaa sähkömagneettista säteilyä. Säteily on hyvin läpäisevää. Cesium-137 on peräisin Tsernobylin onnettomuudesta 1986. Sen puoliintumisaika on 30 vuotta, ja koska se ei kovin suuressa määrin poistu metsästä valumavesien mukana, valtaosa on pysynyt metsän ravinnekierrossa ja puussa. Sellutehtaassa se rikastuu erityisesti soodakattilan lentotuhkaan.

Radioaktiivisuuden vaarallisuuden arvioinnissa käytetään aktiivisuusindeksiä, joka koskee polttoturvetta ja turvetuhkaa, ja jota Säteilyturvakeskuksen mukaan voidaan soveltaa metsäteollisuuden jätteisiin. Indeksillä on

$$I = C_{Th}/3000 + C_{Ra}/4000 + C_K/50000 + C_{Cs}/10000$$

jossa kolme ensimmäistä termiä kuvaavat eri muiden isotooppiyhmien aktiivisuutta, ja viimeinen cesium-isotooppien aktiivisuutta. Kyseisessä tapauksessa siis viimeinen termi kohoo. Muiden isotooppiyhmien merkitys on tässä yhteydessä vähäisempi. Jos indeksi on suurempi kuin 1, toiminnan harjoittajan on selvityksin osoitettava, että kyseiselle materiaalille asetetut turvallisuustavoitteet saavutetaan. Kiteytyksessä suodintuhkan radioaktiivinen cesium rikastuu jätevirtaan, jolloin sen aktiivisuus saattaa nousta sellaiselle tasolle, että turvallisuusindeksi laukeaa. Erityisen ratkaisevaksi muodostuu se, sijaitseeko tehtaan hankinta-alue Tsernobylin laskeuman alueella vai ei. Tilanne korostuu erityisesti jos saantoa halutaan nostaa ja jätevirtaa pienentää kiteyttämällä pidemmälle. Indeksillä laukeaminen ei sinänsä estä toimintaa, mutta aiheuttaa työsuojelutoimenpiteitä.

8.4.2 Tulokset

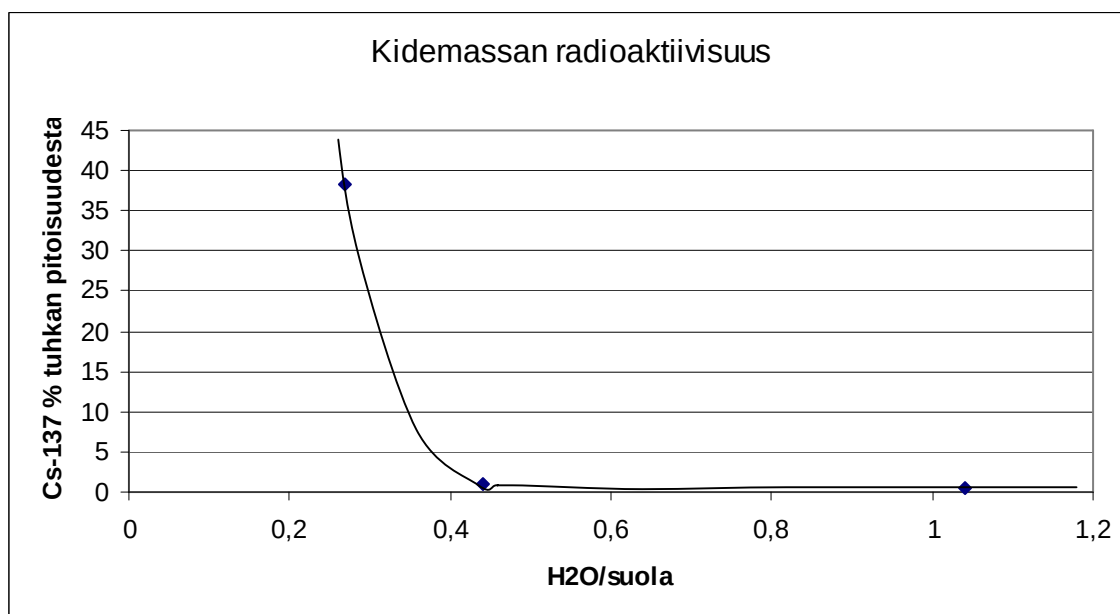
Radioaktiivisuutta voitiin tämän työn puitteissa mitata vain rajoitetusti. Mittaukset tehtiin lähtöaineesta, eli suodintuhkasta, tuotteesta kiteytyksen edistytessä kohti loppuaan, ja jätevirrasta. Tulokset on koottu taulukkoon 4. Tuloksia voidaan verrata suodintuhkan aktiivisuuteen taulukossa 1.

Taulukko 4. Radioaktiivisuusmittauksien tulokset.

Tehdas	Selite	Vesi/suola	Cs-137, Bq
A	Tuote	0,44	3,3
B	ò	1,04	17,3
C	ò	0,27	420
A	Jäteliuos	0,40	370
C	ò	0,27	1605

8.4.3 Tuote

Jotta eri tehtaiden tulokset olisivat vertailukelpoisia, laskettiin miten monta prosenttia lentotuhkan aktiivisuudesta oli jäljellä tuotteessa. Taulukon 4 perusteella lasketut osuudet on esitetty kuvassa 9. On huomioitava että vain pieni osa kaikesta cesiumista on radioaktiivista, suuruusluokaltaan miljoonaosa. Radioaktiivinen cesium liikkuu siten vain muun cesiumin joukossa.



Kuva 9. Tuotetun natriumsulfaatin radioaktiivisuus.

Kuvasta käy ilmi että tuote säilyy varsin puhtaana, ts. reduktio on hyvä aina siihen saakka, kunnes jäljellä olevan veden määrä on vain noin 0,3 - 0,4 osaa/tuhkaosaa. Tässä vaiheessa tuote alkaa kontaminoitua merkittävästi. Mittaustuloksista päätellen voidaan hyvin ajaa kiteytintä vesi/suolasuhteessa noin 0,5.

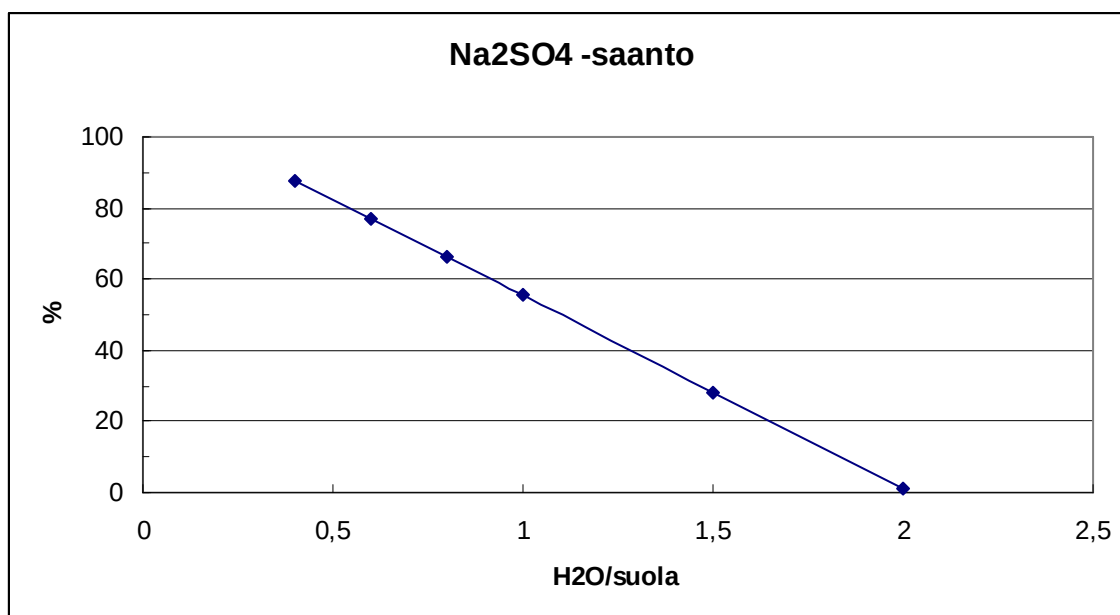
8.4.4 Jätevirta

Kiteytyksen jälkeen aktiivisuus oli tehtaan A tuhkalla pääasiassa emäliuoksessa, eli jätevirrassa, kun näyte otettiin vesi/suolasuhteessa 0,4, ks. taulukko 4.

