

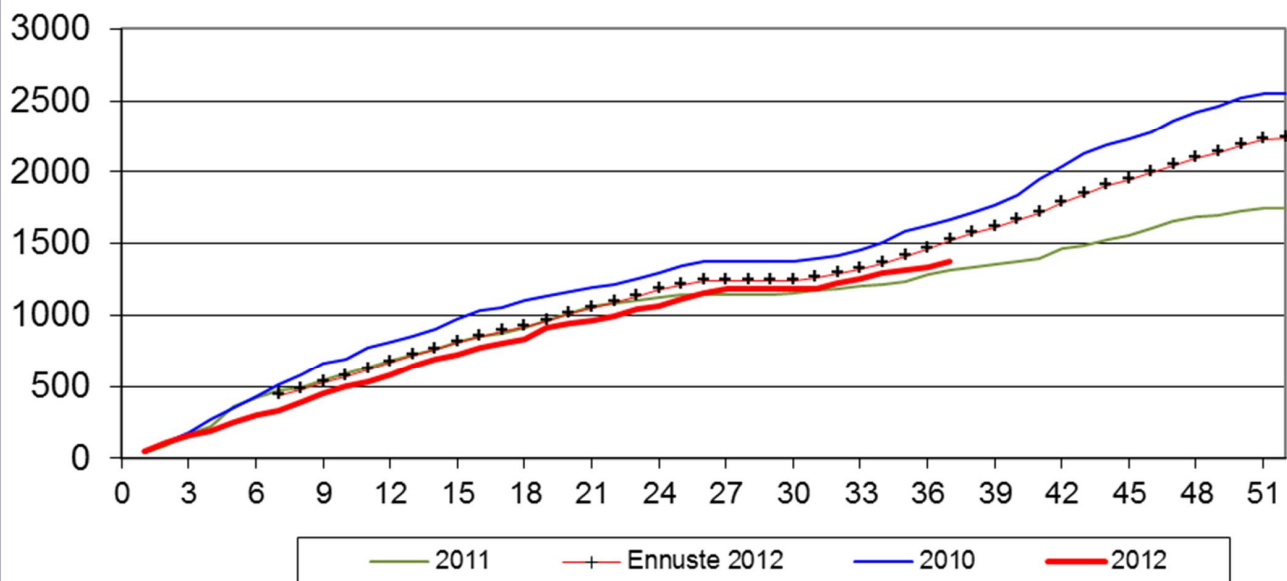
LIITE 2

Tuntiseuranta ja kassavirta

Talous

1

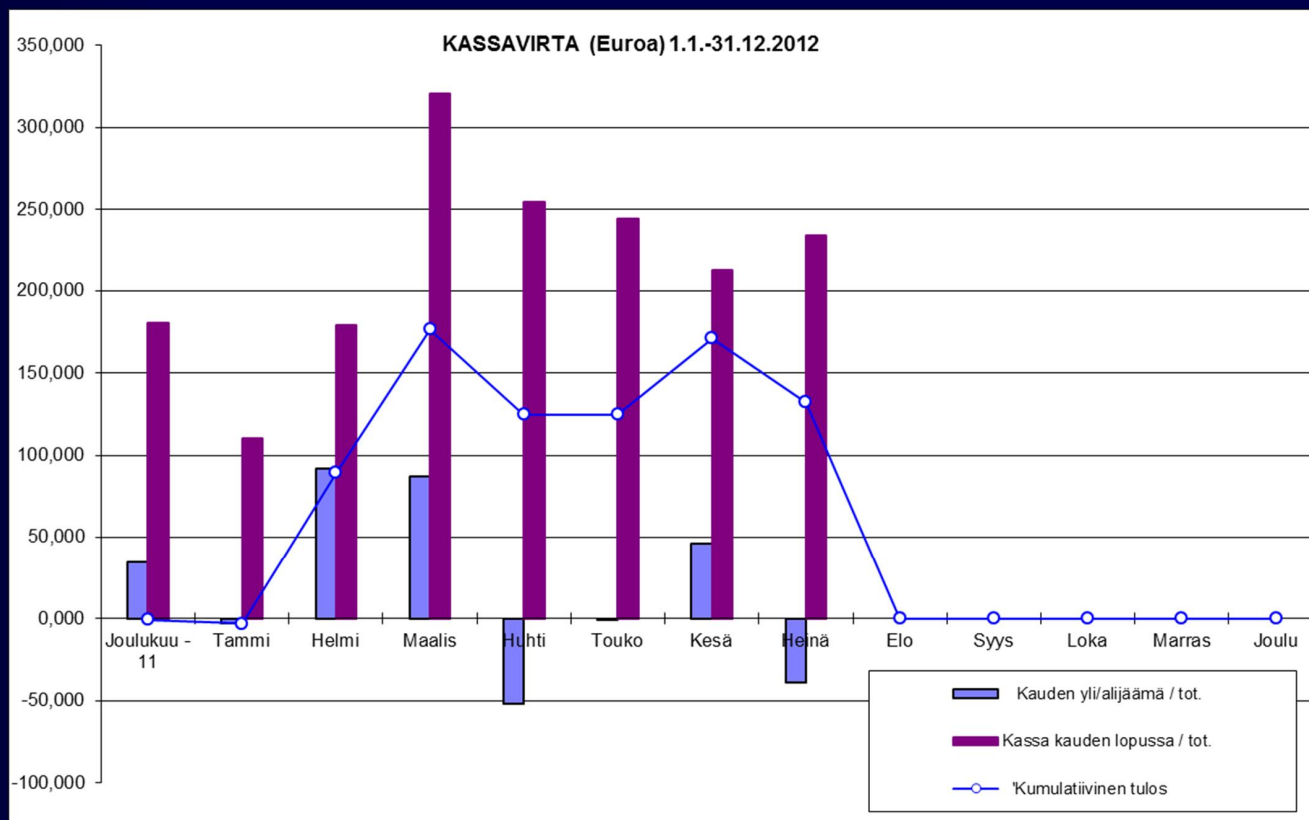
Kumulatiivinen tuntikertymä 2012



2

Saamiset 30.8

- Ei saatavia





SKYREC



SKYREC Budget 19.9.2012

- Projects paid: 787 588,37 €
- Projects to be invoiced: 14 900,00 €
- Sum (projects ordered): 802 458,37 €

- Funding from TEKES (350 000 €) is OK
- Project budget total: 805 000 €
- 805 000 € - 802 458 € = 2 541 € left

Projects to be invoiced

Company, Project name	will be invoiced
ÅA: Probe Study of Corrosion in the Economizers of a Kraft Recovery Boiler	14 900 €
Budget left	17 412 €
Sum	2 541 €

Things to be done

- Final report still to come:
 - furnace material tests, VTT
- Monitoring last project:
 - Probe Study of Corrosion in the Economizers of a Kraft Recovery Boiler, ÅA
- Updating final report



Probe Study of Corrosion in the Economizers, ÅA

- Two probes in Rauma mill
 - Around 700 hours for the first probe before shutdown 5th October Probes temperature is 90 C.
 - Second probe will there during shutdown and pulled out one week after shutdown
- Before start-up chemical purification of the boiler tubes -> oil burning for 2-3 days -> Acid dew point measurement during that time



Opinnäytetyöpalkinto

Työryhmien toiminta

Valmistuneet projektit

11

Työryhmien toiminta

- Valmistuneet projektit

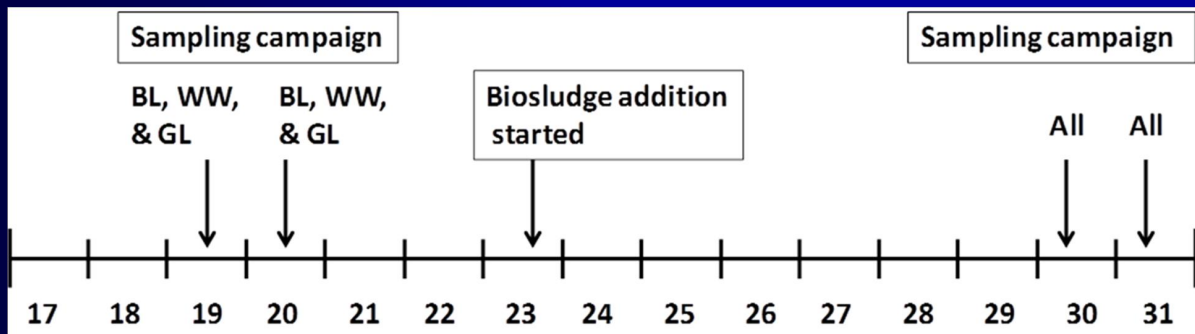
12



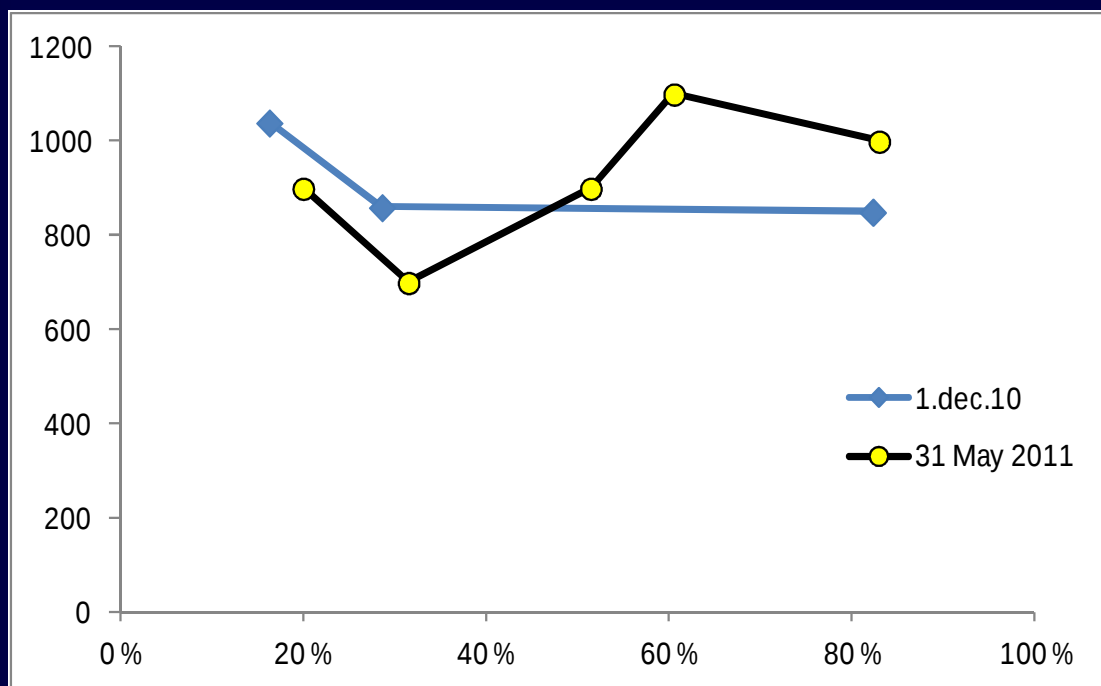
YTR: Lipeäkierron ammoniakkitase ja biolietteen vaikutukset NO_x-päästöihin,

ÅÅ

1. One mill balance – pulp mill and chemical recovery cycle (mill with a WL oxidation system & biosludge addition) (~50 solid and liquid samples);
2. Laboratory tests for stripping of NH₃ from white liquor at 3 temperatures;



13



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

14

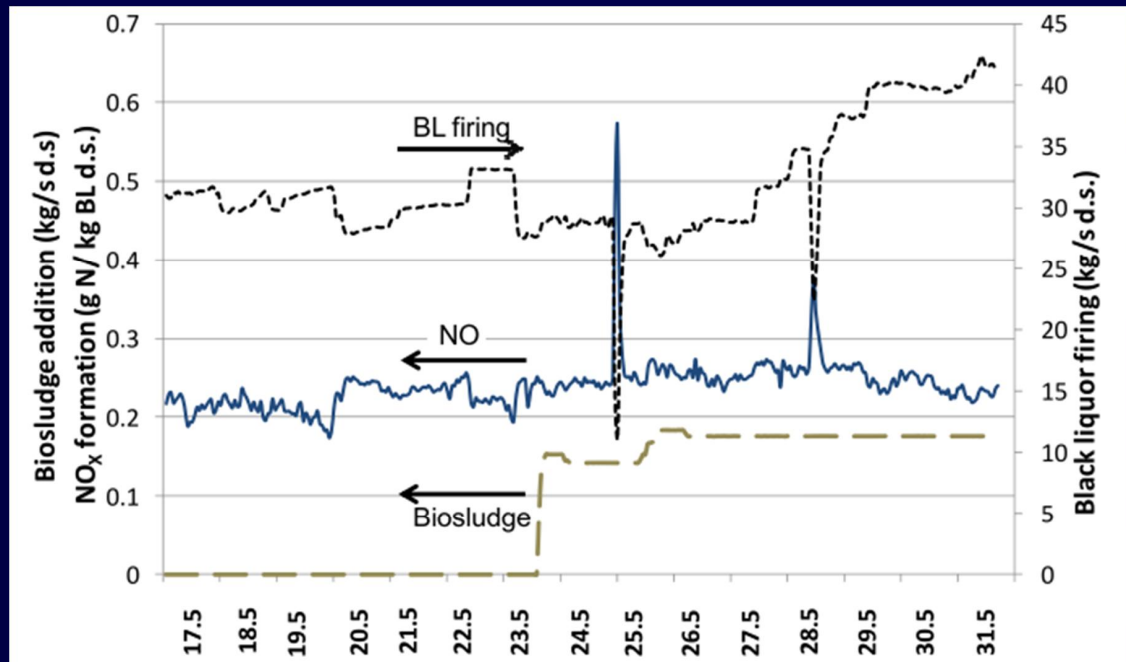


Figure 12. NO_x formation as gN/s; biosludge addition rate (kg d.s./s) and black liquor firing rate (kg d.s./s) during the days 17-31 of May 2011.

15

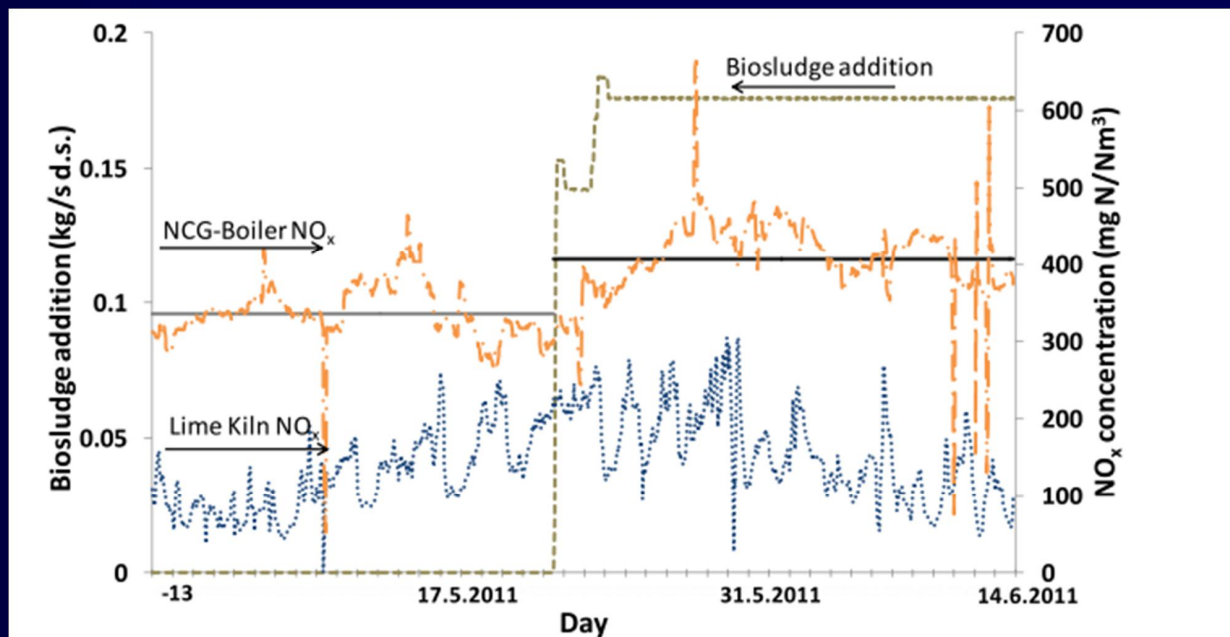


Figure 16. NO_x from the NCG boiler (orange line); lime kiln (blue line) and the biosludge flow rate (brown line).