Tehtaan C tuhkalla kiteytys onnistuttiin viemään pidemmälle, ja vesi/suolasuhteessa 0,27 nähdään että merkittävä osa aktiivisuudesta ei jäänyt emäliuokseen, vaan meni tuotteeseen. Tästä syystä pitoisuus emäliuoksesta ei noussut indeksiä laukeavalle tasolle, tai edes lähelle. Tehtaasta B ei valitettavasti saatu liuosnäytettä, mutta muiden tuloksien perusteella on arvioitavissa että samassa vesi/suolasuhteessa aktiivisuus olisi luokkaa 4200 Bq. Tästä päätellen aktiivisuusindeksi ei vielä laukeaisi tämänkään tehtaan kohdalla.

9. SAANTO

Natriumsulfaatin saantoa ei voitu määrittää suoraan mittaamalla tuotettu kidemäärä, sillä osa jäi lämpöpinnoille kerrostumiin. Saanto määräytyy pääasiallisesti sen mukaan, miten pitkälle kiteytys voidaan viedä ilman että epäpuhtauksien pitoisuudet kohoavat liikaa. Analyysien perusteella todettiin että



Kuva 10. Saanto kiteytysasteen funktiona.

epäpuhtauspitoisuudet tavallisesti lähtevät jyrkästi kohoamaan vesi/suolasuhteen 0,5 jälkeen. Jos tätä pidetään rajana, saanto on kuvassa 10 esitetyn laskelman mukaan noin 85 % alkuperäisen tuhkan määrästä. Tämä sisältää siis myös ns. kakkoslaadun eli kaliumpitoisen tuotteen.

On huomioitava se seikka, että kun karbonaatti poistetaan rikkihapolla, natriumkarbonaatti vaihtuu natriumsulfaatiksi, ja tämä kohottaa saantoa jonkun verran pelkkään lentotuhkaan nähden. Jos karbonaatinpoisto tehdään seskvisuolalla, saadaan luonnollisesti vielä enemmän tuotetta tuhkamäärää kohti.

10. HIUKKASKOKO

10.1 Yleistä hiukkaskoosta

Useimmat natriumsulfaatin käyttäjät haluavat karkeahkon tuotteen, joka ei paakkuunnu varastosiiloissa. Kiteytetyt tuotteet olivat kohtuullisen karkeita, jonkin verran tavanomaista kidesokeria hienompaa. Vertailuksi arvioitiin sokerin kidekokoa, joka oli keskimäärin noin 0,8 mm. Sokerin kokojakauma oli varsin kapea. Kiteytetty natriumsulfaatti oli enemmän vaihteleva, ja siinä esiintyi enemmän agglomeraatteja. Kuten alla olevista kuvista käy ilmi, hiukkaskoko ei ole yksiselitteinen, vaan on eroteltava yksittäisten kiteiden koko ja agglomeraattien koko. Kidekokotarkastelussa ei käytetty dispergointiaineita, sillä koskematon tila vastaa paremmin ajatellun tuotteen laatua.

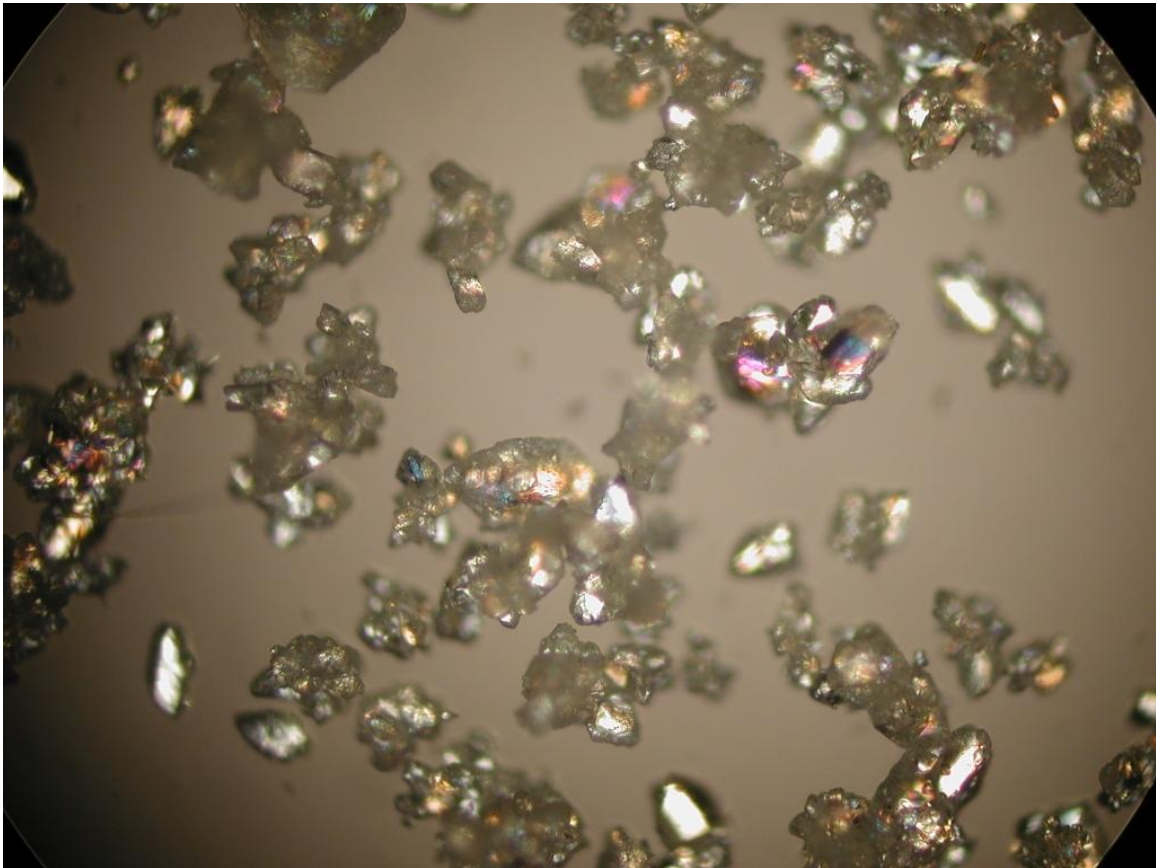
Kidekokoa arvioitiin mittaamalla kiteitä ja agglomeraatteja paperivalokuvasta, ja vertailemalla samassa suurennuksessa otettuun mikroskooppiskaalaan.

10.2 Eri tehtaista saadut tuotteet

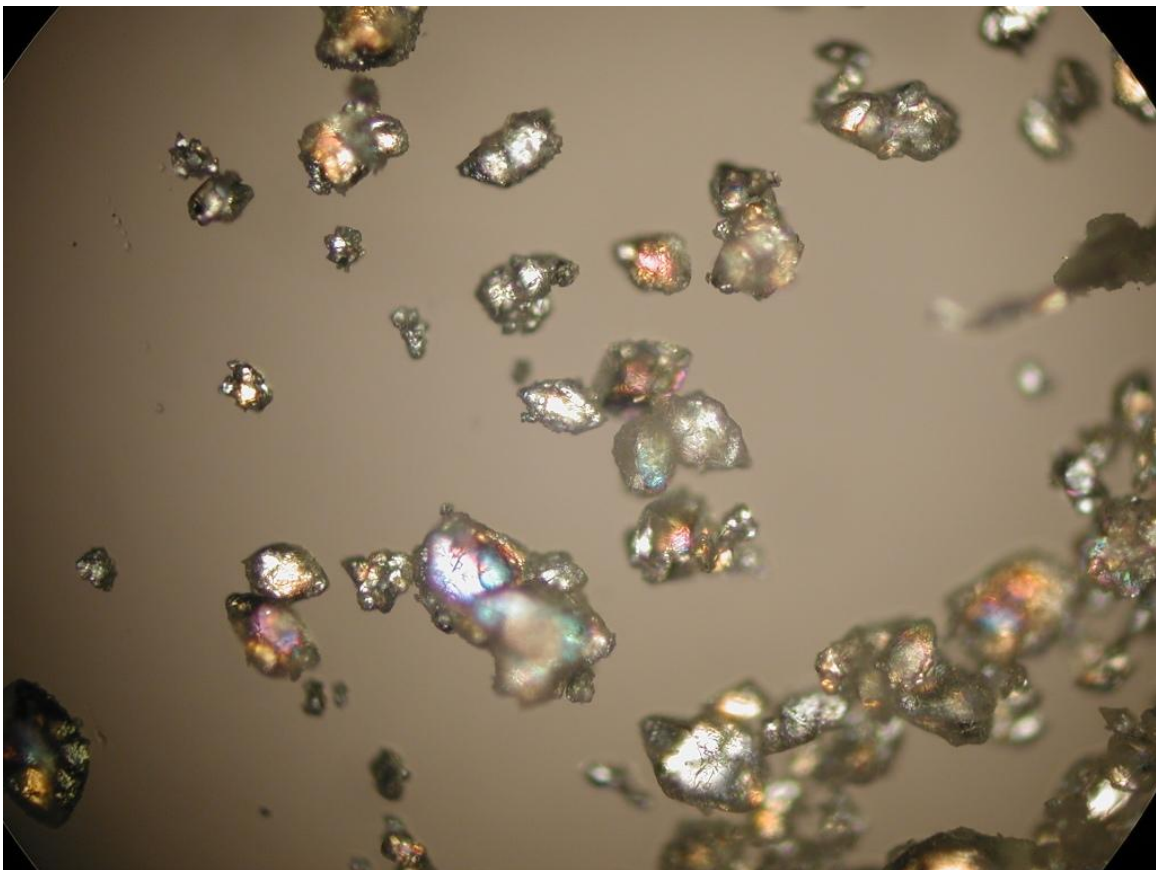
Tehdas A

Kuvissa 10-12 on valokuvia tehtaan A tuhkan kiteytyksestä. Tuote näyttää varsin puhtaalta. Kiteytyksen loppuvaiheessa kiteet ovat kuluneen näköisiä, mikä osittain johtuu ajotavasta tässä kokeessa. Kiteitä poistettiin hyvin vähän ajon aikana, jolloin ne olivat pidempään kierrossa.

Lopputuotteessa kidekoko on verraten suuri, keskimäärin 0,19 μm . Tehtaan A tuhka sisälsi vähiten kaliumia, ja siksi saostui myös vähiten glaseriittia.



Kuva 10. Tehdas A, vesi/suolasuhde 1,63.



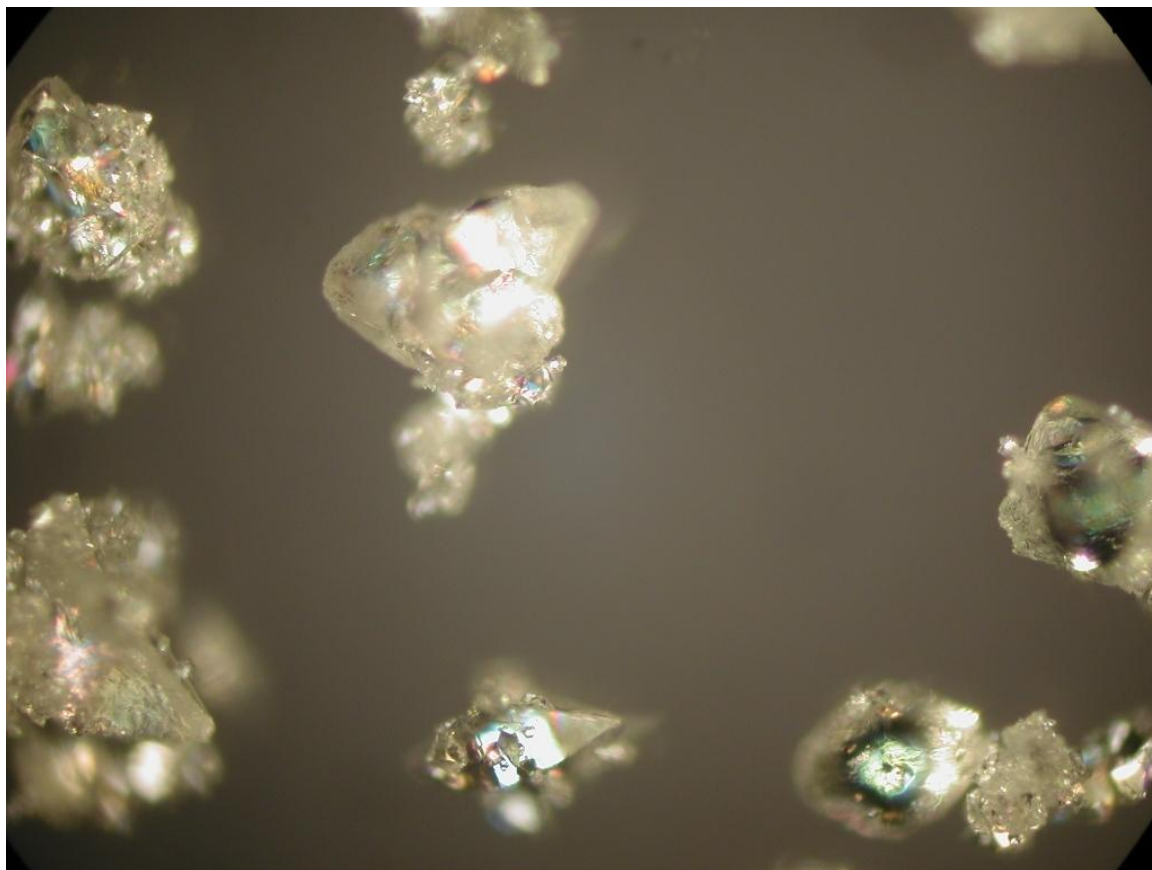
Kuva 11. Tehdas A, vesi/suolasuhde 1,00.



Kuva 12. Tehdas A. Kiteytyksen loppuvaihe. Kuluneita kiteitä. Vesi/suolasuhde 0,44.

Tehdas B

Tehtaan B tuhkalla tehdystä kiteytyksestä on valokuvia kuvissa 13 - 15. Tuhkassa oli suuri kaliumpitoisuus, ja kuvista päätellen on myös saostunut toista faasia kuin natriumsulfaattia. Kiteytyksen alkuvaiheessa kiteet olivat samantapaisia kuin tehtaassa A, eli natriumsulfaattia, mutta jo aikaisessa vaiheessa alkoi esiintyä hienojakoista faasia, joka ei polarisoi. Faasi lienee glaseriittia, $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$. Sen vaikutus kidekokoon on merkittävä. Loppuvaiheessa esiintyi pelkästään pienikiteistä kidemassaa, joka ilmeisesti sisälsi sekä natriumsulfaattia että glaseriittia. Näyttää siis siltä, että kalium ei pelkästään saostu pienikiteisenä, vaan myös aiheuttaa sen, että natriumsulfaatti jää pienikiteiseksi. Näytteitä ottaessa kiteyttimeistä havaittiin myös että kiteytyksen loppuvaiheessa kideaines muuttui tahmeammaksi, ja kuivatuksen jälkeen kovemmaksi.



Kuva 13. Tehdas B, alkuvaihe, vesi/suolasuhde 1,62.



Kuva 14. Tehdas B, kiteytyksen keskivaihe, vesi/suolasuhde 1,02.