16

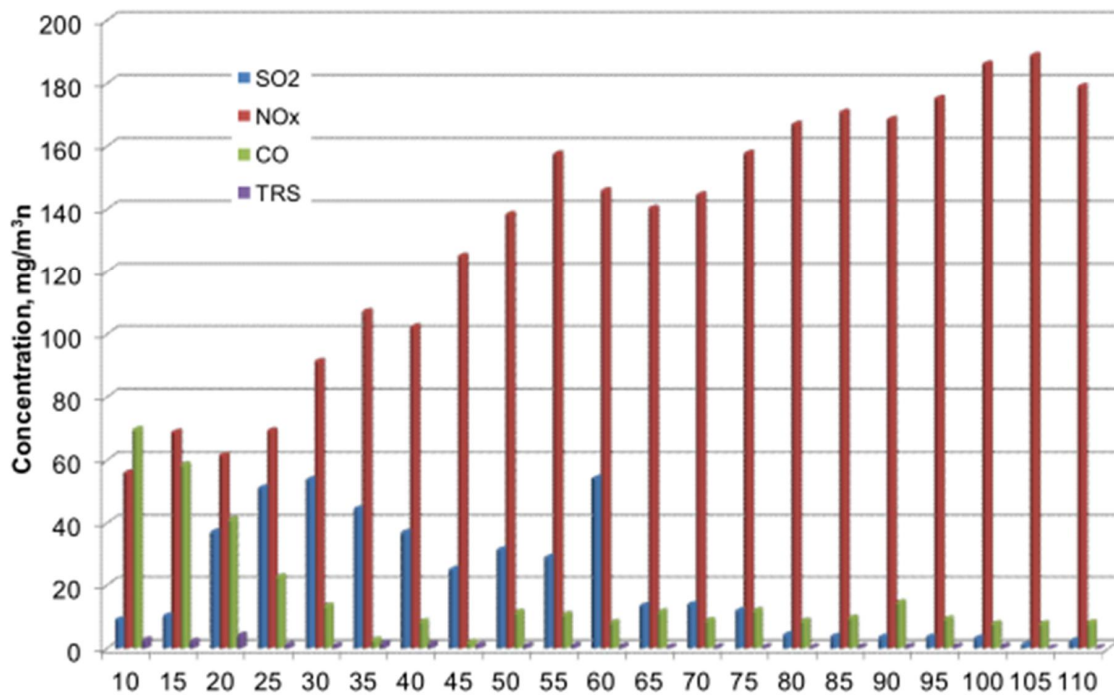


Figure 32. Emission data as class averages (mg/m³n) organized by recovery boiler flue gas load.

17

SKYREC: Aktiivihiililaatujen vertailu ja aktiivihiilen toimintamekanismin selvittäminen ionivaihdetuissa vesissä, JPanalysis/OY

- Eri kaupallisten aktiivihiilien välillä ei juurikaan saatu eroja TOC-, johtokyky- ja LC-OCD-analyyseillä.
 - voidaan käyttää puolet halvempaa happopesemätöntä aktiivihiiltä happopestyn aktiivihiilen sijaan
 - Tehtyjen hapetuskokeiden tulosten perusteella otsonilla, vetyperoksidilla tai otsonilla ja vetyperoksidilla yhdessä aktiivihiilisuodatuksen kanssa ei saatu tehostettua orgaanisen aineksen poistoa TSP-vedestä verrattuna pelkkään aktiivihiilisuodatukseen.
 - Tehtyjen kokeiden tulosten perusteella impregnoidut aktiivihiilet (hopea/rauta) eivät toimineet impregnoimattomia aktiivihiiliä paremmin orgaanisen aineksen poistossa TSP-vedestä
 - Työ valmis -> jatkotyö tilattu

18

Työryhmien toiminta

Käynnissä olevat projektit

19

ATR: Turva-automaatiosuosituksen käännös englanniksi

- Työ valmis
- Julkaistaan lokakuussa ATR:n kokouksen jälkeen

20

ATR: Ohje UPS-järjestelmän periaatteeksi

- Projektia varten perustettu työryhmä jättänyt loppuraportin:
 - Sähkön syötölle tulisi mahdollisuuksien mukaan tarjota useampi toisistaan täysin riippumaton kulkutie. Yksittäisiä yhteisiä osia tulisi välttää (automaattinen syötönvaihto, yhteinen UPS kisko)
 - UPS-laitteiden lisääminen parantaa lähinnä sähkönsyötön toimintavarmuutta katkostilanteessa. Varsinkin kun huomioidaan UPS laitteiden taipumus vikaantua juurikin tarvetilanteessa
 - Oleellista on kiinnittää huomiota myös normaalitilanteen sähkönsyötön varmuuteen kriittisten laitteiden ja järjestelmien osalta
- ATR pohtii projektin jatkoa -> Ohjeen teko

21

KTR: Aktiivihiihden mitoituksen varmistus ja optimointi sekä TOC-reduktion varmistaminen, JPanalysis/OY

- Tarkoitus varmistaa suodattimen mitoitus koeajoilla eri virtaamilla
- Selvitetään aktiivihiihdisuodattimen kustannukset ja toimittajat
- Lisäksi vertaillaan kahden TOC-laitteiston antamia tuloksia.
- Työ viivästynyt TOC-laitteen hajoamisen takia -> työt päästy vasta aloittamaan

22

KTR: Savukaasuräjähdyks soodakattilassa, OY

- Tutkia turvallisen savukaasukoostumuksen raja-arvoja (syttymisrajat, minimihappipitoisuus) ja niihin vaikuttavia tekijöitä (mm. lämpötila, inerttikaasut, paine).
- Selvityksessä pyrittiin löytämään turvallinen yläraja happipitoisuudelle, jonka alapuolella savukaasuräjähdyks ei voisi tapahtua
- Loppuraportti saatu -> luotettavia vastauksia kysymyksiin ei saatu, tutkimustietoa vähän saatavilla
- Hyvä tutkimus aiheeseen -> laaja lähdeluettelo

23

KTR: Savukaasuräjähdyks soodakattilassa, OY

- Soodakattilassa vapautuu palavia kaasuja pyrolyysin ja koksen palamisen aikana, tärkeimmät näistä kaasuista ovat vety ja hiilimonoksidi
- Kaasu-ilmaseos palaa ainoastaan jos kaasun konsentraatio seoksessa on alemman ja ylemmän syttymisrajan välillä. Syttymisrajat määritetään kokeellisesti ja ne vaihtelevat huomattavasti eri kaasujen ja kaasuseosten välillä.
- Vaikka eri tekijöiden vaikutuksista vedyn, hiilimonoksidin ja niiden seosten syttyvyyteen löytyy kirjallisuudesta melko runsaasti tietoa, niin varsinkin korkeammissa lämpötiloissa ($> 300\text{ °C}$) saatua tutkimustietoa on saatavilla vain niukasti.

24



KTR: Soodakattilanmateriaalit ja tarkastukset (Suojaussuosituksen päivitys)

- VTT päivittänyt osan 2 (Soodakattilan pinnoitteet)
- Pinnoitettavia kohteita ovat yleensä
 - ”mustan” ja compound-putken raja, jossa pinnoitteella estetään galvaanista korroosiota
 - tulistinputkien mutkat, joissa pyritään estämään hapettumisen ja korroosion kautta tapahtuvaa ohenemista
 - paikalliset compound-putkien säröytymien korjaus
- Tartunta tärkeää
- Korjaaminen hankalaa/mahdotonta

25



YTR: TEKES-hanke, Polttoperäisten päästöjen ja nanohiukkasten haitallisuuden määrittäminen uudella tutkimusmenetelmällä, Itä-Suomen yliopisto

- Projektissa tutkitaan soodakattilan, meesauunin, hakevoimalaitoksen, pienpolton (tulisija ja arinakattila) päästöjä ja jälkikäsitteilytekniikoiden vaikutusta dieselajoneuvon päästöihin sekä päästöjen fysikaalis-kemiallisia ja toksikologisia ominaisuuksia. Lisäksi tutkitaan teollisten nanohiukkasten vastaavia ominaisuuksia.
- Johtoryhmän seuraava kokous lokakuussa ke 3.10.2012
- SKY ehdottanut testattavaksi kolmea soodakattilaa/meesauunia, mutta on keskusteluissa päädyttiin siihen että testataan ensin yksi kattila (Kymi) ja muiden kattiloiden mittausta pohditaan sitten kun tulokset ensimmäisestä mittauksesta on saatu.
- Soodakattilan/meesauunin mittaukset suunniteltu vuodelle 2012?

26

YTR/ATR: Hajukaasujen polttosuosituksen päivitys

- Päivitystyöryhmä kokoontui edellisen kerran 16.3.2012 Kuusankoskella
- Teksti käyty läpi ja kommentoitu, vielä yksi kokous jossa katsotaan kokonaisuus
- Suurimmat muutokset:
 - Väkevien polton voi aloittaa aikaisemmin tiettyjen ehtojen täytyttyä
 - Väkevien poltossa tukiliekkin voi sammuttaa tiettyjen ehtojen täytyttyä
- Suosituksen laajentaminen keräilyyn?

27

YTR: BAT/BREF-dokumenttiluonnoksen kommentointi / NOx-asiat

- BAT-dokumenttiehdotus lukuarvoineen julkaistiin toukokuussa 2012 -> yhdistyksen kommentit lähetty Metsäteollisuus ry:n kautta
- Dokumentti TWG:n (Technical Working Group) ja BAT foorumin käsittelyyn, josta kokemusten mukaan menee ainakin vuosi ennen kuin lopullinen raportti on valmis.

28

28. In order to reduce NO_x emissions from recovery boilers, BAT is to use an optimised firing system including all of the following features:

	Technique
a	Computerised combustion control
b	Proper mixing of air and fuels
c	Staged air feed systems, e.g. by using different air registers and air inlet ports.

Applicability

Technique c is applicable to new recovery boilers and in case of major refurbishment of recovery boilers as this technique requires considerable changes to the air feed systems and the furnace.

Table 8.8 BAT-associated emission levels for NO_x and CO emissions from recovery boilers

Parameter		Daily average mg/Nm ³ at 6 % O ₂	Yearly average mg/Nm ³ at 6 % O ₂	Yearly average kg pollutant/ADt
NO _x	Softwood	140 – 200 ⁽¹⁾	120 – 180 ⁽¹⁾	DS < 75 % ⁽²⁾ ⁽³⁾ : 0.8 – 1.0
				DS 75 - 83 % ⁽³⁾ : 0.8 – 1.2
	Hardwood	160 – 240 ⁽¹⁾	120 – 200 ⁽¹⁾	DS < 75 % ⁽²⁾ ⁽³⁾ ⁽⁵⁾ : 1.0 – 1.2
				DS 75 - 83 % ⁽⁴⁾ ⁽³⁾ ⁽⁵⁾ : 1.0 – 1.4
Carbon monoxide		< 50 – 100	< 50 – 70	-

⁽¹⁾ The lower end of the range refers to dry solids content in black liquor of < 75 %, lower nitrogen content in the black liquor, low excess air for combustion and a normal (or below design capacity) load on the recovery boiler. The upper end of the range refers to dry solids content in black liquor of ≥ 75 %, higher nitrogen content in the black liquor and combustion of strong or NCG, condensate-containing methanol, dissolving tank vent gases (DTVG) or bio-sludge in the recovery boiler.

⁽²⁾ The higher the dry solid content, the higher the NO_x emission load.⁽³⁾ In each of the two following cases the BAT-AEL mentioned may be increased by 0.1 kg NO_x/ADt:

- (i) if nitrogen-containing flows like dissolving tank vent gas, methanol separated from the condensate, or biosludge are burnt in the recovery boiler and/or
- (ii) if nitrogen-containing CNGs are burnt together with the black liquor in the recovery boilers.

NB: DS=dry solid content of black liquor.

29

32. In order to reduce NO_x emissions from the lime kiln, BAT is to apply a combination of the following techniques:

	Technique	Description
a	Optimised combustion and combustion control	See Section 8.7.1.3
b	Good mixing of fuel and air	
c	Low NO _x burner	
d	Fuel selection/Low-N fuel	

BAT associated emission levels

see Table 8.12

Table 8.12: BAT-associated emission levels for NO_x and CO emissions from the lime kiln

Parameter	Daily average mg/Nm ³ at 6 % O ₂	Yearly average mg/Nm ³ at 6 % O ₂	Yearly average kg NO _x /ADt
NO _x	Oil	100 – 250	0.1 – 0.2
	Gas / biofuel	200 – 400	0.1 – 0.3
Carbon monoxide			
	< 50	< 50	-

⁽¹⁾ If nitrogen-containing CNGs are burnt in the lime kiln instead of in the NCG burner, the BAT-AEL mentioned may be increased by 0.1 kg NO_x/ADt for the specific load and by 100 mg/Nm³ for the concentration levels.

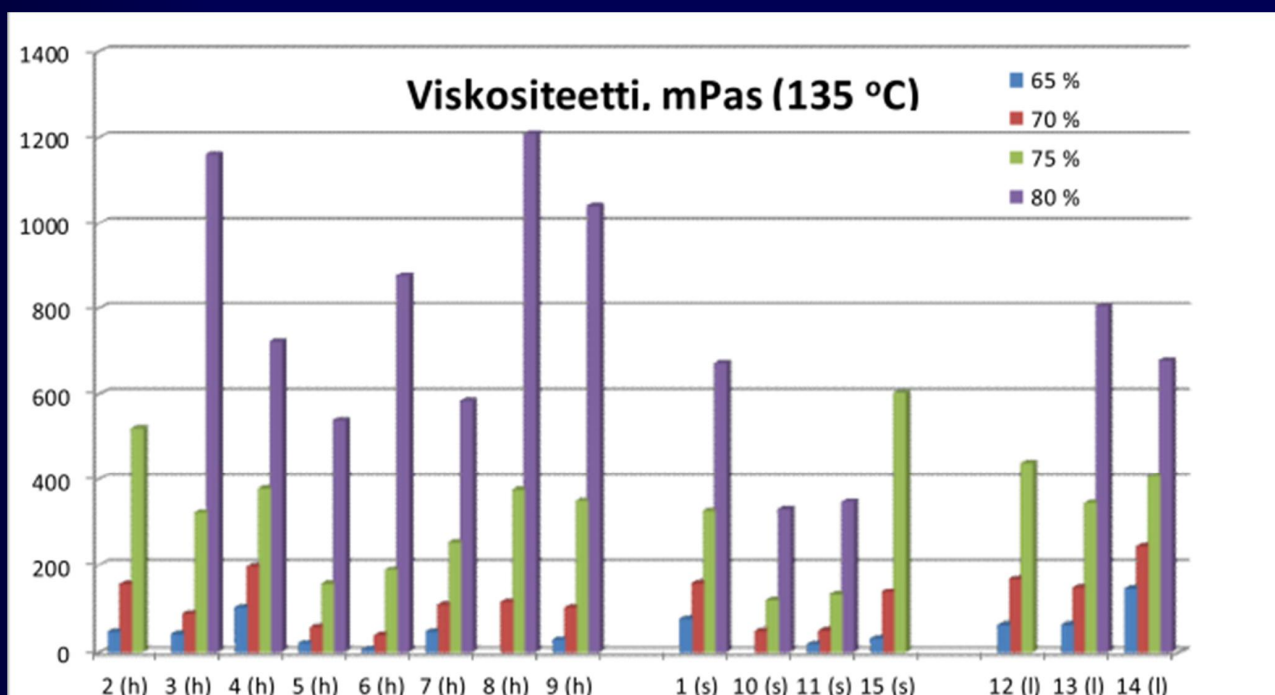
[This BAT conclusion is based on information given in Section 3.3.21.]