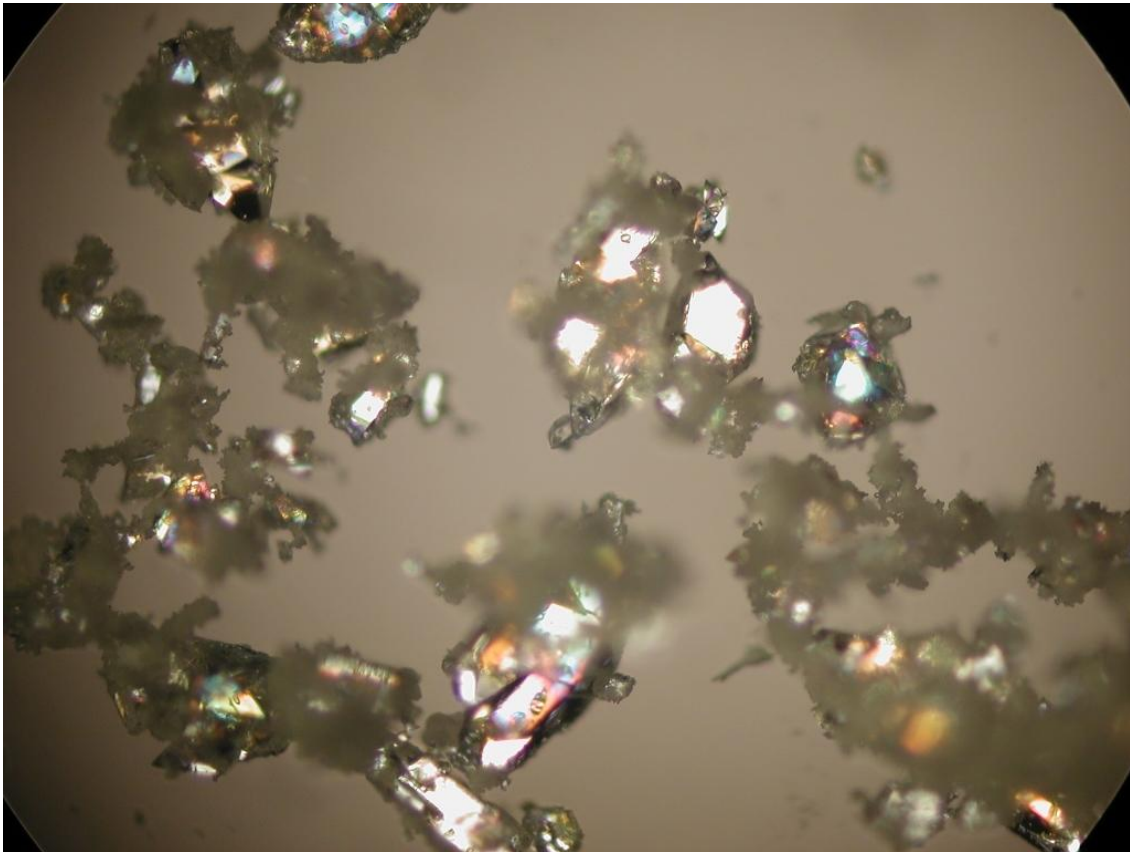
Kuva 15. Tehdas B, loppuvaihe, vesi/suolasuhde 0,8. Ei polarisoivaa faasia.

Tehdas C

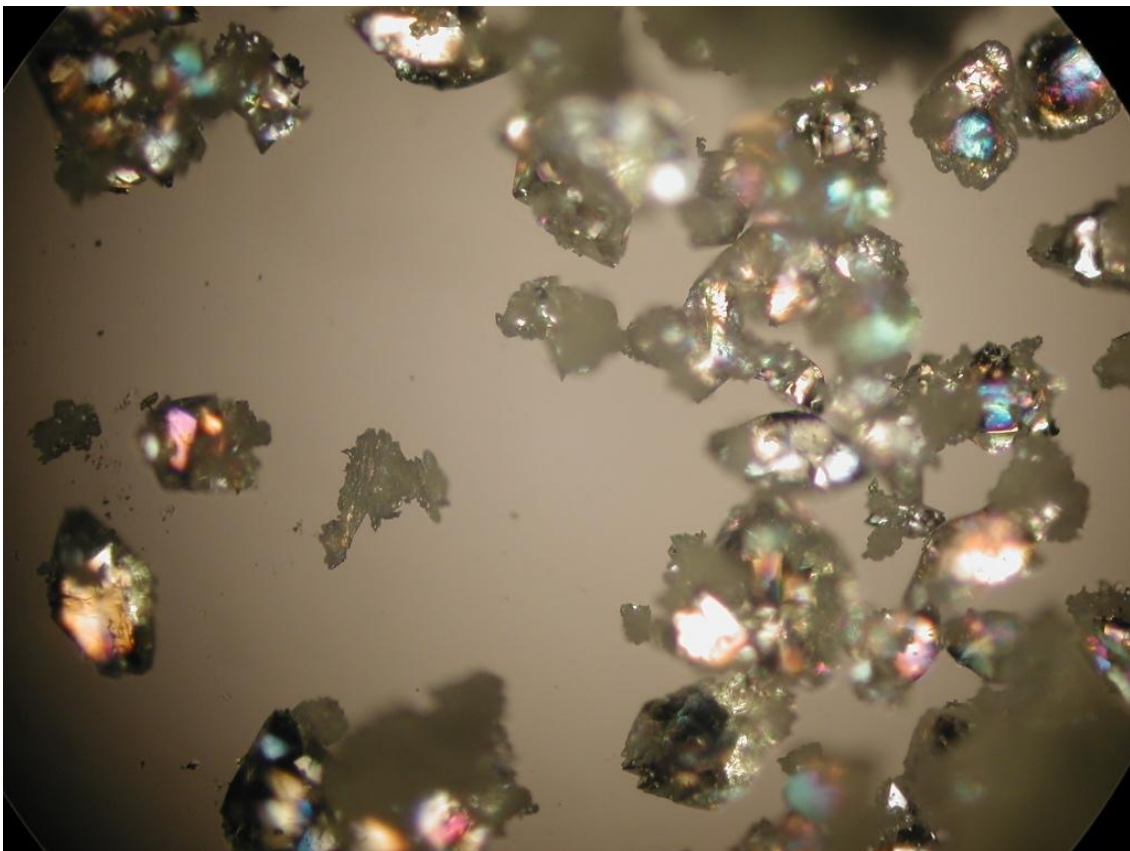
Tehtaan C tuhkalla tehtyjen kokeiden kidemassoista on valokuvia kuvissa 16 - 18.

Koska tehtaan C tuhkalla käytettiin hapanta suolaa karbonaatinpoistossa, ja kiinteä natriumsulfaatti saostui jo siinä vaiheessa, liuos oli tavallaan osittain kiteytetty jo ennen haihdutuksen aloittamista. Tämä selittää sen, että jo aikaisessa kiteytyksen vaiheessa esiintyy ei polarisoivaa faasia, todennäköisesti glaseriittia, kuten käy ilmi kuvasta 18 (sama kohta kuin kuvassa 17 polarisoidussa valossa). Tehtaan tuhkassa oli enemmän kaliumia kuin tehtaassa A mutta vähemmän kuin tehtaassa B.

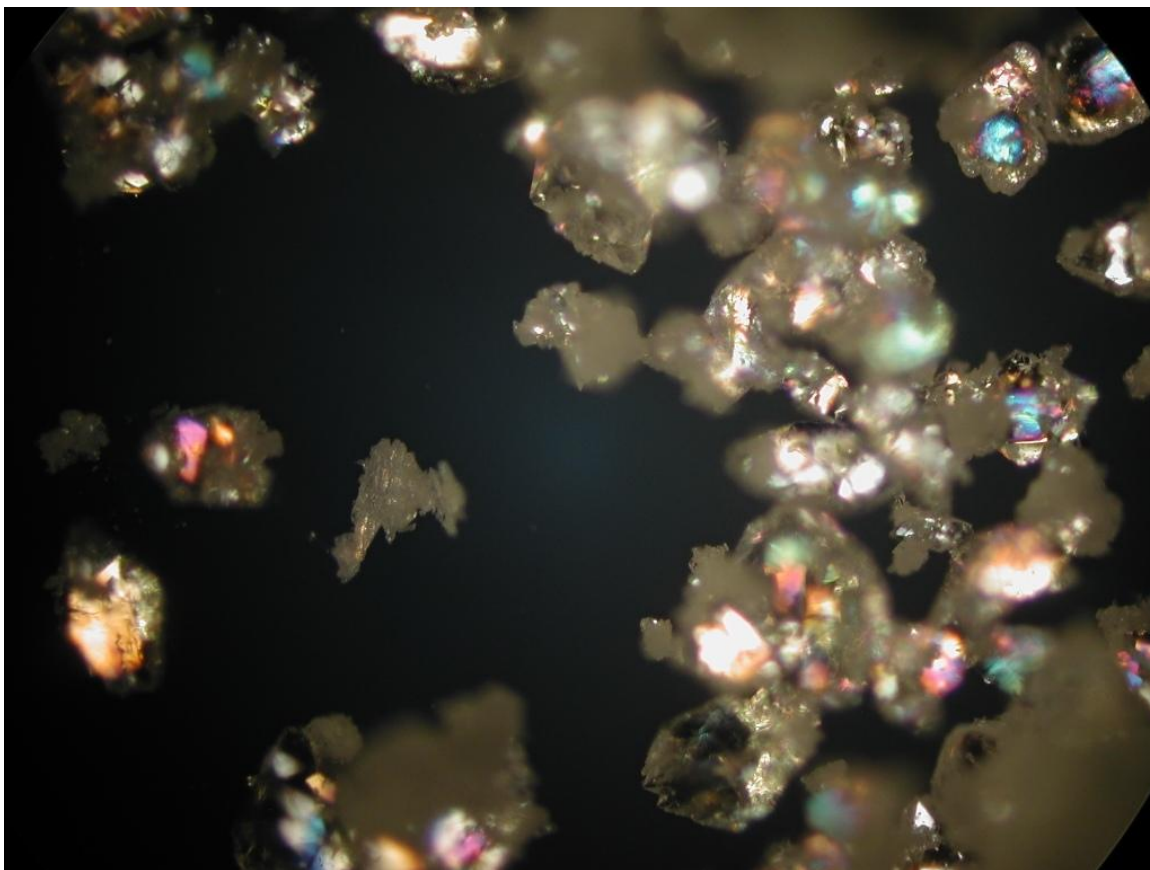
Myös tehtaan C kohdalla saatiin melko hyvältä vaikuttava tuote, myös kun kiteytys vietiin hyvin pitkälle, ja epäpuhtauksien pitoisuudet kasvoivat emäliuoksessa.