30

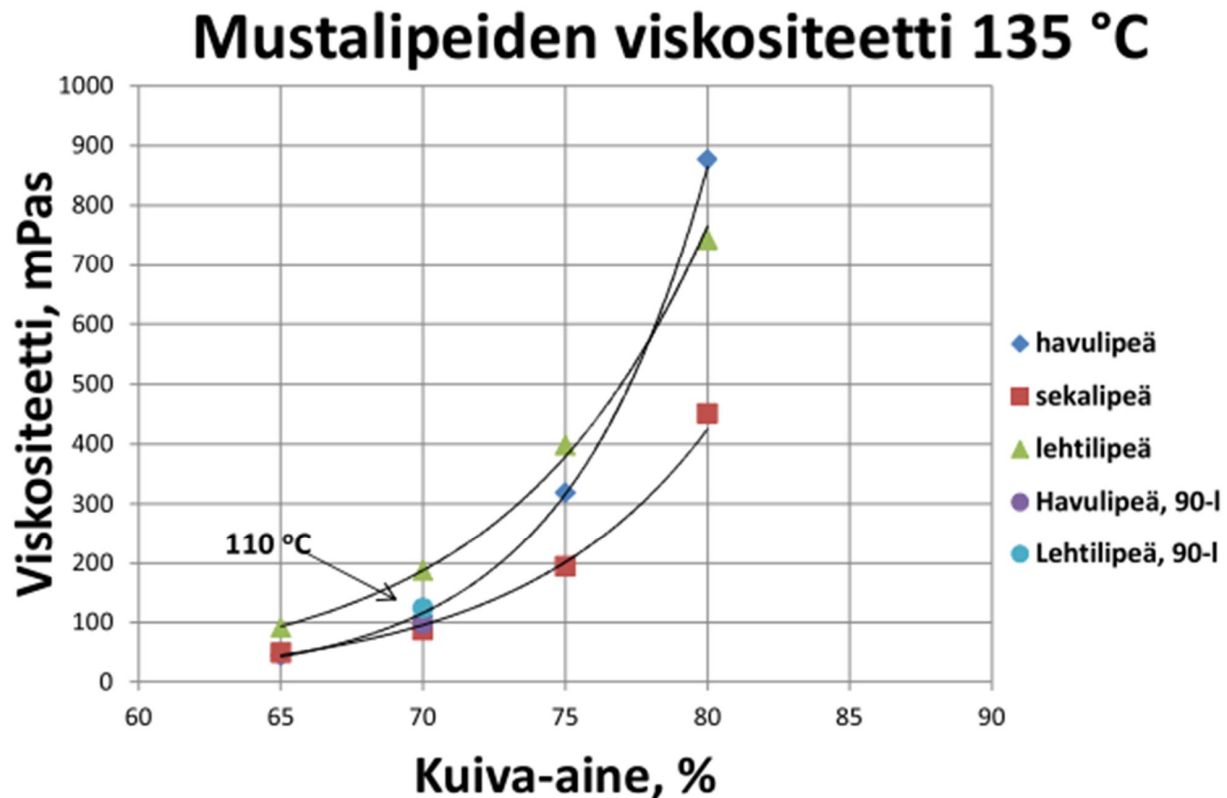
LTR: Mustalipeän viskositeetti

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

31



32



33

LTR: Syöttövesipumppujen säätö, LUT

- Työssä tehdään esiselvitys kolmen SKY:n valitseman soodakattilan syöttövesipumppauksen mahdollisuuksista säästää sähköä toteuttamalla pumppauksen säätö uudella tavalla. Samalla mietitään miten suurella syöttövesisäiliöllä kukin soodakattila pärjäisi. Lisäksi mietitään monellako syöttövesipumpulla pitäisi soodakattilaprojekti toteuttaa
- Tutkittavat kattilat: Veracel (data saatu), Fray Bentos (data puuttuu), Joutseno (data puuttuu)

34

OTR: Painelaitepäivä 19.9.2012

Sokos Hotel Vantaa

- Osallistujia ~40 henkilöä, joten tilaisuus ei ole ollut yhtä suuri menestys Päästömittauspäivä
- Ajankohta ei paras mahdollinen?
- Ohjelma:
<http://www.soodakattilayhdistys.fi/painelaitepaiva.html>

OTR: Soodakattilapäivä 25.10.2012

Scandic City Tampere

- Ilmoittautuneita 50 henkilöä
- Hotelli kiintiö päättyy 24.9
- Energiamesut 23-25.10
- Ohjelma:
<http://www.soodakattilayhdistys.fi/toiminta5.html>
- Eläkkeelle jäämässä:
 - Tapio Huuska, Metsä Fibre
 - Thomas Åström, Pohjola

SKY 50v ja ICRC 2014

9.6-13.6.2014

- Perustettu oma toimikunta 50v-seminaaria varten
 - rekisteröitymisten vastaanotto sekä laskutus ulkoistettu Confedent International kongressitoimistolle.
- Sihteeristö on myös luonut jo alustavat nettisivut
 - http://www.soodakattilayhdistys.fi/secure/ICRC/ICRC_index.html
- Yhdistys on tehnyt anomuksen kaupunginhallitukselle Tampereen kaupungin vastaanoton järjestämiseksi Raatihuoneella konferenssin vieraille maanantai-illaksi 9.6.2014.

37

Vuosikokous 2013

- Helsingissä 18.4.2013
- Saman konseptin mukaan viime kerralla (itse kokous iltapäivällä ja iltaohjelma sen jälkeen)
- Sihteeri kartoittaa mahdollisia kokouspaikkoja (musiikkiteattereita).

38

Projektiehdotukset

- KTR: Sularännit, käyttöongelmat ja soodasulan juoksevuus
- KTR: Sulavirran vaihtelu ajan funktiona, LUT
- OTR: Energiapäivä
- Suolallisen musta /polttolipeän kuivaaine määrittäminen ja tuloksen ilmaisu
- Käynnissä olevien projektien lisäksi ylimääräisille projekteille rahaa 40 000 eur

39

Projektiehdotuksia

- KTR: Sularännit, käyttöongelmat ja soodasulan juoksevuus
 - Tavoitteena on selvittää ongelmien riippuvuus keiton alkalista ja sulfiditeetista. Kokemuksen mukaan alle 35%-36% ja yli 45% sulfiditeetti aiheuttaa käyttöongelmia.
- Esa Vakkilainen on ehdottanut projektia, jossa analysoitaisiin esimerkiksi kolmen kattilan sulavirrat. Sulavirran vaihtelusta ajan funktiona yksittäisen kourun läpi ja koko kattilasta ei ole tehty raporttia.

40

Energiapäivä, LUT

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

LIITE 3

ATR: UPS-järjestelmän vika-analyysi



UPS-verkkovaihtoehtojen luotettavuustarkastelu

Vikapuuanalyysiraportti

Sisällys

1 Johdanto	4
1.1 Tehtävän asettelu	4
1.2 Arvioinnin laajuus	4
2 UPS-verkkovaihtoehdot	5
3 Vikapuuanalyysi	6
3.1 Vikapuuanalyysin periaate	6
3.2 Vikapuuanalyysin symbolit	6
3.3 Luotettavuuden laskenta	7
4 Analyysin laadinta	8
4.1 Oletukset	8
4.2 Vikadata	9
4.3 Työkalu	9
4.4 Osallistujat	9
5 Tulokset	10

Viittaukset

LIITE 1: UPS-verkkovaihtoehtojen 1-4 periaatekuvat

LIITE 2: Vikapuut UPS-verkoista 1-4

LIITE 3: Käytetty vikadata

Käytetyt termit ja lyhenteet

FTA	Fault tree analysis
P_F	Probability (for failure)
λ_d	Keskimääräinen vikataajuus
UPS	Uninterruptible power source
DCS	Distributed control system (perusautomaatiojärjestelmä)
TAJ	Turva-automaatiojärjestelmä

1 Johdanto

Tämän selvityksen tarkoituksena on tarkastella soodakattilalaitoksen UPS-varmennettujen sähköverkkojen luotettavuutta. Selvityksessä arvioidaan neljän erilaisen UPS-verkkokytken luotettavuutta. Työhön on osallistunut Suomen Soodakattilayhdistyksen kautta eri yritysten asiantuntijoita.

1.1 Tehtävän asettelu

Johtuen Ruotsissa Gruvön tehtaalla sattuneesta UPS-laiteviasta, jossa mm. automaatiojärjestelmiltä (DCS ja TAJ) menivät sähköt, Suomen Soodakattilayhdistys haluaa laatia ohjeen siitä, miten UPS-laitteisto tulisi tehdä, jotta vastaavaa tilannetta ei sattuisi muilla laitoksilla.

Tämän tapauksen johdosta Pöyry on laatinut periaatekuvan UPS-laitteistosta Soodakattilayhdistyksen ohjeeksi. Koska on useita eri vaihtoehtoisia tapoja toteuttaa UPS-verkko, Soodakattilayhdistys halusi kuitenkin teettää riskinarvioinnin UPS-verkolle, jotta voitaisiin päästä selville, mikä vaihtoehto on luotettavin.

1.2 Arvioinnin laajuus

UPS-verkon riskinarvioinnissa on tunnistettavissa kaksi eri asiaa:

- a) UPS-verkon vikaantumismekanismit ja vikataajuus (luotettavuus) sekä
- b) seurausvaikutukset mikäli UPS-verkko menetetään

Kohdan b) arviointi ei kuulu tämän raportin laajuuteen. Sen sijaan tarkoituksena on pyrkiä luotettavuusmielessä vertailemaan erilaisia UPS-verkkovaihtoehtoja.

2 UPS-verkkovaihtoehdot

Pöyry on laatinut periaatekuvan (kytkennän) UPS-verkon laatimisohjeeksi. Kuitenkin, jotta jonkin tietyn kytkennän "hyvyyttä" voitaisiin arvioida, sitä pitäisi pystyä vertaamaan muihin vaihtoehtoihin kytkentöihin. Tämän takia luotettavuusarviointiin on otettu neljä eri verkkovaihtoehtoa. Nämä vaihtoehdot on kuvattu lyhyesti taulukossa 1, sekä näiden vaihtoehtojen periaatekuvat on esitetty liitteessä 1.

Verkot on pyritty vertailtavuuden helpottamiseksi laatimaan yhteneviltä osiltaan samanlaisiksi. Samoin vikadatana on käytetty samoja arvoja eri verkkovaihtoehtoisissa, jotta verkon rakenteen erot saadaan esille.

Automaatiojärjestelmien syötön osalta kaikissa vaihtoehtoisissa on lähdetty siitä, että katkottoman sähkön syöttö tapahtuu keskitetysti vaihtojännitteellä ilman kaappikohtaista tai keskitettyä DC-akkuvarmennusta. Lisäksi varmennettua katkotonta AC jännitettä vaativat laitteet on ajateltu syöttää yhdestä keskuksesta, josta on käytetty nimitystä "kenttälaiteverkko".

Taulukko 1: UPS-verkkovaihtoehdot

No.	Nimi	Kuvaus
1	"As usual"	1 x UPS-laitteisto jolle syöttö yhdestä verkosta, automaatiojärjestelmät sekä kenttälaitteiden syöttö saman UPS-varmennuksen takana
2	"Pöyry"	2 x UPS-laitteisto, kummallekin syöttö kahdesta eri verkosta, UPSit syöttävät omia verkkojaan, automaatiojärjestelmille syöttö kummastakin UPSista, automaattinen syötönvaihto kenttälaitteille
3	"Wisaforest"	2 x UPS-laitteisto, kummallekin syöttö kahdesta eri verkosta, UPSit syöttävät yhtä verkkoa josta syöttö automaatiojärjestelmille sekä kenttälaitteille
4	"Metso"	1 x UPS-laitteisto sekä yksi UPS-verkko. Automaatiojärjestelmille vaihtoehtoinen syöttö UPSin ohi varmentamattomasta verkosta, vaihtoehtoinen syöttö kenttälaitteille myös varmentamattomasta verkosta automaattisen syötönvaihdon kautta

3 Vikapuuanalyysi

UPS-verkkojen vikaantumekanismit (vikaantumismallit) sekä luotettavuuden arviointi tehtiin käyttäen vikapuuanalyysiä (Fault tree analysis, FTA).

3.1 Vikapuuanalyysin periaate

Vikapuuanalyysissä arvioidaan tiettyä, jo ennalta tunnistettua "huipputapahtumaa" (top event). Usein huipputapahtuma on järjestelmävika. Huipputapahtumasta lähtien etsitään sen toteutumisen mahdollistavia tekijöitä. Tekijät ja niiden väliset kytkennät esitetään graafisesti ns. vikapuuna. Kytkennät esitetään loogisina portteina (AND, OR, jne.).

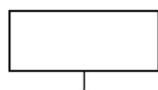
Alimpina määriteltävinä tekijöinä vikapuussa ovat "perustapahtumat" (basic event). Nämä ovat sellaisia tapahtumia joita ei voida tai tarvitse purkaa osatekijöihin, ja joille voidaan antaa kvantitatiivinen vikatodennäköisyys tai vikataajuus.

Perustapahtumia voidaan yhdistää ns. "välitapahtumiksi" (intermediate event), jotka ovat ikään kuin selittäviä väliotsikoita.

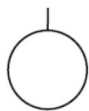
Vikapuuanalyysin periaate on esitetty esimerkiksi standardissa IEC 61025 tai USA:n ydinviranomaisen ohjeistuksessa NUREG-0492.

3.2 Vikapuuanalyysin symbolit

Seuraavassa on esitetty lyhyesti yleisimmät vikapuuanalyysissä käytettävät symbolit.



TOP EVENT tai INTERMEDIATE EVENT



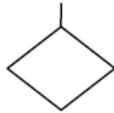
BASIC EVENT



OR-gate



AND-gate



UNDEVELOPED EVENT

3.3 Luotettavuuden laskenta

Mikäli kaikille merkitseville perustapahtumille kyetään antamaan vikaantumistodennäköisyys (tai vikataajuus), voidaan vikapuuanalyysin huipputapahtuman vikaantumistodennäköisyys (tai vikataajuus) laskea todennäköisyyslaskennan keinoin.

Esimerkiksi kahden TAI-porttiin yhdistetyn perustapahtuman todennäköisyys voidaan laskea seuraavasti:

$$P_F = P_A + P_B - P_A P_B$$

Vastaavasti kahden JA-porttiin yhdistetyn perustapahtuman todennäköisyys voidaan laskea seuraavasti:

$$P_F = P_A P_B$$

Lisäksi vikapuuanalyysissä voidaan tunnistaa ns. minimikatkosjoukot, eli ne perustapahtumat tai perustapahtumien joukot, jotka yksinään kykenevät johtamaan huipputapahtuman toteutumiseen (järjestelmävikaan). Mikäli vikapuun luotettavuus lasketaan, voidaan minimikatkosjoukoille ilmoittaa prosentuaalisesti ns. tärkeysmita.

4 Analyysin laadinta

4.1 Oletukset

Vikapuuanalyysien huipputapahtumaksi otettiin kolme eri tilannetta, koska eri verkkoratkaisujen erot korostuvat näissä. Eri huipputapahtumilla on myös hieman erilainen merkitys seurannaisvaikutusten suhteen.

a) Automaatiojärjestelmät (DCS/TAJ) hetkellisesti jännitteettömiä

Hetkellinen katkos on kriittinen automaatiojärjestelmille (DCS ja TAJ), koska järjestelmät joutuvat käynnistymään uudelleen. Uudelleen käynnistytksen aikana kattilalaitoksesta ei saada tietoa valvomoon eikä laitosta voida ohjata valvomosta. Kenttälaitteet toimivat normaalisti.