Kuva 16. Tehdas C, kiteytyksen alkuvaihe vesi/suola 1,70 100x.



Kuva 17. Tehdas C, loppuvaihe, vesi/suolasuhde 0,30.



Kuva 18. Tehdas C, polarisoitu valo.

11 JOHTOPÄÄTÖKSET

Kokeet antoivat aikaisempaa paremman käsityksen siitä, miten ehdotettu prosessi toimisi tehdasmittakaavassa. Analyysitulokset antoivat käsityksen reunaehdoista, joiden puitteissa olisi toimittava. Yleisesti ottaen prosessi vaikuttaa toimivalta.

Kokeet osoittivat että on syytä panostaa enemmän selkeytykseen ja vähemmän kirkastussuodatukseseen kuin mitä aikaisemmin oletettiin. Kuitenkin suodatus voi olla tarpeellinen, sillä muodostuvat flokit ovat kevyitä ja liikkuvat herkästi konvektiovirtojen mukana, ja saattavat siten kulkeutua selkeyttimen läpi.

Kiteytyskokeet osoittivat että epäpuhtauksien pitoisuudet nousevat jyrkästi yleensä vesi/suolasuhteen noin 0,5 jälkeen. Tämä näkyi sekä klooripitoisuudessa että radioaktiivisuudessa, ja johtuu ilmeisesti siitä, että kidemassaan jäävä poistamaton neste sisältää runsaasti konsentroituja aineita, ja yhä suurempi osuus jäljellä olevasta nesteestä jää tuotteeseen. Sama pätee myös kaliumepäpuhtauksille, jos suodintuhkan pitoisuus on suomalaista keskiarvoa. Tuhkan kaliumpitoisuus vaikuttaa kuitenkin hyvin voimakkaasti asiaan. Alhaisella lähtöpitoisuudella voidaan tuottaa kaliumvapaata ykköslaatua alle 0,5

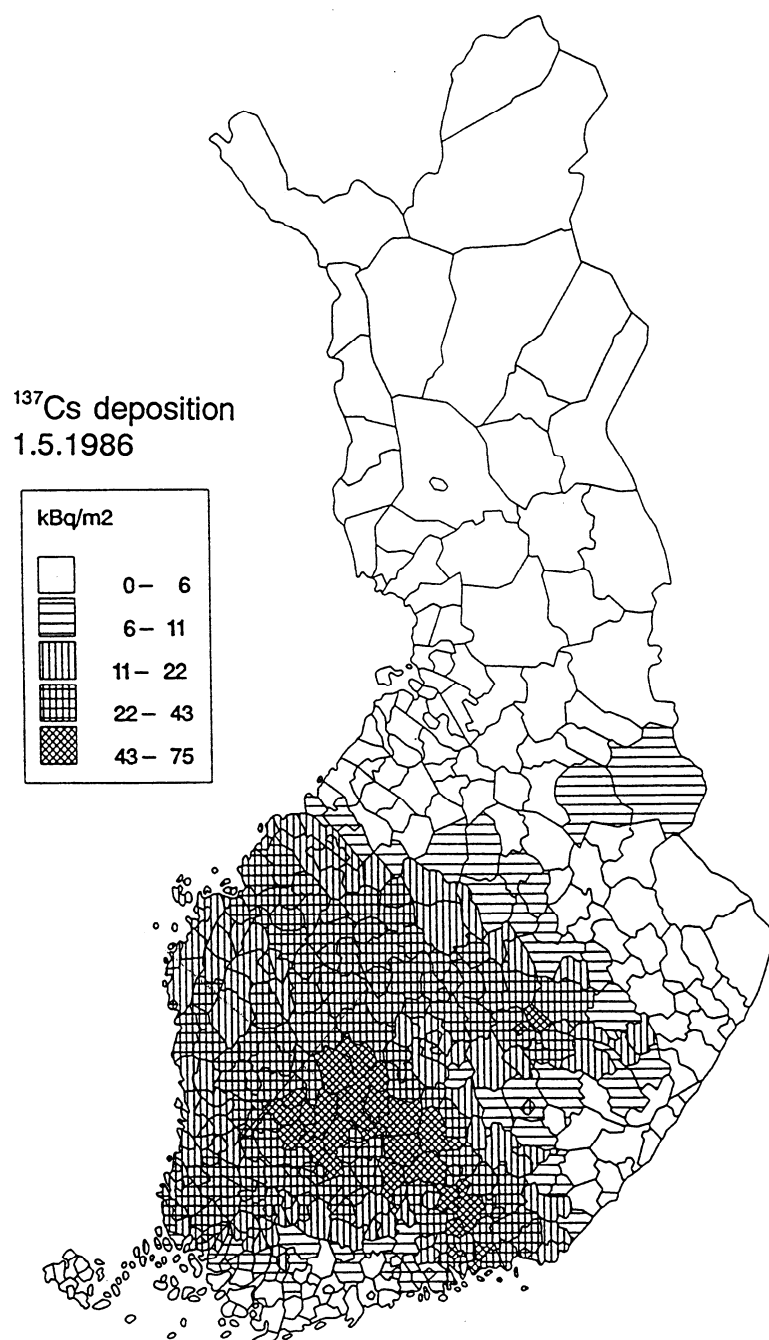
vesi/suolasuhteessa, kun taas korkealla lähtötasolla alkaa jäädä kaliumia tuotteeseen jo ennen 1,0. On kuitenkin huomioitava että kun poistoprosessi käynnistetään tehtaalla, kalium- ja klooritasot kemikaalikierrrossa laskevat, minkä vuoksi myös korkealla tasolla olevasta tehtaasta vähitellen voidaan saada puhdasta tuotetta. Siksi ei voida kaliumin lähtötason perusteella jakaa tehtaita sopiviksi ja sopimattomiksi natriumsulfaatin tuottamiseen.

Kiteytys voidaan toteuttaa yhdellä kiteyttimellä kahdessa vaiheessa, jolloin ensimmäisen vaiheen, eli ykköslaadun tuottamisen jälkeen, viedään emäliuos varastosäiliöön, mistä se otetaan toiselle vaiheelle kakkoslaadun tuottamiseen. Tällä tavalla voidaan pienentää investointia merkittävästi.

Todettiin että voidaan päästä varsin korkeaan saantoon ilman että epäpuhtaudet alkavat kasvaa liian suuriin pitoisuuksiin.

Kiteytyksellä saadaan aikaan tuote, jonka karkeus lienee riittävä. Kalium aiheuttaa sen, että kidekoko pienenee.

LIITE 1. Tsernobylin laskeumakartta



LIITE 2. Selkeyyslaitteisto.



LIITE 3. Kiteytin.



Kiteytyslaitteisto. Keskellä kiteytin, vasemmalla lämpöputkistossa kiertävän veden lämmitys, oikealla tyhjiöjärjestelmä.

LIITE 4. Lämpöputkien likaantuminen.