Tässä vaihtoehdossa voitiin dieselaggregaatti jättää tarkasteluista pois, koska käynnistymisviiveen takia dieselaggregaatti ei anna suojaa verkosta tulevia jännitekatkoksia vastaan. Tässä vaihtoehdossa oletettiin keskijänniteverkossa esiintyvän jännitekatkon kerran kolmessa vuodessa.

b) Kenttälaitteverkko (AC) pysyvästi jännitteetön normaalitilanteessa

Koska oli tarkoitus saada eri verkkojen toimintavarmuuserot esille, tarkasteltiin verkkojen toimintavarmuutta erikseen normaalitilanteessa ja sähkökatkostilanteessa.

Tässä vaihtoehdossa keskijänniteverkon sähkökatkos mallinnettiin ulkoisena tapahtumana, jolle annettiin todennäköisyys 0.

c) Kenttälaitteverkko (AC) pysyvästi jännitteetön keskijänniteverkon sähkökatkostilanteessa

Tässä vaihtoehdossa keskijänniteverkon sähkökatkos mallinnettiin ulkoisena tapahtumana, jolle annettiin todennäköisyys 1.

Johdannossa viitattu Gruvön tapaus vastaa siis huipputapahtumaa b).

Analyysin ensimmäisten tulosten jälkeen keskustelua herätti jonkin verran tiettyjen tapahtumien olettaminen riippumattomiksi toisistaan. Käytännön kokemukset osoittavat UPS-laitteiden vikaantumisten ajoittuvan helposti syöttävän verkon häiriön kanssa samaan aikaan. Tästä syystä vikapuihin lisättiin UPS ja syöttävän verkon yhteisvikaantumista kuvaava perustapahtuma.

Vastaavaa keskustelua käytiin ratkaisun 3 rinnankäyvien UPS:ien yhteisvikaantumismahdollisuudesta ja sen todellisesta suuruudesta verrattuna UPS:n kokonaisvikaantumistodennäköisyyteen.

4.2 Vikadata

Analyysissä käytetty vikadata (vikataajuudet) ovat peräisin kirjasta T-boken. Kirjaan on kerätty vikatilastoja pohjoismaisesta ydinvoimateollisuudesta.

Ydinvoimasektorin vikadata ei välttämättä sellaisenaan ole soveltuvaa sellutehdasympäristöön, koska ydinvoimasektorilla ennakkotarkastukset ja -huollot ovat luultavasti kattavampia. Tästä johtuen vikataajuudet saattavat olla liian optimistisia. Analyysin lopputuloksen kannalta on kuitenkin oleellista eri vaihtoehtojen luotettavuus toisiinsa nähden.

4.3 Työkalu

Vikapuuanalyysien laadinnan työkaluna käytettiin OpenFTA-nimistä freeware-ohjelmaa (saatavilla <http://www.openfta.com/>). Ohjelmalla pysytään:

- laatimaan graafiset vikapuut,
- määrittelemään perustapahtumat ja niiden vikataajuudet
- määrittämään minimikatkosjoukot
- laskemaan huipputapahtuman taajuus sekä minimikatkosjoukkojen tärkeysmitat.

4.4 Osallistujat

Vikapuuanalyysien laadintaan osallistuivat seuraavat henkilöt:

Markku Toots	Metso Power Oy
Taneli Mutikainen	Metso Power Oy
Markus Nieminen	Pöyry Finland Oy
Juha Honkamaa	Pöyry Finland Oy
Henri Tonder	UPM-Kymmene Kaukas

5 Tulokset

Analyysin tulokset on esitetty yhteenvetona taulukoissa 2 -4. Minimikatkosjoukoissa esitettyjen perustapahtumien lyhenteet (esim. B07) ovat samoja joita käytetään liitteen 3 vikadatataulukossa. Nämä perustapahtumat ovat myös löydettävissä kunkin tapauksen vikapuusta (liite 2). Vikataajuus $\lambda_{d,sys}$ [1/h] on saatu ohjelmasta (Open FTA) ja muut arvot laskettu erikseen. Vaihtoehtoon 1 luotettavuus on asetettu 100%: ja tätä on verrattu muihin vaihtoehtoihin.

On huomioitava, että analyysi on tehty periaatekytkennöille, jolloin on mahdollista että joitain tärkeitäkin vikaantuvia komponentteja on jätetty huomiotta.

On myös mahdollista, että jotkin vikamekanismit on mallinnettu puutteellisesti tai väärin, jolloin myös lopputulos vääristyy. Tuloksia onkin pidettävä vain suuntaa-antavina, eikä ainoina päätöksentekoon vaikuttavina tekijöinä.

5.1 Tulokset huipputapahtumalle A eli hetkelliselle jännitekatkolle automaatiojärjestelmissä (DCS/TAJ)

Taulukko 2: Vikapuuanalyysin tulokset, huipputapahtuman A suhteen.

				UPS-verkko, Huipputapahtuma A							
Kohta		1 ”As usual”		2 ”Pöyry”		3 ”Wisa”		3b ”Wisa”		4 ”Metso”	
Vikataajuus $\lambda_{d,sys}$ [1 / h]		4,97E-06		1,70E-11 *		9,70E-07		1,50E-07		4,97E-06	
Vikataajuus $\lambda_{d,sys}$ [1 / a]		4,36E-02		1,49E-07 *		8,50E-03		1,31E-03		4,36E-02	
Vikaväli [a]		22,96		6708101,48 *		117,68		760,91		22,96	
Suhteellinen luotettavuus toisiinsa nähden (vaihtoehto 1 = 100%)		100%		29219440 % *		513 %		3314 %		100%	
		Minimikatkosjoukot / tärkeysmitat [%]									
1. tärkein		B14	68.8%	B14, B14-2	68.5%	B02-3	70.1%	B09	66.7%	B14	68.8%
2. tärkein		B07	28.2%	B07, B07-2	28.0%	B07-3	14.4%	B08	33.3%	B07	28.2%
3. tärkein		B09	2.0%	B09, B09-2	2.0%	B09	10.3%			B09	2.0%
4. tärkein		B08	1.0%	B08, B08-2	1.0%	B08	5.1%			B08	1.0%

*) Vaihtoehtoon 2 laskennassa törmättiin laskennallisiin vaikeuksiin ja vain hallitsevin osa minimikatkosjoukoista laskettiin.

Vaihtoehdot 2 ja 3 ovat selvästi parempia katkottoman sähkönsyötön varmennuksen suhteen.

Vaihtoehdossa 3 näyttäisivät merkitsevän yhteisessä UPS-verkossa tapahtuvat viat sekä sellaiset UPS-laitteistojen viat, jotka vaikuttavat myös toisen UPS-laitteiston vikaantumiseen. Näiden vaikutusta on vaikea tarkasti arvioida, koska vikaantumisdatan osalta jouduttiin tekemään oletuksia. Yhteisvikaantumisten vaikutuksen arvioimiseksi laskettiin vertailun vuoksi myös tapaus 3b, jossa yhteisvikaantumisen todennäköisyydeksi annettiin 0. Minimikatkosjoukosta tärkein on B14 eli syöttävän verkon ja UPS:n yhteisvika ja toiseksi tärkein B07 eli staattinen vaihtokytkin.

Vaihtoehto 4 ei anna lisävarmennusta katkottoman syötön suhteen, mikä on ymmärrettävää koska katkoja varmentavia UPS laitteita on sama määrä.

5.2 Tulokset huipputapahtumalle B eli pysyvälle jännitekatkolle kenttälaitteverkossa (AC) normaalitilanteessa

Taulukko 3: Vikapuuanalyysin tulokset, huipputapahtuman B suhteen.

.				UPS-verkko, Huipputapahtuma B							
Kohta		1 "As usual"		2 "Pöyry"		3 "Wisa"		3b "Wisa"		4 "Metso"	
Vikataajuus $\lambda_{d,sys}$ [1 / h]		1,70E-06		2,34E-07		1,12E-06		3,00E-07		2,34E-07	
Vikataajuus $\lambda_{d,sys}$ [1 / a]		1,49E-02		2,05E-03		9,81E-03		2,63E-03		2,05E-03	
Vikaväli [a]		67,2		487,8		101,9		380,5		487,8	
Suhteellinen luotettavuus toisiinsa nähden (vaihtoehto 1 = 100%)		100 %		726 %		152 %		567 %		726 %	
		Minimikatkosjoukot / tärkeysmitat [%]									
1. tärkein		B07	82.4%	B11	42.7%	B02-3	60.7%	B09, B11	33.3%	B11	42,7%
2. tärkein		B09, B11	5.9%	B10	35,9%	B07-3	12.5%	B08, B12	16.7%	B10	35,9%
3. tärkein		B08, B12	3,0%	B12	21,4%	B09, B11	8.9%			B12	21,4%
4. tärkein		-	-	-	-	B08, B12	4.4%			-	-

Normaalitilanteen aikana vaihtoehdot 2 ja 4 ovat melko saman arvoisia, johtuen samankaltaisesta verkon rakenteesta. Koska tarkastelu kohdistuu tilanteeseen jossa ei ole sähkökatkoa, ei UPS lukumäärällä ole merkitystä. Käytännössä tämä tilanne on

kuitenkin äärimmäisen tärkeä analysoida, koska jos oletetaan esim. 2 tunnin mittaisen sähkökatkon esiintyvän kerran kolmessa vuodessa niin normaalitilanne vallitsee 99,9924% ajasta.

Vaihtoehtoa 3 on vaikea arvottaa: Mikäli UPSien toisiaan häiritseville vioille annetaan painoarvoa antaa analyysi selvästi huonomman tuloksen kuin vaihtoehdot 2 ja 4. Toisaalta jos yhteisviat jätetään huomiotta, on ratkaisu samaa tasoa vaihtoehtojen 2 ja 4 kanssa. Paremmuuden ratkaisee lähinnä automaattisen syötönvaihdon ja UPS kiskoston vikaantumisherkkyiden erot.

5.3 Tulokset huipputapahtumalle C eli pysyvälle jännitekatkolle kenttälaiteverkossa (AC) sähkökatkostilanteessa

Taulukko 4: Vikapuuanalyysin tulokset, huipputapahtuman C suhteen.

				UPS-verkko, Huipputapahtuma C							
Kohta	1 "As usual"	2 "Pöyry"		3 "Wisa"		3b "Wisa"		4 "Metso"			
Vikataajuus $\lambda_{d,sys}$ [1 / h]	5,12E-06	2,34E-07		1,12E-06		3,00E-07		5,20E-06			
Vikataajuus $\lambda_{d,sys}$ [1 / a]	4,49E-02	2,05E-03		9,81E-03		2,63E-03		4,56E-02			
Vikaväli [a]	22,3	487,8		101,9		380,5		21,9			
Suhteellinen luotettavuus toisiinsa nähden (vaihtoehto 1 = 100%)	100 %	2188 %		457 %		1707 %		98 %			
		Minimikatkosjoukot / tärkeysmitat [%]									
1. tärkein	B05	66.8%	B11	42,7%	B02-3	60.7%	B09, B11	33.3%	B14	65.7%	
2. tärkein	B14	66.8%	B10	35,9%	B07-3	12.5%	B08, B12	16.7%	B07	26.9%	
3. tärkein	B07	27.3%	B12	21,4%	B09, B11	8.9%			B11, B09	1.9%	
4. tärkein			-	-	B08, B12	4.4%			B10	1.6%	

Tarkasteltaessa sähkökatkostilannetta tulokset eivät poikkea normaalitilanteesta vaihtoehtojen 2 ja 3 osalta. Vaihtoehto 4 esiintyy tässä samanarvoisena kuin vaihtoehto 1 ymmärrettävästikin, koska varmistamattomasta verkosta otettu varasyöttö on jännitteetön.

5.4 Johtopäätökset

Tuloksista on selkeästi pääteltävissä ainakin seuraavaa:

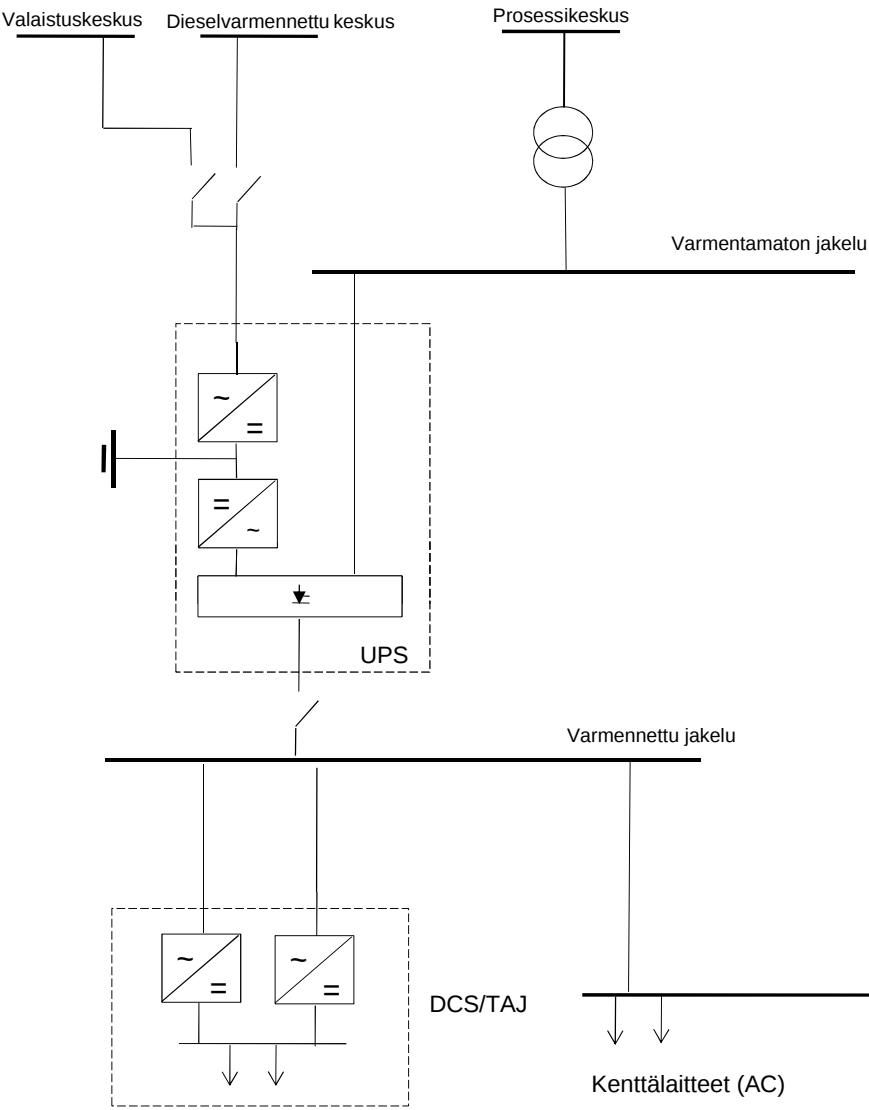
1. Sähkön syötölle tulisi mahdollisuuksien mukaan tarjota useampi toisistaan täysin riippumaton kulkutie. Yksittäisiä yhteisiä osia tulisi välttää (automaattinen syötönvaihto, yhteinen UPS kisko).
2. UPS laitteiden lisääminen parantaa lähinnä sähkösyötön toimintavarmuutta katkostilanteissa. Varsinkin kun huomioidaan UPS laitteiden taipumus vikaantua juurikin tarvetilanteessa.
3. Oleellista on kiinnittää huomiota myös normaalitilanteen aikaisen sähkönsyötön varmuuteen kriittisten laitteiden ja järjestelmien osalta. Automaatiojärjestelmien sähkönsyöttö tulisi ottaa aina kahdesta eri verkosta. Esimerkiksi vaihtoehdossa 3 olisi huipputapahtuman A suhteen päästy parempaan tulokseen, mikäli automaatiojärjestelmien toinen sähkönsyöttö olisi otettu varmentamattomasta verkosta.

Viittaukset

T-Book	Reliability Data of Components in Nordic Nuclear Power Plants. ISBN 91-631-0426-1.
IEC 61025	Fault tree analysis (FTA)
NUREG-0492	Fault tree handbook
IEC 60300-3-9	Dependability management. Part 3: Application guide. Section 9: Risk analysis of technological systems
16A0913-B0416	Suomen Soodakattilayhdistyksen Automaatiotyöryhmän kokouksen pöytäkirjan liite I: Suositus kattilalaitoksen varmennetun jännitejakelun periaatteeksi (Pöyry)

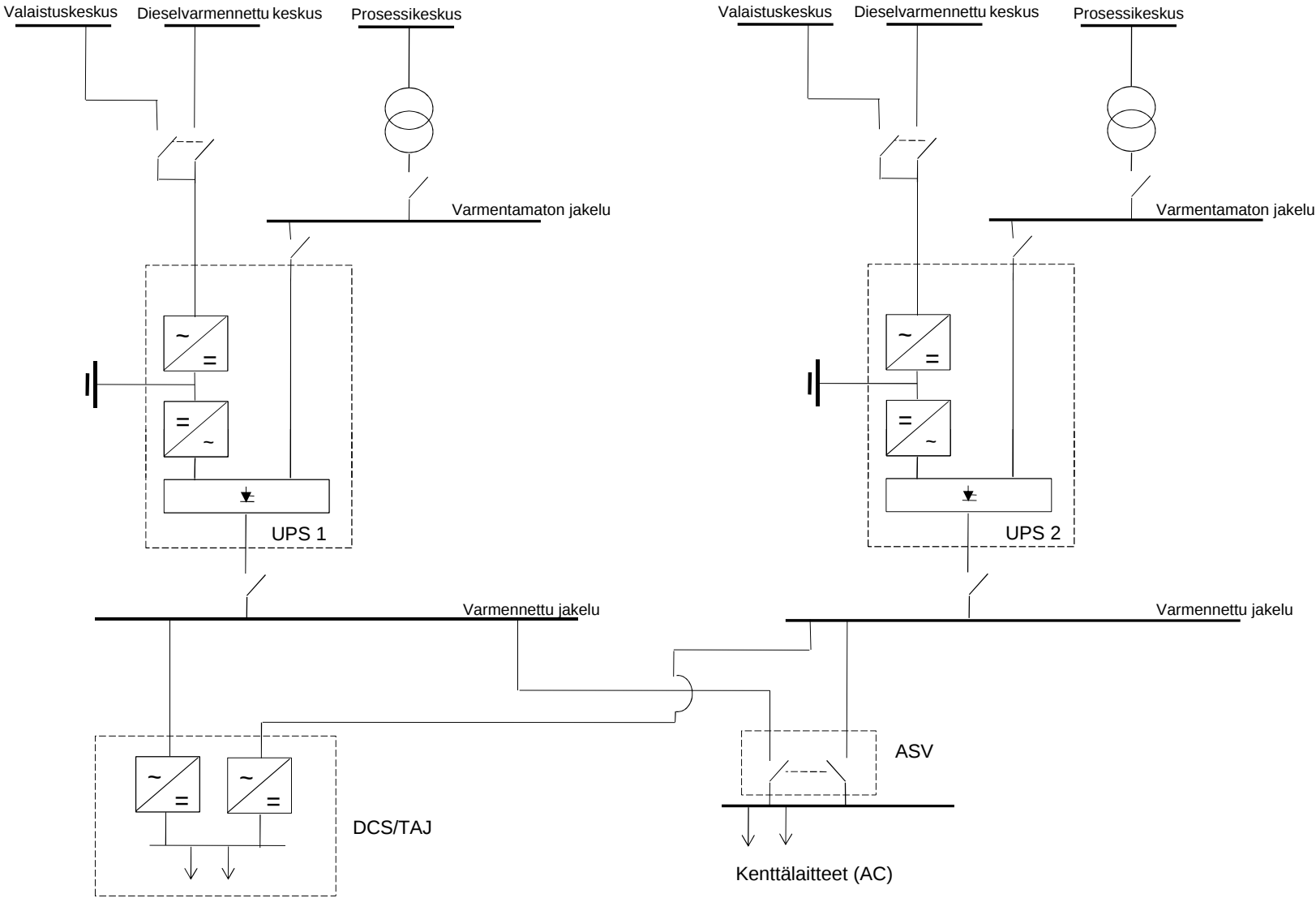
LIITE 1: UPS-verkkovaihtoehdot

Vaihtoehto 1: "As usual"



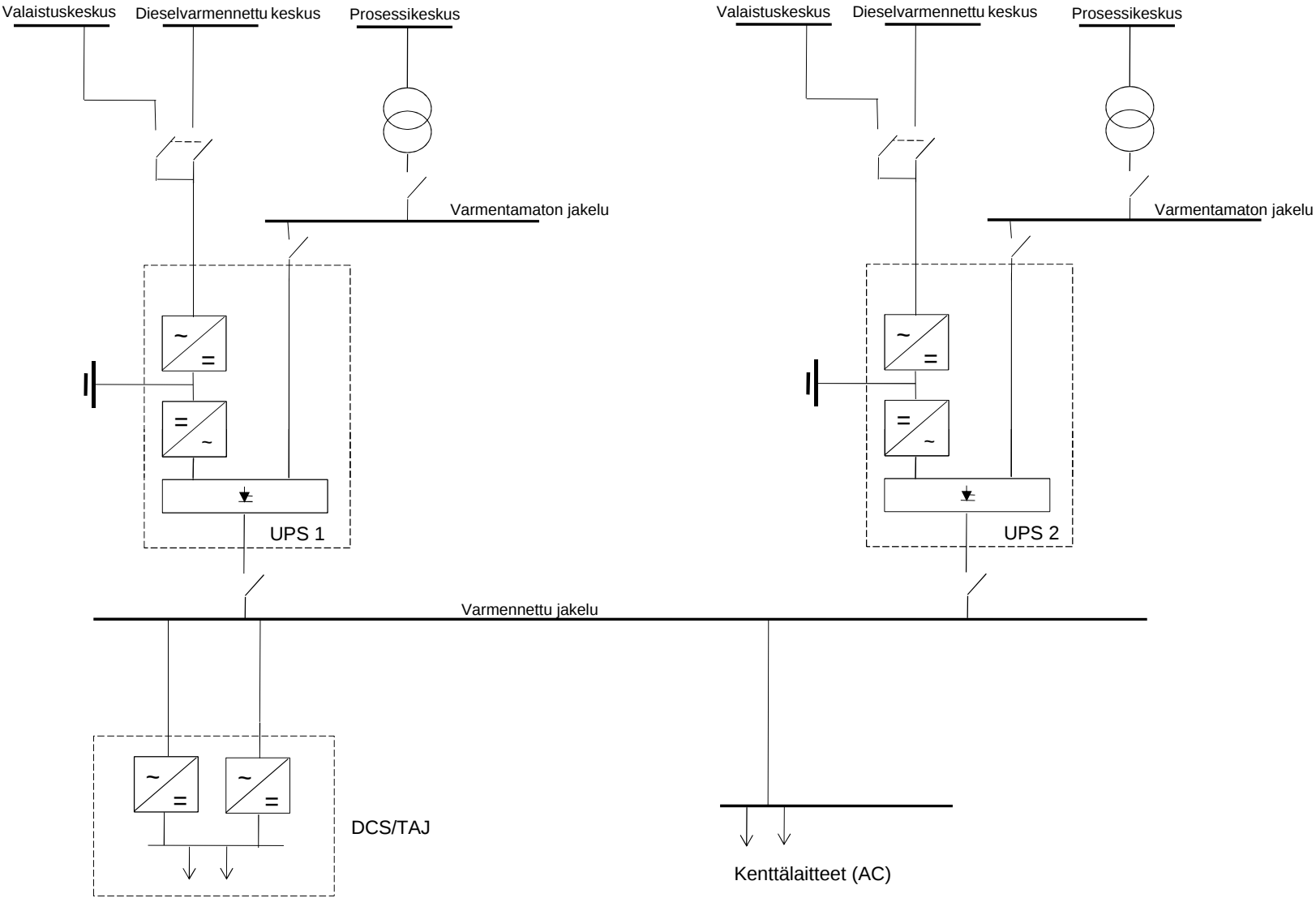
LIITE 1: UPS-verkkovaihtoehdot

Vaihtoehto 2: "Pöyry"



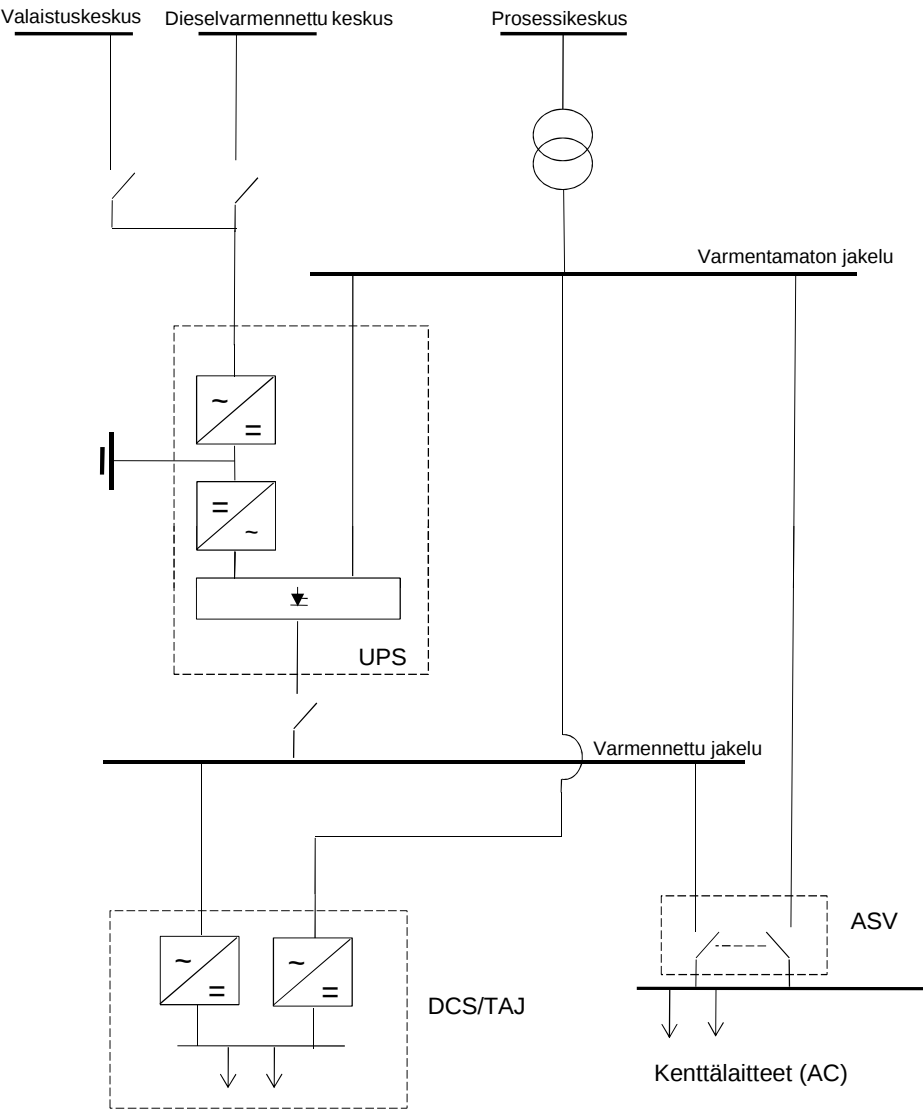
LIITE 1: UPS-verkkovaihtoehdot

Vaihtoehto 3: "Wisa"



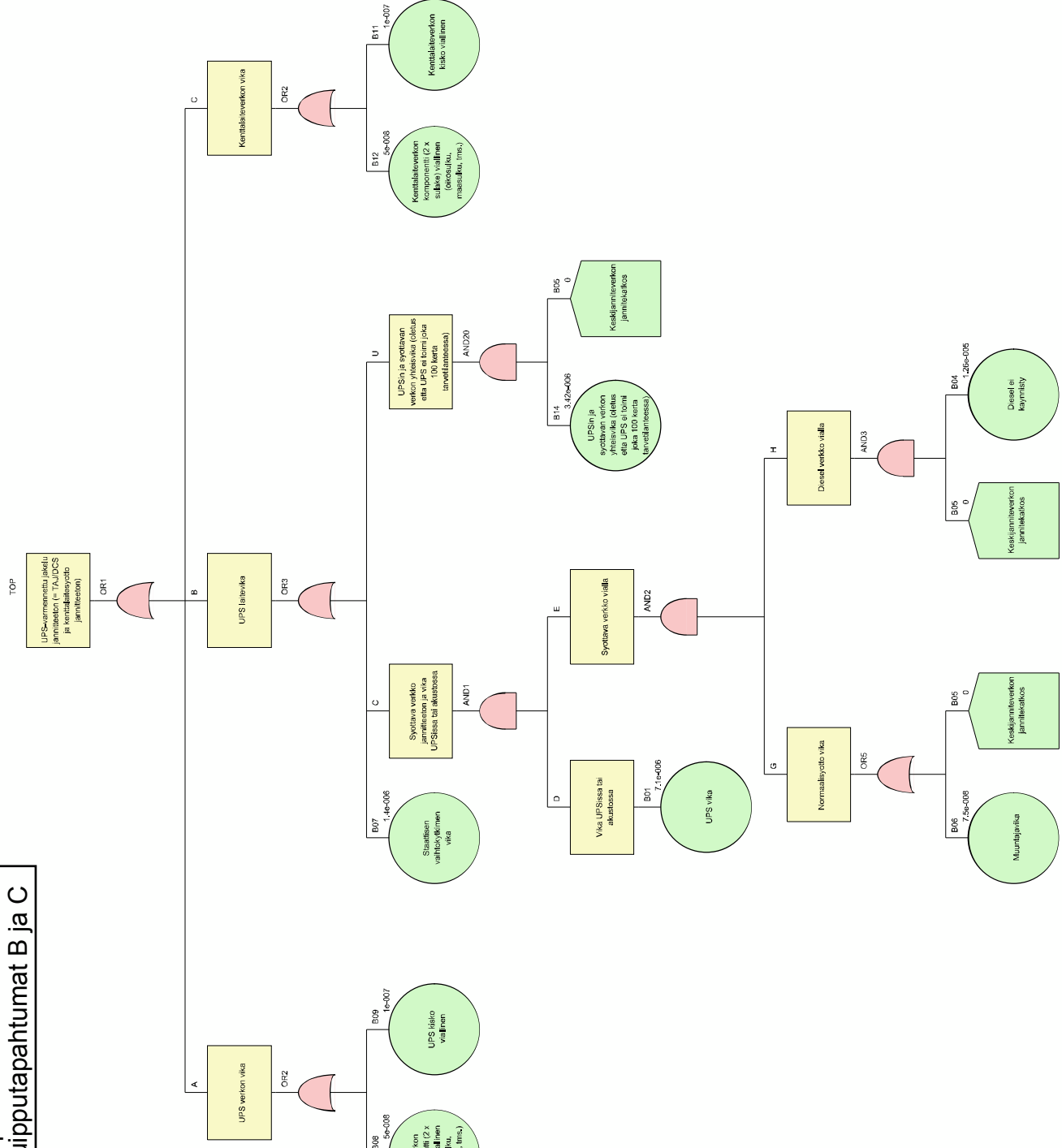
LIITE 1: UPS-verkkovaihtoehdot

Vaihtoehto 4: "Metso"