LIITE IV

Muiden työryhmien kuulumiset sekä SKYREC

Markus Nieminen, Pöyry

OTR kuulumiset

YTR kokous 25.9.2009

Yhdistyksen tulevia tapahtumia

- Soodakattilapäivä 29.10.2009 Sokos Hotel Flamingo
 - Ohjelma ja kutsut lähetetty
 - Ilmoittautuneita: 55 henkilöä (24.9.2009)
 - Juhlavuoden reppuja osallistujille
- Konemestaripäivät 2010
 - Varkaus 11.2.2010
 - Aikaisemmin järjestetty aina tammikuussa

LTR kuulumiset

YTR kokous 25.9.2009

Minuuttisondi-projekti (1/2)

10 %



20%



30%



33%



38%



43%



Minuuttisondiprojekti (2/2)

- Minuuttisondi

- Tavoitteena menetelmä jolla carry-over (arvio) saataisiin nopeasti selville, ei tarvittaisi ilmajäähdysteistä sondia
- Projekti on valmis, suomenkielinen yhteenvetoraportti, kuvasarja ja laskenta-excel julkaistaan kotisivuilla
- Koulutusluento Konemestaripäivillä 2010
- Vertaamalla kattilassa ollutta minuuttisondia kuvasarjaan, voi arvioida peittävyysasteen ja syöttämällä mittausajan (10 – 30 s) laskupohjaan -> carryover määrä g/Nm^3 dfg
- Vain hetkellinen arvo (10 – 30s)
- Olosuhteet vaihtelevat kattilan eri puolilla, sondi syvyys kattilassa 1m
- Perustuu silmämääräiseen arvioon

Emävesi-projekti (1/8)

Kymi 1,5 h



Rauma 45 min



Työvaiheet

1. Koemateriaalin hankinta, 2 tehdasta (Rauma/Kymi) **Valmis**
 - havutehdas ja havu + koivutehdas
 - viher- ja valkolipeä, NaOH + mahd. muita tarvikkeita
 - mäntyöljyä
2. Ligniinilautan rakenteen tutkiminen **Valmis**
 - mikroskooppivalokuvasarja
 - pyritään verifioimaan/kumoamaan oletettu rakenne
 - määritetään komponenttien osuudet (ligniini, mö, vesi)
3. Erottumisen aikariippuvuus **Valmis**
 - selvitetään erottumisnopeus (putkimenetelmä)
 - tehtävä tehtaalla. Emävesi muuttuu vanhetessaan
 - voidaan tehdä laite, esim. 2 m läpinäkyvä PC tai PVC-putki

Sirra



4. Kalsiumsakan erottaminen (labrassa) **Menossa**
 - selvitetään miten hyvin saadaan Ca erotetuksi
 - kokeillaan apuaineita (viherlipeä, Na_2CO_3 (?))
 - vaihdellaan aika ja annosteluja
 - analyysit (KCL)
5. Öljy + ligniinikerroksen käsittely **Menossa**
 - 5.1 Ligniinin liuottaminen lipeällä
 - valkolipeä ja NaOH
 - selvitetään vaadittavia olosuhteita (aika, lämpötila, annostelut)
 - 5.2 Lämpö (ja paine)-käsittely
 - saadaanko yhtenäinen öljykerros syntymään?
 - autoklavointi (T -> P)
 - vaihdellaan lämpötila ja aika (max 180 °C ?)
 - auttaako mö-lisäys?

LTR lisäys: Komponenttianalyysit lämpökäsitellystä MÖ:stä laadun huononemisen selvittämiseksi

Sirra



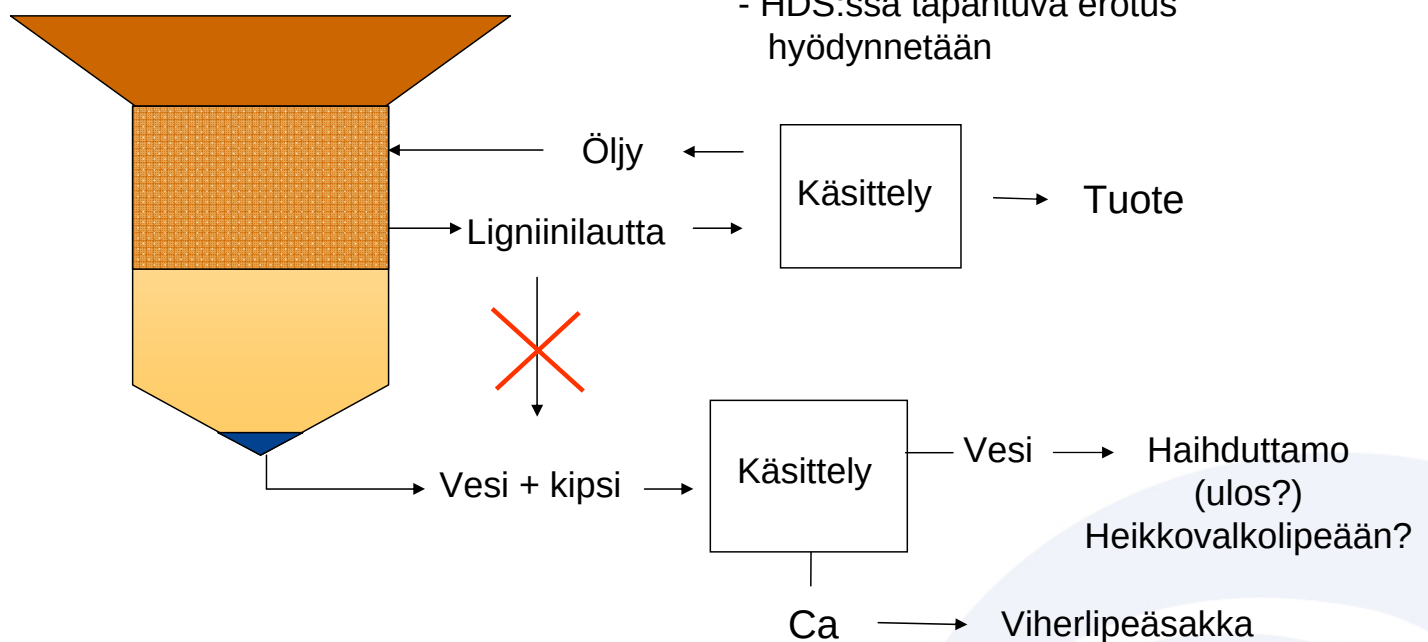
Emävesiprojekti (4/8)

- Aikariippuvuuden mittaukset (2m korkea selkeytin) suoritettu Raumalla (HDS) ja Kymillä (HDS). Selkeyttimestä otettiin näytteitä eri korkeuksilta.
- Ligniinilautan rakennetta on tutkittu mikroskoopilla ja havaittiin ligniinipölyä öljypallukoiden pinnalla, estää pallukoita valumasta yhteen ja pienentää saantoa.
- Kalsiumsakan erottamista mittaputkesta otetuista näyteistä kokeiltiin viherlipeällä. Kirkaalle emävesiseokselle sopiva määrä viherlipeää olisi 50 l/m³ ja emävesikipsiseokselle 83 l/m³. Aikaa saostuminen vaatii 1-2 tuntia.
- Ligniinipölyn erottamiseksi öljypallukoiden pinnalta on kokeiltu kahta vaihtoehtoista käsittelyä: ligniini liuotetaan tai pallorakenne rikotaan.
 1. Ligniini liukeni onnistuneesti valkolipeään ja syntyi mustalipeää. Mäntyöljy muuttui takaisin suovaksi ja muodostui yhtenäinen suopakerros.
 2. Ligniinilauttaa käsiteltiin autoklaavissa 180 °C, 3,5 h ja 10 bar. Muodostui yhtenäinen öljykerros ja puuomainen "öljyhiekka", joka koostui ligniinistä, kipsistä ja öljystä.
- Analyysien tuloksia odotetaan VTT:ltä
- Taloudellisia laskelmia seuraavaan kokoukseen