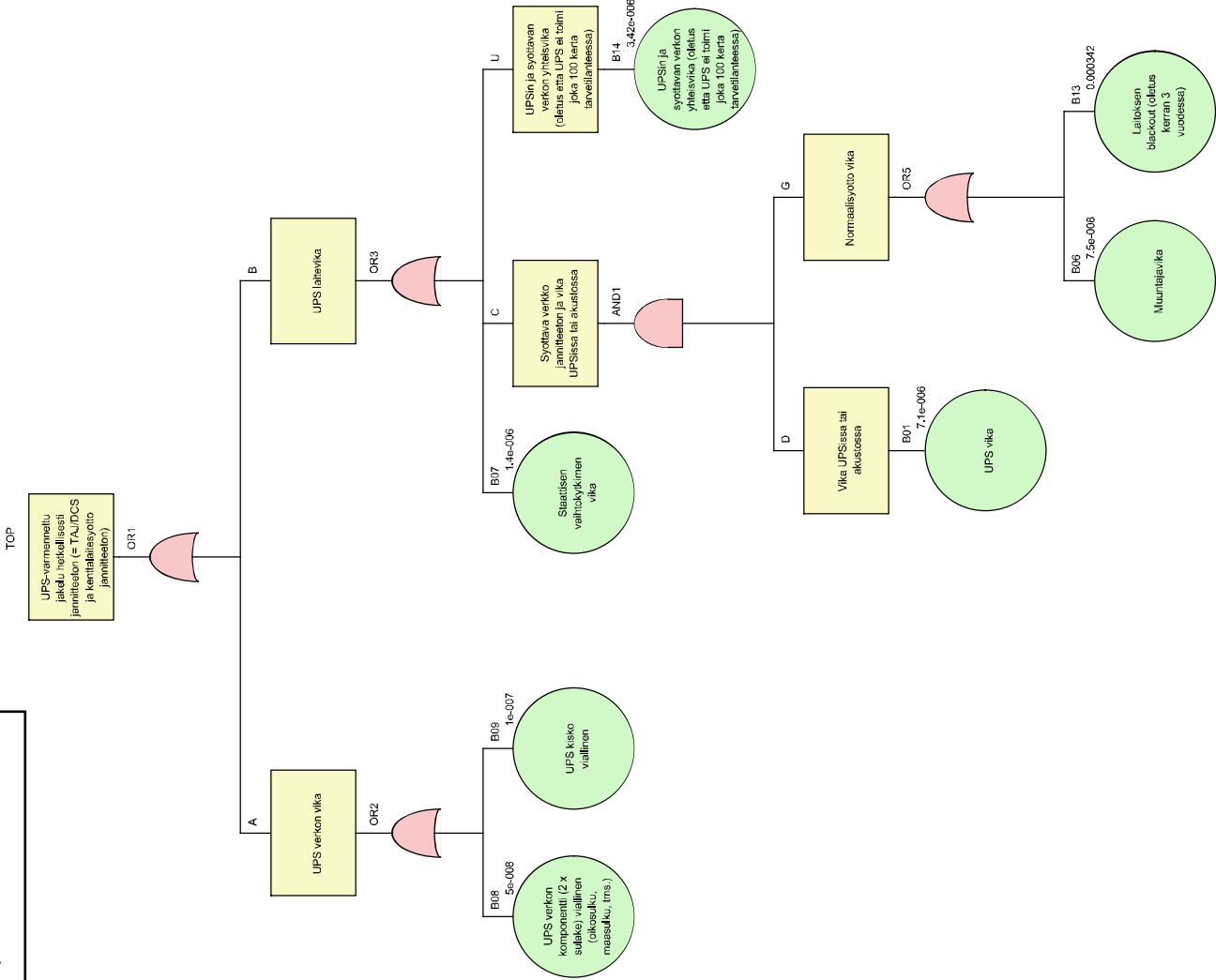
LIITE 2: Vikapuut UPS-verkoista -verkko 1, Huipputapahtumat B ja C

Tree: UPS-verkko 1.fta
Database: UPS-verkko 1.ped

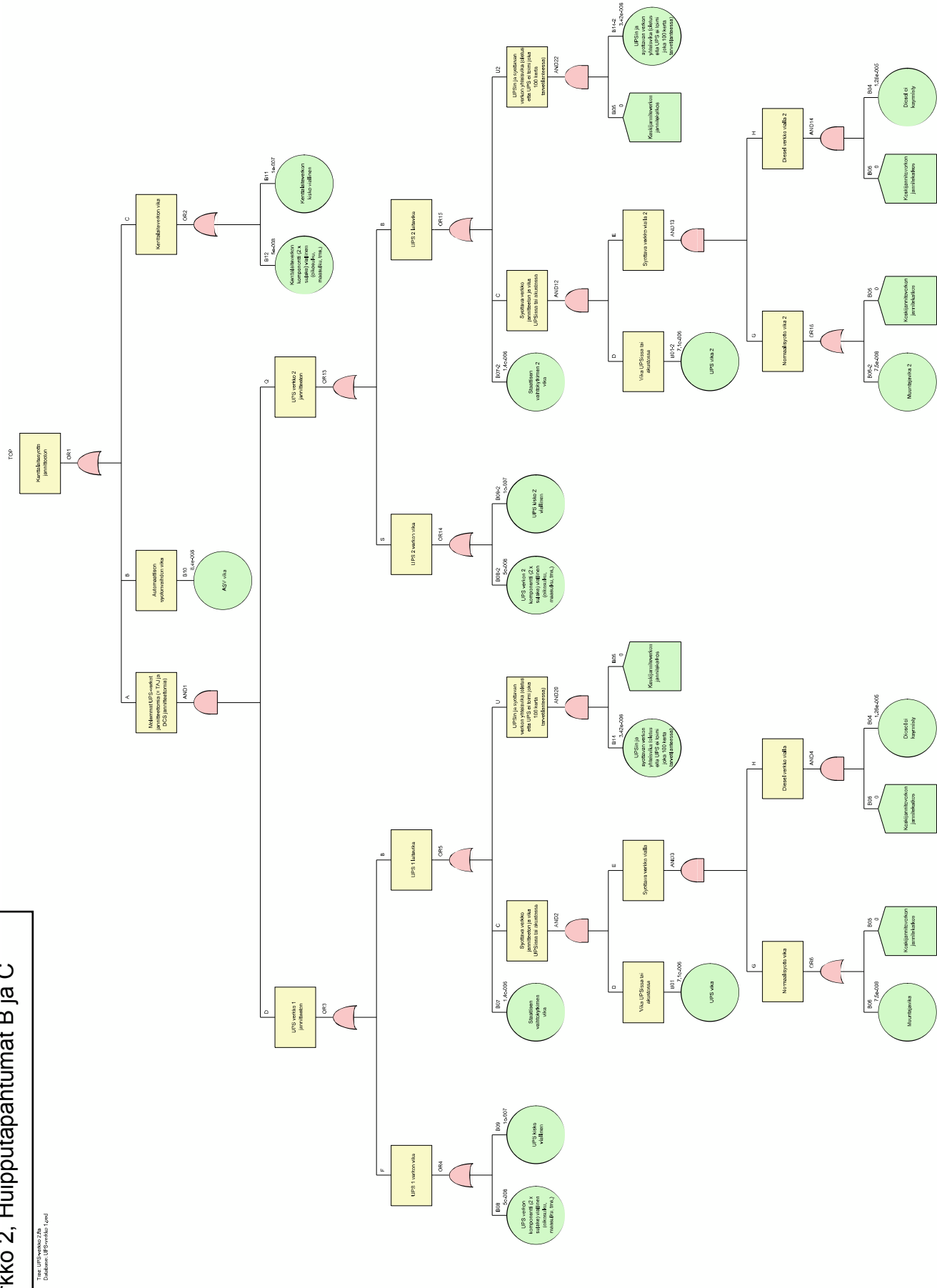


LIITE 2: Vikapuut UPS-verkoista -
verkko 1, Huippupahtuma A

Tied: UPS-verkko 1-2.tif
Database: UPS-verkko 1.ppt

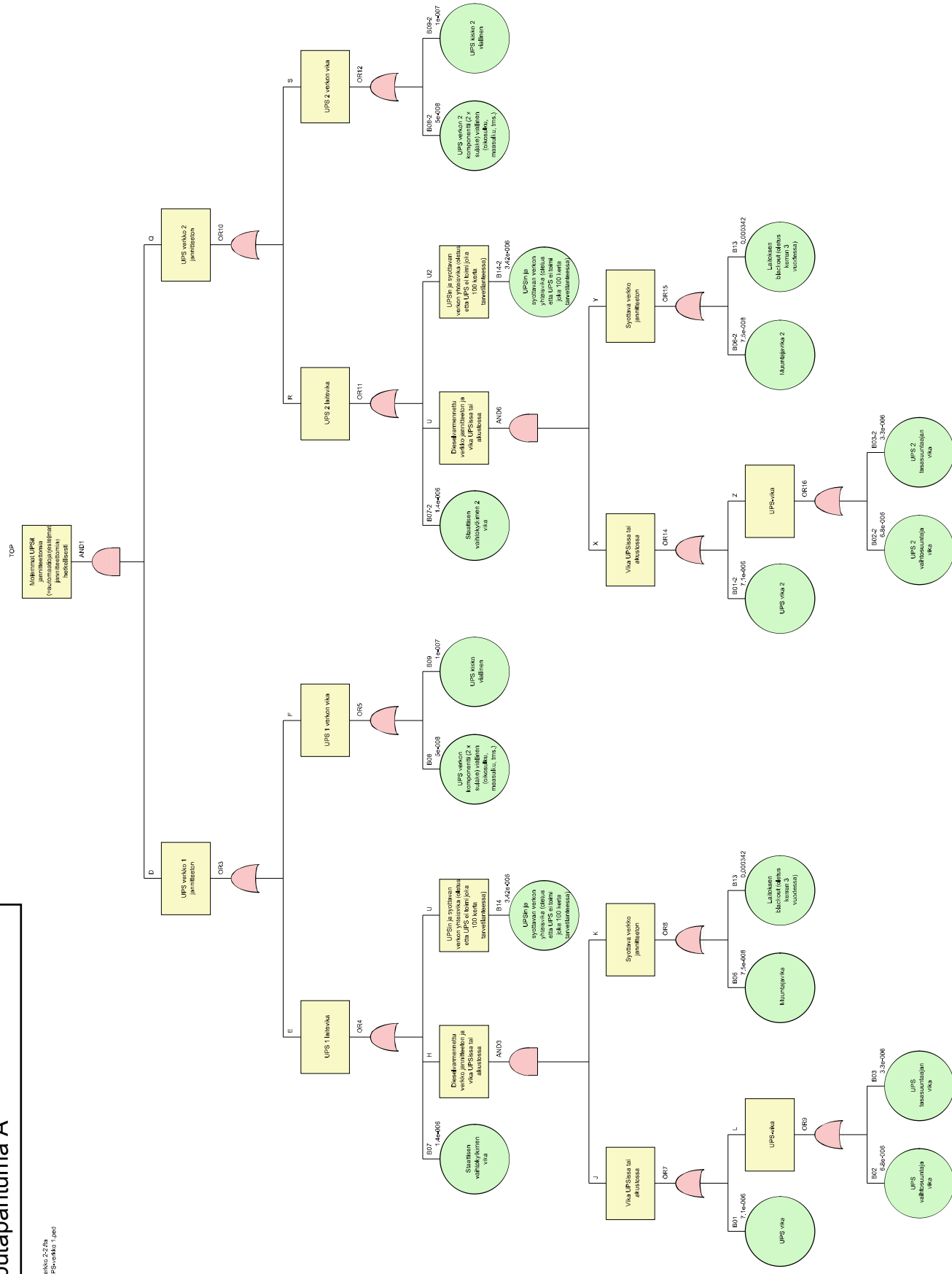


LIITE 2: Vikapuut UPS-verkoista -
verkko 2, Huipputapahtumat B ja C



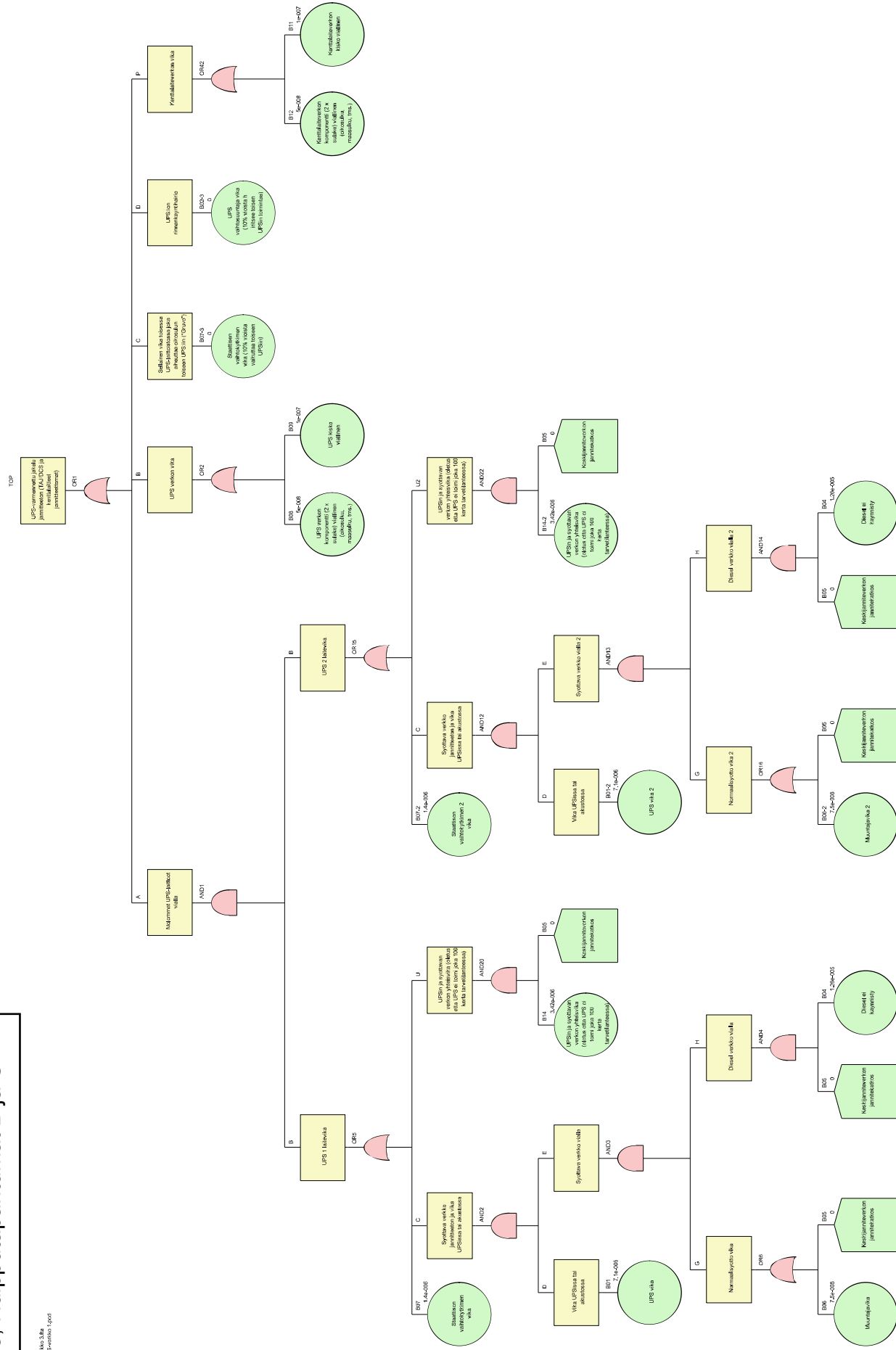
**LIITE 2: Vikapuut UPS-verkoista - verkko
2, Huipputapahtuma A**

Tree: UPS-verkko 2-2.fta
Database: UPS-verkko 1.ped



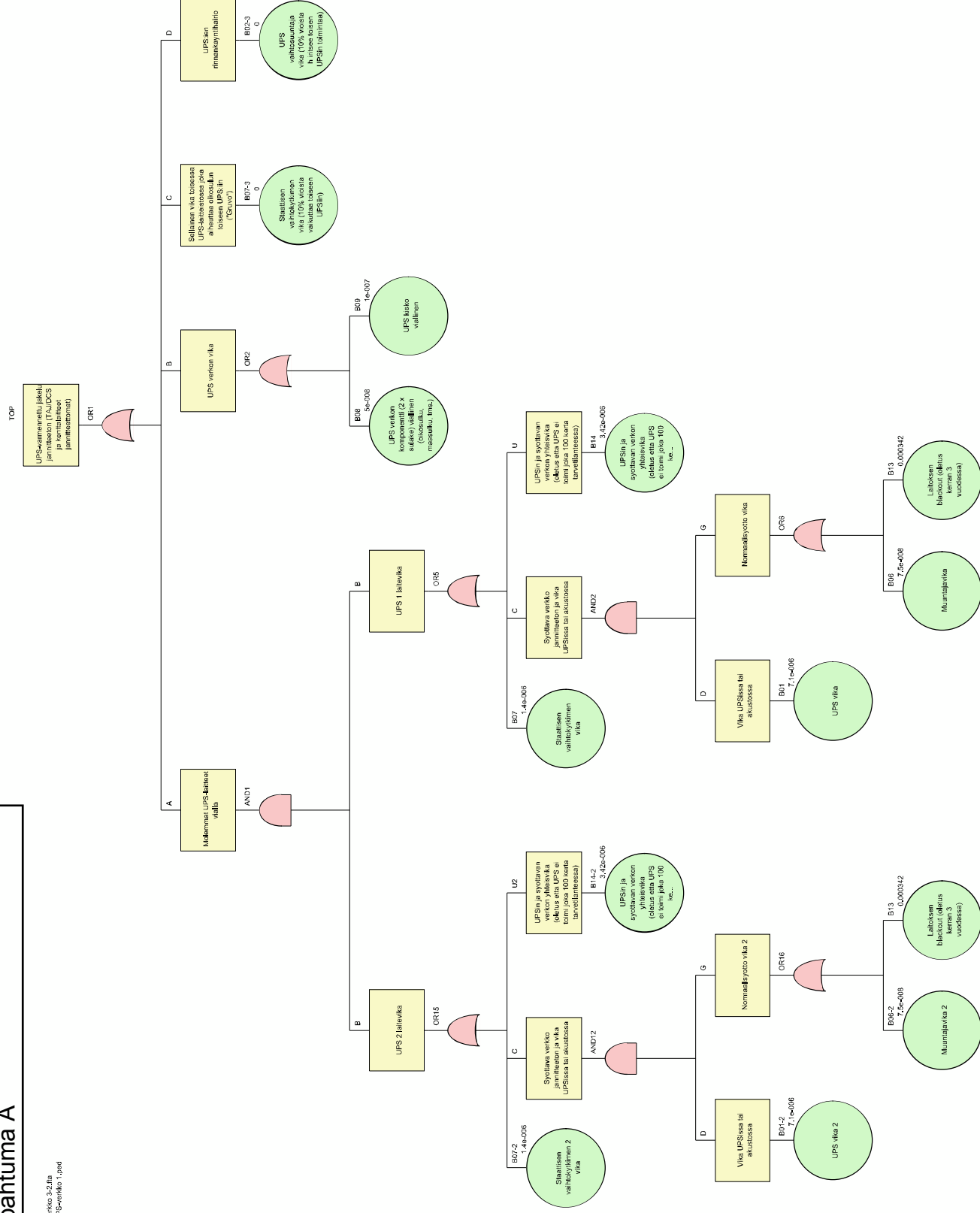
LIITE 2: Vikapuut UPS-verkoista -
verkko 3, Huipputapahtumat B ja C

Tree: UPS-verkiko 3.ftz
Database: UPS-verkiko 1.pod

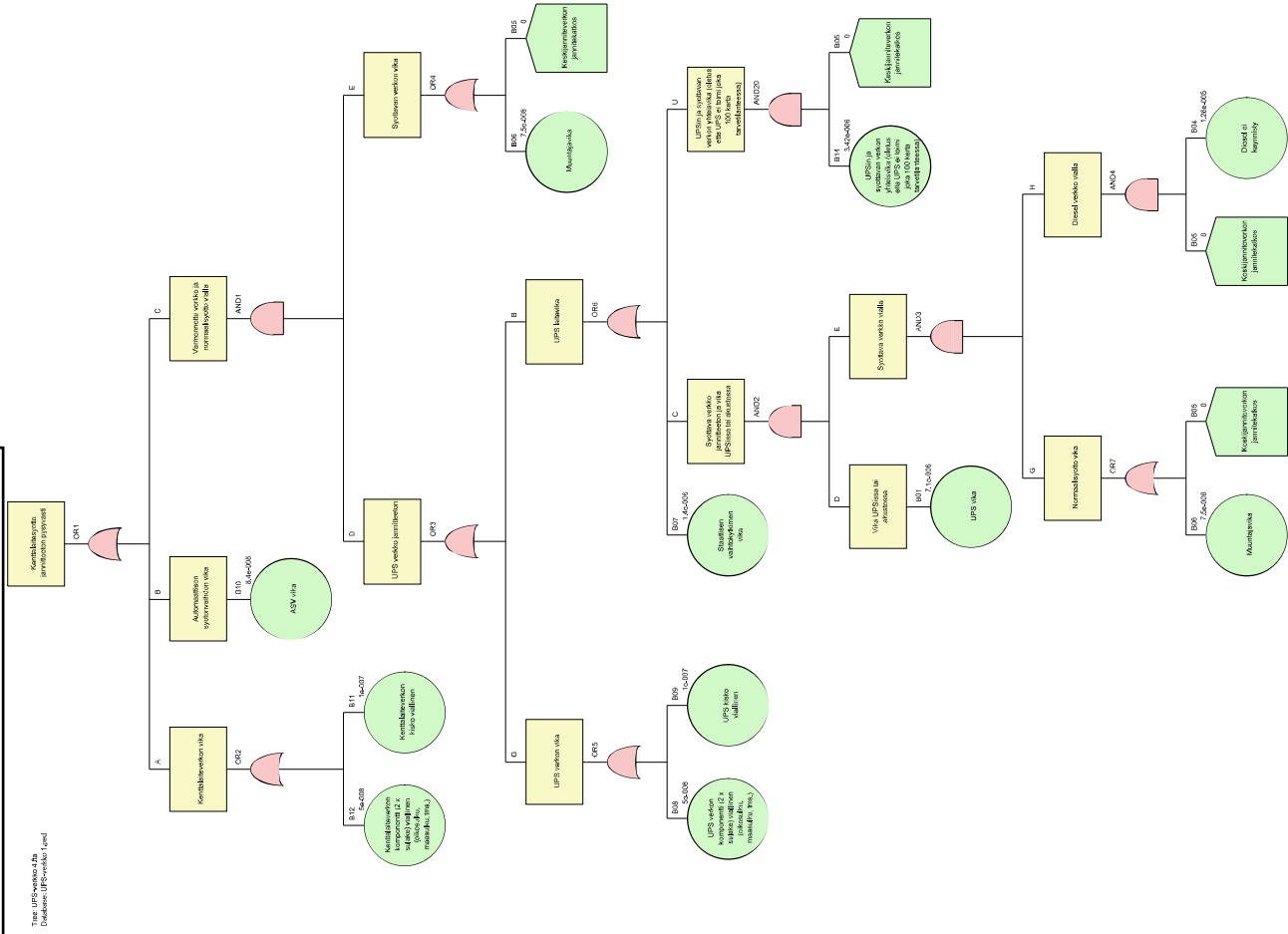


LIITE 2: Vikapuut UPS-verkoista - verkko 3, Huipputapahtuma A

Tree: UPS-verkko 3-2.flu
Database: UPS-verkko 1.ped

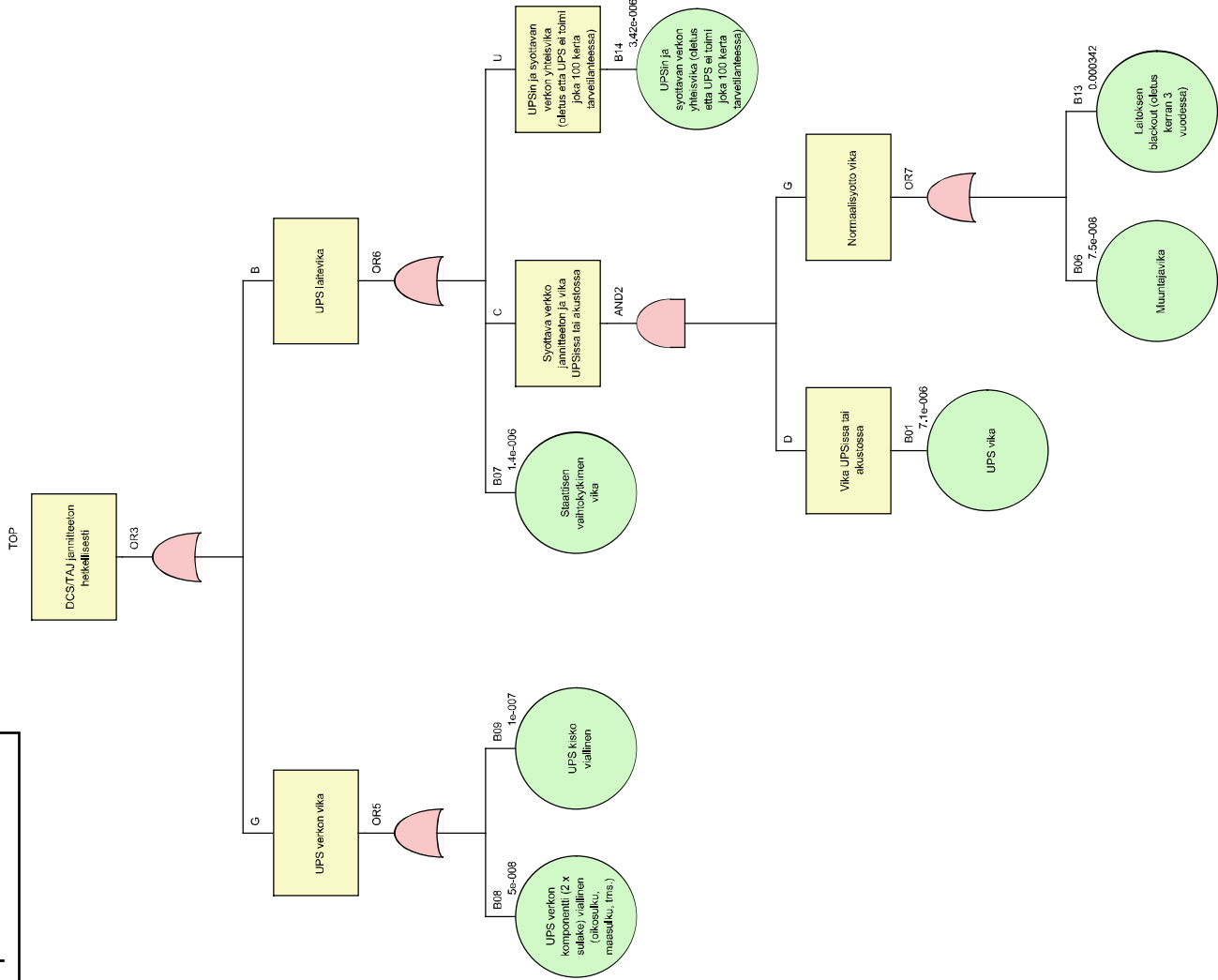


LIITE 2: Vikapuut UPS-verkoista -
verkko 4, Huipputapahtumat B ja C



LIITE 2: Vikapuut UPS-verkoista -
verkko 4, Huipputapahtuma A

Tree: UPS-verkko 4-2.tif
Database: UPS-verkko_1.pod



LIITE 3: Vikadata

ID	Kohde	Vikamoodi	λ_d
B01 B01-2	Akusto	Toiminnallinen vika	$7,1 \times 10^{-6} / h$
B02 B02-2 B02-3	Vaihtosuuntaaja	Toiminnallinen vika	$6,8 \times 10^{-6} / h$
B03 B03-2	Tasasuuntaaja	Toiminnallinen vika	$3,3 \times 10^{-6} / h$
B04	Dieselgeneraattori	Ei käynnisty	$\lambda_s = 12,6 \times 10^{-6} / h$ $q_0 = 3,0 \times 10^{-4} / \text{tarve}$
B05	Keskijänniteverkko	Sisäiset ja ulkoiset viat yhteensä	$3/10 \text{ a} \approx 34,0 \times 10^{-6} / h$
B06	Muuntaja (pieni)	Toiminnallinen vika	$7,5 \times 10^{-8} / h$
B07 B07-2 B07-3	Staatinen kytkin	Toiminnallinen vika	$1,4 \times 10^{-6} / h$
B08 B08-2 B12	Sulake	Odottamaton laukeaminen	$2,5 \times 10^{-8} / h$
B09 B09-2 B11	Kiskosto (< 500 V (AC))	Toiminnallinen vika	$1,0 \times 10^{-7} / h$
B10	Kontaktori	Toiminnallinen vika	$84,0 \times 10^{-9} / h$
ei käytetty	Dieselgeneraattori	Odottamaton pysähtyminen	$16,5 \times 10^{-4} / h$
ei käytetty	Keskijänniteverkko	Sisäinen häiriö	1/10 a
ei käytetty	Keskijänniteverkko	Ulkoinen häiriö	1/5 a

LIITE 4

**KTR: Soodakattilan savukaasuräjähdys, Oulun yliopisto
– loppuraportti 28.8.2012**

Suomen Soodakattilayhdistys ry
Savukaasuräjähdyks soodakattilassa
28.8.2012
Janne Pesonen

ESIPUHE

Kiitän professori Ulla Lassia Oulun yliopiston kemian laitokselta sekä insinööri Reijo Hukkasta Stora Enso Oy:stä saamastani ohjauksesta selvityksen teon aikana.