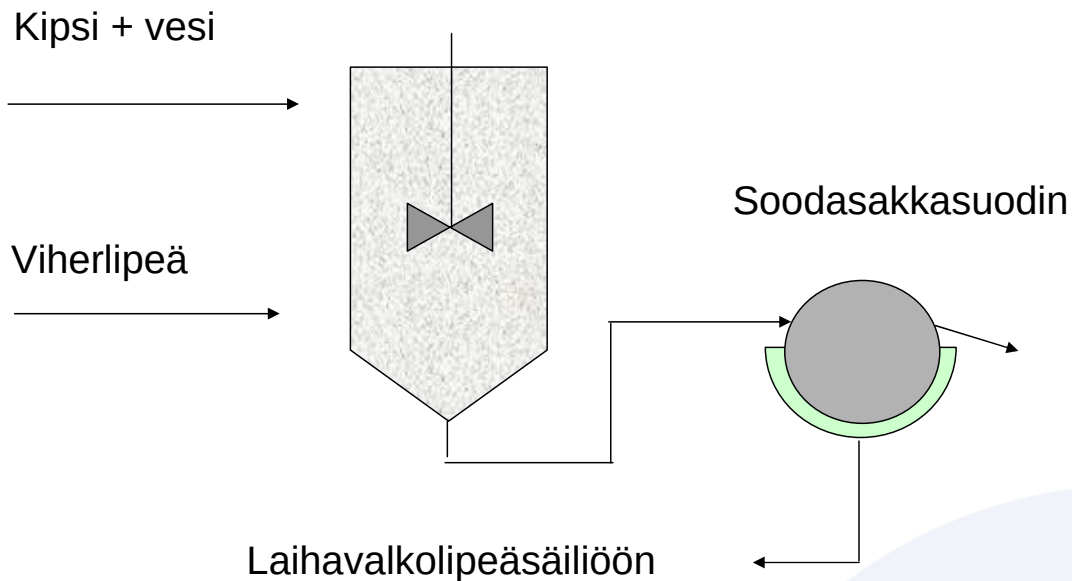
Emävesi-projekti (5/8)

Emäveden jatkokäsittely: Muutokset prosessissa



Emävesi-projekti (6/8)

Kipsi + vesiseoksen käsittely



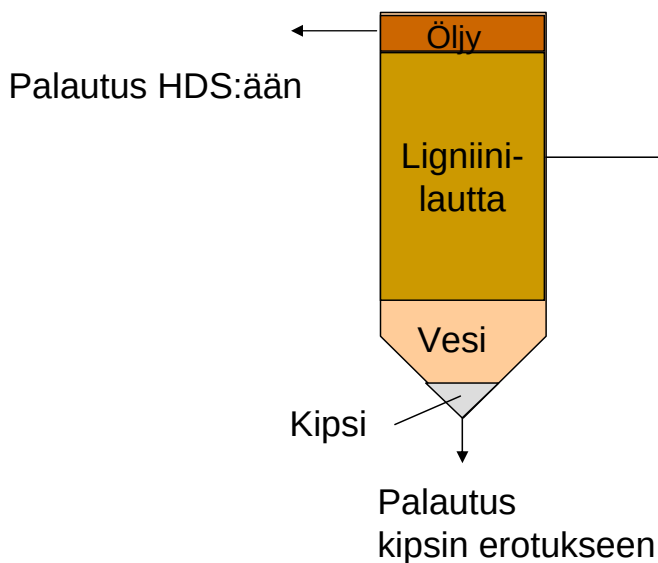
Haittoja valkoliipeän tuotannossa?
Haihdutussäästö!

Sirra



Emävesi-projekti (7/8)

Ligniinilautan käsittely



Edullista antaa sen seistä
rauhallisissa oloissa

Pelkkä seisottaminen
saa merkittävän osan
öljystä erottumaan
(vaihtelee)

Käsittelyyn

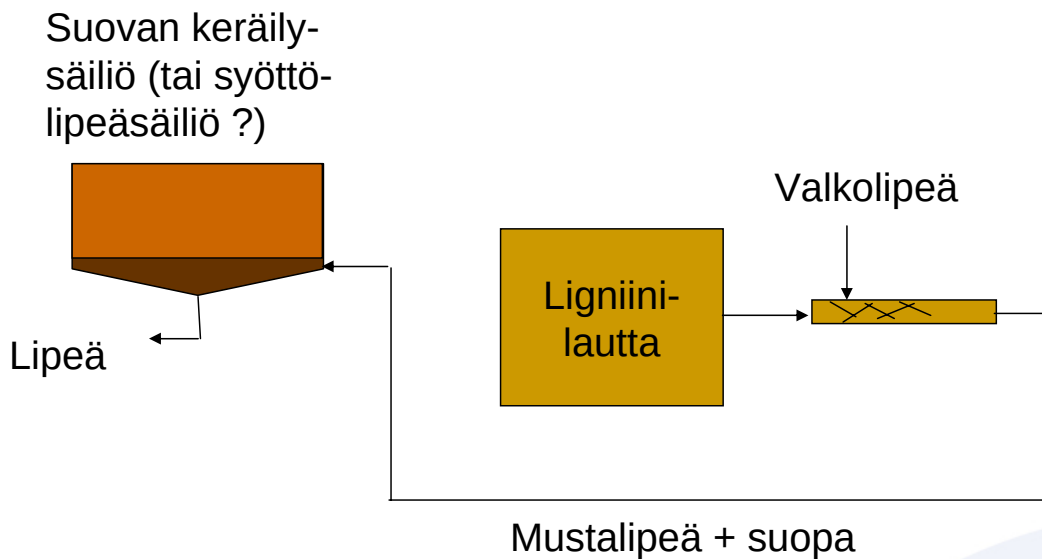
Vaihtoehtoja:
1. Lipeäliuotus
2. Painekeumennus

Osa vedestä ja kipsistä
erottuu tässä

Sirra



Ligniinilautan käsittely: Ligniinin liuottaminen valkolipeällä



Öljy palautuu suopamuotoon ja ligniini liukenee muodostaen uudestaan mustalipeää. Liuennut ligniini menee haihduttamolle.

Sirra



LTR Projektiehdotuksia

- LTY diplomityö: Sellutehtaan lipeäsäiliöiden optimaalinen koko – toiminnan simulointi
- LTY diplomityö: Höyrytasojen optimaaliset paineet
 - Sellutehtaan painetason valinnat perustuvat melko vanhoihin valintoihin. Matalapainehöyryn paineen ja välipainehöyryn paineen arvot vaikuttavat sellutehtaan sähköntuotantoon. Matalampi paine merkitsee enemmän sähköä. Toisaalta matalampi paine merkitsee isompia höyrylinjoja ja vastaavasti isompia investointikustannuksia. Samoin esimerkiksi sellun kuivauksen investointi (kapasiteetti) riippuu valitusta vastapaineesta.
 - Miten hyvin tuloksia voidaan hyödyntää kaikilla tehtailla vai onko projektista hyötyä vain tehtaalle joka osallistuu projektiin.
 - Esa Vakkilainen lähettää tarkemman tarjouksen projektista
- Vierasaineet kemikaalikierrossa
 - Ongelmia on syntynyt kun biolietettä, jossa paperitehtaan jätevesiä, on sekoitettu mustalipeään ja ajettu haihduttamolle. Epäpuhtaudet (alumiini, pii ja natrium) ovat reagoineet keskenään tukkien haihduttamon yksiköitä.
 - Alumiinin poisto biolietteestä mahdollista?
 - Kuinka paljon biolietettä voidaan turvallisesti sekoittaa mustalipeään ilman ongelmia?



ATR kuulumiset

YTR kokous 25.9.2009

ATR projektit

Käytönaikaiset määräaikaistestaukset tehtailla

- **Tavoite, toteutus ja aikataulu:** Pidentyneet keskeytymättömät ajoajat - projektia jatketaan vuonna 2008 selvittämällä käytönaikaiset määräaikaistestaukset tehtailla. Projektin rajausta muutettiin koskemaan seisokin vaativia määräaikaistestauksia soodakattilalla.

Turva-automaatiosuosituksen päivitys

- **Tavoite, toteutus ja aikataulu:** "Riskien luokittelun kalibrointi eheystasojen määrittämiseksi" – työn päätteeksi päivitetään turva-automaatiosuositus. Työ aloitettiin keväällä 2007 ja on valmis vuoden 2009 loppuun mennessä.

Kattilarakennuksen sähkötekniset turvajärjestelmät

- **Tavoite, toteutus ja aikataulu:** Projektin tavoitteena on selvittää tämän hetkinen standardi- ja säädöstilanne sekä vakuutusyhtiöiden asettamat ohjeistukset/vaatimukset seuraavilta osa-alueilta:

KTR / SKYREC kuulumiset

YTR kokous 25.9.2009

KTR / SKYREC (1/6)

WP1:Uudet soodakattilakonseptit sähköntuotannossa

- *S1: Soodakattilan polttoainevalikoiman laajentaminen*
 - **Tavoite, toteutus ja aikataulu:** Työssä selvitetään eri biopolttoaineiden sekoittamisen vaikutusta mustalipeän palamiseen. Työssä vahvan mustalipeän joukkoon sekoitetaan (10 % ja 20 %) eri biopolttoaineita (kuorta, haketta, turvetta ja biolietettä) ja tutkitaan seoksien palamista (1100 °C, O₂ = 3%) Åbo Akademin pisarauunissa.
 - Työ toteutetaan vuonna 2009.
 - **Projektin tilanne:** Työ on valmistunut ja hyväksytty SKYREC-projektin johtoryhmässä. Projektin loppuraportti sekä videot palamiskokeista on julkaistu yhdistyksen kotisivuilla SKYREC-raporteissa.
- *S3: Soodakattila läpivirtauskattilana – konseptitarkastelut*
 - **Tavoite, toteutus ja aikataulu:** Työssä tehdään esiselvitys mahdollisuuksista toteuttaa soodakattila läpivirtauskattilana ja samalla nostaa merkittävästi sähköntuotannon hyötysuhdetta.
 - Työ tilattu Lappeenrannan Teknilliseltä yliopistolta, työn vastuullisena johtajana toimii Esa Vakkilainen. Työn on tarkoitus valmistua tammikuun 2010 loppuun mennessä.

WP2: Tulistetun höyryn lämpötilan kohottaminen

T3: Korroosiokemia korkeilla höyrynarvoilla

- **Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla höyryarvoilla pelkistävässä olosuhteissa - laboratoriomittaukset**

- **Tavoite, toteutus ja aikataulu:** Työssä tutkitaan pelkistävien olosuhteiden vaikutusta tulistikorroosioon samantyyppisillä suoloilla ja teräksillä kuin SoTu II –projektissa on aiemmin tehty.
- Kokeet suoritetaan laboratorioskokeina Åbo Akademiassa. Työn on tarkoitus valmistua vuoden 2009 loppuun mennessä.
- **Projektin tilanne:** Laboratorioskokeet ovat aikataulussa.

- **Tulistinputkimateriaalien korroosiotutkimus soodakattilalla**

- **Tavoite, toteutus ja aikataulu:** Tulistinmateriaalien kenttätutkimus on tilattu VTT:ltä. Kokeet on tarkoitus tehdä syksyn 2009 aikana. Työn tekee Markku Orjala.
- **Projektin tilanne:** Valmistelut on aloitettu mutta projektin tilanne on epäselvä. Sihteeri on informoinut Orjalaa käytettävistä materiaaleista ja pyytänyt Orjalaa hankkimaan ne suoraan Sandvikilta ja Sumitomolta. Vesijäähdytteisen sondin turvajärjestelmästä kaivataan Orjalalta lisätietoja.

WP3: Soodakattilan höyrynpaineen nostaminen

- *TP3: Tulipesämateriaalit korkeapaineisessa soodakattilassa*

- **Tavoite, toteutus ja aikataulu:** Tutkimuksessa pyritään määrittämään eri materiaalien korroosionopeus yhdessä ennalta valitussa lämpötilassa. Kokeet tehdään Joutsenon soodakattilan tulipesässä ja pyritään toteuttamaan niin, että kaikkien materiaalien pintalämpötilan keskiarvo on tavoitelämpötila $\pm 10^\circ \text{C}$. Sopimus kattaa neljä materiaalikoetta ja vain onnistuneista kokeista on luvattu laskuttaa.
- Kokeet suoritetaan kesään 2010 mennessä.
- **Projektin tilanne:** Ensimmäiset materiaalikoetteet Joutsenon tehtaalla on tehty kahdesti, mutta ne ovat epäonnistuneet. Toinen koe keskeytyi 750 h jälkeen ilmapuhaltimen lakattua toimimasta sähkönsyötön katketessa. Sähkökatko tapahtui, koska pistorasian vikavirtasuojia oli lauennut laitteessa tapahtuneen vuotovirran takia.
- Uutta koetta varten vikavirtasuojia ohitetaan ja tehdään puhaltimen pysähtymisestä hälytys valvomoon. Lisäksi mietitään varajäähdytysjärjestelmän rakentamista laitteeseen. Uusi koe aloitetaan mahdollisimman pian.
- Kestoisuustyöryhmän puheenjohtaja on keskustellut Karjusen kanssa epäonnistuneiden kokeiden laskutuksesta. Mahdollisesti ainakin sondin kokoamisen kustannuksia maksettaisiin. VTT:n kanssa on neuvoteltava uusien koepalojen valmistuksen kustannuksista, sopimus VTT:n kanssa kattaa neljän kokeen koepalojen valmistuksen ja analysoinnin.

WP3: Soodakattilan höyrynpaineen nostaminen

- *TP2: Tulipesän lämpökuorman vaikutus kattilan mitoitukseen*
 - **Tavoite, toteutus ja aikataulu:** ”Soodakattilan keon lämmönsiirto-ominaisuudet – jäähtymisnopeuden simulointi” –niminen työ on tilattu Esa Vakkilaiselta. Työn on tarkoitus valmistua elokuun loppuun mennessä.
 - **Projektin tilanne:** Projektista on valmistunut Tanja Pentinsaaren (LTY) diplomityö ”Muutosilmiöt soodakattilakeossa”. Työ julkaistaan yhdistyksen raporttina.

WP4: Kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen

- *V1: Olemassa olevan tiedon analysointi ja hyödyntäminen*
- **Veden laadun ja kattilakemikaalien vaikutus soodakattiloiden lisäveden, höyryn sekä lauhteen laatuun**
 - **Tavoite, toteutus ja aikataulu:** Työssä tehdään TOC-taseen mittaus Laminating Papersin tehtaalla Kotkassa. Työn tekee Teollisuuden Vesi Oy kevään 2009 aikana.
 - **Projektin tilanne:** Projektin loppuraportti on julkaistu yhdistyksen kotisivuilla SKYREC-raporteissa.
- **TOC-poistomenetelmät ja niiden soveltuvuus soodakattiloiden lisäveden valmistukseen**
 - **Tavoite, toteutus ja aikataulu:** Teollisuuden Vesi Oy:ltä on tilattu työ ”TOC-poistomenetelmät ja niiden soveltuvuus soodakattiloiden lisäveden valmistukseen”, joka on käynnistynyt syyskuun alussa. Työssä tehdään kirjallisuusselvitys TOC:n poistoon tarkoitetuista kaupallisista menetelmistä sekä tutkitaan ioninvaihtoa ja orgaanista kuormitusta. Työn on tarkoitus valmistua marraskuun loppuun mennessä 2009.
 - **Projektin tilanne:** Työ on aloitettu ja etenee aikataulussa.

WP4: Kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen

- **Soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen vähentäminen**

- **Tavoite, toteutus ja aikataulu:** Tutkimuksessa selvitetään kolmen samaa pintavettä raakavetenään käyttävän laitoksen prosessin, kemikalioiden ja aktiivihiihikäsittelyn vaikutusta kemiallisesti puhdistetun veden laatuun, TOC:n vähenemiseen ja käyttökelpoisuuteen lisäveden ja myös paperin valmistusprosessiin. Työ on tilattu diplomityönä Oulun yliopistolta ja sen on tarkoitus valmistua toukokuun loppuun mennessä 2010.
- **Projektin tilanne:** Diplomityöntekijä Tero Luukkonen on aloittanut työn asemapaikkanaan Stora Enso Oulun tehdas.

- **V4: Kalvon muodostuminen autoklaavikokeissa**

- **Tavoite, toteutus ja aikataulu:** Projektissa selvitetään in-situ ja ex-situ mittauksin vedenlaadun vaikutusta hiili-/niukkaseosteisen teräksen pinnalle muodostuvan magnetiittipassiivikerroksen muodostumiseen ja sen suojauskykyyn/pysyvyyteen. Tutkimuksessa saadaan tietoa myös amiinien sekä luonnon orgaanisen aineksen termisen hajoamisen nopeudesta. Työ on tilattu VTT:ltä ja sen on tarkoitus valmistua huhtikuun loppuun mennessä 2010.
- **Projektin tilanne:** VTT on aloittanut projektin valmistelut ja on ehdottanut seuraavia amiineja tutkittavaksi:
 - sykloheksyyliamiini
 - 2-amino-2-metyyli-1-propanoli
 - morfoliini