Oulussa 28.8.2012

Janne Pesonen

SISÄLLYSLUETTELO

ESIPUHE

1. JOHDANTO.....	5
2. YLEISTÄ KAASURÄJÄHDYKSISTÄ.....	7
3. TEORIAA JA MÄÄRITELMIÄ.....	8
3.1 Räjähdyks8	
3.2 Palaminen ja stoikiometrinen koostumus.....8	
3.3 Kaasuräjähdyks.....8	
3.4 Liekin nopeus ja palamisnopeus9	
3.5 Palonopeus.....9	
3.6 Deflagraatio9	
3.7 Detonaatio.....10	
3.8 Turbulenssi10	
3.9 Syttymisrajat ja räjähdysrajat10	
3.10 Minimisyttymisenergia ja itsesyttymislämpötila11	
3.11 Adiabaattinen liekin lämpötila.....12	
4. KAASURÄJÄHDYKSET13	
4.1 Räjähdyksen kaasupilven muodostuminen13	
4.2 Deflagraatio14	
4.2.1 Polttoaine ja sen konsentraatio sekä kaasupilven koko14	
4.2.2 Sytyttimen sijainti ja voimakkuus15	
4.2.3 Tuuletusaukot ja tilassa olevat rakenteelliset esteet15	
4.3 Detonaatio.....16	
5. SOODAKATTILASSA MUODOSTUVAT PALAVAT KAASUT17	
5.1 Yleistä palamisesta soodakattilassa17	
5.2 Pyrolyysin aikana vapautuvat kaasut18	
5.3 Koksen palaminen soodakattilassa19	
5.4 Soodakattilan alaosan kaasukoostumus21	
6. VEDYN JA HIILIMONOKSIDIN PALAMINEN JA SIIHEN VAIKUTTAVAT TEKIJÄT.....	24
6.1 Syttymisrajat.....24	
6.1.1 Yksittäiset kaasut.....24	

6.1.2	Vedyn ja hiilimonoksidin seokset	25
6.2	Happipitoisuus ja inertoivat kaasut	28
6.2.1	Yksittäiset kaasut.....	28
6.2.2	Vedyn ja hiilimonoksidin seokset	29
6.3	Vesihöyry	31
6.3.1	Yksittäiset kaasut.....	31
6.3.2	Vedyn ja hiilimonoksidin seokset	32
6.4	Lämpötila.....	33
6.4.1	Yksittäiset kaasut.....	33
6.4.2	Vedyn ja hiilimonoksidin seokset	35
6.5	Sytytin	37
6.6	Paine	38
7.	POHDINTA JA JOHTOPÄÄTÖKSET.....	39
7.1	H ₂ -CO-seoksen konsentraatio.....	40
7.2	Inertit kaasut	41
7.3	Lämpötila.....	42
7.4	Happipitoisuus	46
8.	YHTEENVETO.....	49
9.	VIITTEET	51

1. JOHDANTO

Tämän selvityksen tavoitteena oli kirjallisuuden avulla tutkia turvallisen savukaasukoostumuksen raja-arvoja (syttymisrajat, minimihappipitoisuus) ja niihin vaikuttavia tekijöitä (mm. lämpötila, inerttikaasut, paine). Selvityksessä pyrittiin löytämään turvallinen yläraja happipitoisuudelle, jonka alapuolella savukaasuräjähdyistä ei voisi tapahtua. Tavoitteena oli myös tehdä ehdotuksia TLJ-järjestelmien rakentamisen ohjeistukseen löydetyn tutkimustiedon avulla. Aihe osoittautui hyvin haastavaksi ja varsinkin korkeammissa lämpötiloissa ($> 300\text{ °C}$) tuotettu tutkimustieto havaittiin puutteelliseksi. Tämän vuoksi selvityksen tekoon varatun lyhyen ajanjakson aikana ei kyetty tekemään syvällisiä, luotettavia johtopäätöksiä turvallisesta savukaasukoostumuksesta. Tämä raportti antaa kuitenkin tietoa kaasuräjähdyksiin ja niiden voimakkuuteen sekä vedyn ja hiilimonoksidin syttyvyyteen liittyvistä tekijöistä ja sitä voidaan käyttää taustatietona mahdollisissa tulevilla selvityksissä ja myös TLJ-järjestelmien suunnittelussa.

Soodakattiloissa tapahtuvat räjähdykset voivat olla huomattava riski niin henkilökunnan turvallisuudelle kuin tehtaan toiminnalle. Perinteisesti soodakattiloissa tapahtuvien räjähdysten on katsottu olevan yksinomaan sulavesiräjähdyksiä, jotka ovat seurausta kattilaan vuotaneen veden nopeasta höyrystymisestä sulan ja veden sekoittuessa keskenään. Osan soodakattiloissa aiheutuvista räjähdyksistä havaittiin johtuvan mustalipeästä vapautuvista palavista pyrolyysikaasuista vasta 1980-luvun puolivälissä.¹ Normaalitylanteessa nämä kaasut palavat sitä mukaa kun niitä vapautuu kattilaan, mutta esimerkiksi tilanteessa jossa palaminen tapahtuu epätäydellisesti vajaassa ilmamäärässä, saattaa kattilaan kerääntyä räjähdysvaarallinen seos palavia kaasuja. Pyrolyysin lisäksi palavia kaasuja muodostuu soodakattilassa koksen palamisen aikana, koksen reagoidessa hiilidioksidin ja vesihöyryn kanssa.

Jotta kaasuräjähdys voisi tapahtua, täytyy muutaman perusedellytyksen täyttyä. Kaasun tulee olla palavaa, sen konsentraation tulee olla syttymisrajojen sisällä ja kaasupilvi (polttoaine-ilmaseos) täytyy muodostua ennen syttymistä. Jos kaasu syttyy välittömästi vapautuessaan, tapahtuu normaali palaminen.

Soodakattiloissa tapahtuneista räjähdyksistä löytyy tietoa ainakin Karjusen¹ raportista ja lyhyesti myös BLRBAC:in² ohjeistuksesta. BLRBAC:in² ohjeistuksessa mainitaan yhteensä viisi pyrolyysikaasuista johtunutta räjähdystä 1980- ja 1990-luvuilla

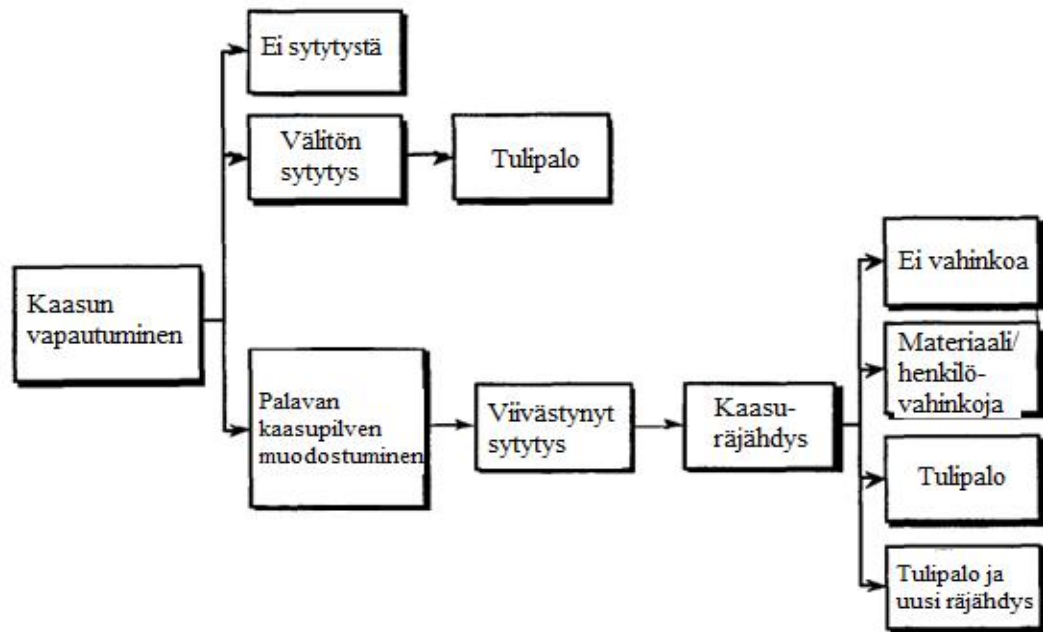
Pohjois-Amerikassa. Karjusen¹ raportissa mainitaan lukuisia tapauksia, joissa on syytä epäillä pyrolyysikaasujen aiheuttamaa kaasuräjähdyistä.

Pyrolyysin ja koksen palamisen aikana muodostuvista palavista kaasuista aiheutuvat savukaasuräjähdykset ovat aiemman suomalaisen TLJ-ohjeistuksen ulkopuolella, mutta Karjusen¹ raportissa on lyhyesti käsitelty vetyräjähdyksiä sulavesiräjähdyksen yhteydessä. BLRBAC:in³ ohjeistuksessa pyrolyysikaasuräjähdykset ovat mukana. Käytännössä TLJ-järjestelmiä rakennettaessa on tapana tehdä lukitus happipitoisuudelle, jolla kattilassa muodostuvien palavien savukaasukomponenttien aiheuttama kaasuräjähdykset saadaan estettyä. Lukituksista on aiheutunut käytettävyyden laskua ja lukituksia on jouduttu muuttamaan suunnittelemattomasti.

Merkittävimmät soodakattilassa muodostuvat palavat kaasut ovat hiilimonoksidi ja vety. Sen vuoksi tässä selvityksessä keskityttiin pelkästään niiden palominaisuuksiin. Selvityksen alussa käydään läpi kaasuräjähdyksiin sekä palamiseen liittyvää teoriaa ja käsitteitä sekä käsitellään kaasuräjähdyksen voimakkuuteen vaikuttavia tekijöitä. Kaasuräjähdyksiä käsittelevät luvut 2 - 4 on pääosin referoitu Bjerketvedtin⁵ ja muiden teoksesta *Gas Explosion Handbook*. Selvityksen loppuosassa käsitellään vedyn ja hiilimonoksidin palamista ja siihen vaikuttavia tekijöitä. **Luvussa 7 esitetään aineiston pohjalta tehtyä arviointia H₂-CO-seosten syttymisrajoista soodakattiloissa ja syttymiseen vaadittavista minimihappipitoisuuksista korkeammissa lämpötiloissa (> 300 °C).**

2. YLEISTÄ KAASURÄJÄHDYKSISTÄ

Kaasuräjähdyksessä kaasupilvi (polttoaine-ilma tai polttoaine-hapetin) palaa nopeasti, jolloin tapahtuu nopea paineen nousu. Kaasuräjähdyksessä voi tapahtua esimerkiksi prosessilaitteistossa, putkistossa, rakennuksessa tai ulkotiloissa.⁴



Kuva 1. Tapahtumapuun palavan kaasun vapautuessa ympäristöön (kuvaa muokattu).⁴

Kuvassa 1 on esitetty mahdolliset tapahtumavaihtoehdot palavan kaasun vapautuessa ympäristöön. Jos kaasun konsentraatio ei ole syttymisrajojen sisäpuolella tai sytytyslähde puuttuu, kaasupilvi laimenee ja hajoaa. Jos syttyminen tapahtuu välittömästi kaasun vapautuessa, kaasu palaa normaalisti. Jotta kaasuräjähdyks voisi tapahtua, täytyy sytytyksen tapahtua viiveellä, jolloin palava polttoaine-ilmakeos pääsee syntymään ensin. Lievimmässä tapauksessa kaasuräjähdyks ei aiheuta lainkaan vahinkoa ja pahimmassa tapauksessa voi aiheutua tulipalo ja uusia räjähdys.⁴

Liekin voi edetä kahdella eri tavalla kaasupilven syttyä. Vaihtoehdot ovat deflagraatio (humahdus, räjähtävä palaminen) tai detonaatio (voimakas räjähdys). Termeille ei ole olemassa suomen kielessä täsmällisiä vastineita, mutta deflagraatio on ruudin palamista muistuttava humahdus ja detonaatio on voimakas räjähdys.^{4,5}

Kaasuräjähdyksen voimakkuuteen vaikuttavat useat eri tekijät, joten räjähdysten vaikutuksia on ennalta vaikea arvioida.⁴

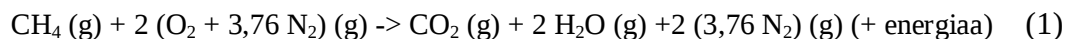
3. TEORIAA JA MÄÄRITELMIÄ

3.1 Räjähdyks

Räjähdyks on tapahtuma, jota seuraa nopea paineen nousu. Paineen nousun voi aiheuttaa esimerkiksi räjähdysaine, paineastian rikkoutuminen tai kaasun palaminen.⁴

3.2 Palaminen ja stoikiometrinen koostumus

Palamisessa polttoaine hapettuu, jolloin vapautuu lämpöä ja yleensä myös valoa. Esimerkiksi metaanin palaminen ilmassa tapahtuu reaktioyhtälön 1 mukaisesti.⁴



Hiilivetyjen täydellisessä palamisessa reaktiotuotteet ovat hiilidioksidi (CO_2) ja vesi (H_2O). Lisäksi reaktiossa vapautuu runsaasti lämpöä. Todellinen palamisprosessi on huomattavasti yllä olevaa monimutkaisempi tapahtuma.⁴

Jos polttoaineen ja hapettimen konsentraatiot ovat tasapainossa siten, että palamisreaktion jälkeen jäljelle ei jää kumpaakaan, sanotaan koostumusta stoikiometriseksi koostumukseksi (reaktioyhtälö 1). Räjähdyksen sattuessa stoikiometrinen koostumus antaa useimmiten suurimman räjähdyspaineen. Jos palaminen tapahtuu vajaassa ilmamäärässä, niin reaktiotuotteena syntyy hiilidioksidin lisäksi myös hiilimonoksidia.⁴

3.3 Kaasuräjähdyks

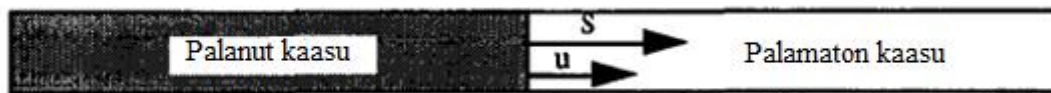
Kaasuräjähdyksessä kaasupilven (polttoaine-ilma) palaminen aiheuttaa nopean paineen nousun. Kaasuräjähdykset on tapana jakaa kolmeen luokkaan sen mukaan minkälaisessa tilassa ne tapahtuvat. Suljetut kaasuräjähdykset tapahtuvat esimerkiksi putkistoissa tai säiliöissä. Osittain suljetut kaasuräjähdykset tapahtuvat esimerkiksi osittain avoimissa rakennuksissa. Avoimet kaasuräjähdykset tapahtuvat avoimissa tiloissa. Termejä ei ole tarkasti määritetty ja usein kaasuräjähdyks voi kuulua yhtä aikaa kahteen ryhmään.⁴

3.4 Liekin nopeus ja palamisnopeus

Liekin nopeus (S) on nopeus, jolla liekki etenee suhteessa paikallaan olevaan kiintopisteeseen. Palamisnopeus (U) on nopeus, jolla liekin eturintama etenee suhteessa palamattomaan kaasuun liekin edellä (kuva 2.). Nopeuksien suhdetta kuvataan kaavalla 1. Tyypilliset liekin nopeudet hiilivedyillä ovat luokkaa 3 – 6 m/s.⁴

$$S = U + u \quad (1)$$

missä u = liekin edellä kulkevan palamattoman kaasun nopeus



Kuva 2. Liekin eteneminen putkessa (kuvaa muokattu).⁴

3.5 Palonopeus

Palonopeus (kg/s) on palamisessa kuluvan polttoaineen määrä aikayksikössä. Palonopeudella voidaan mitata räjähdyksessä vapautuvan energian määrää.⁴

3.6 Deflagraatio

Deflagraatiossa (räjähtävä palaminen) liekki etenee äänennopeutta hitaammin, ts. äänennopeus liekin edellä olevassa palamattomassa kaasussa on liekin nopeutta suurempi (vrt. kuva 2). Tyypilliset liekin nopeudet deflagraatiossa ovat luokkaa 1 – 1000 m/s. Jos deflagraatio on hyvin voimakas, palamisen aiheuttama paineaalto saattaa kulkea liekin edellä. Deflagraatio on kaasuräjähdyksissä selvästi detonaatiota yleisempi.⁴

3.7 Detonaatio

Detonaatiossa (voimakas räjähdys) liekki etenee äänennopeutta nopeammin. Detonaatiossa iskuaalto kulkee edellä ja liekki seuraa välittömästi perässä. Käytännössä iskuaalto kuumentaa kaasun ja aiheuttaa sen syttymisen. Kaasuräjähdyksen tapauksessa räjähdysnopeudet ovat tyypillisesti luokkaa 1500 – 2000 m/s ja maksimipaine on 15 – 20 atm. Detonaatio voi tapahtua joko suoraan voimakkaan räjähteen räjähtäessä tai deflagraatio voi muuttua detonaatioksi, kun deflagraatioaallon nopeus kasvaa sen törmäillessä tiellä oleviin esteisiin. Kaasuräjähdyksen kohdalla detonaatio tapahtuu ainoastaan poikkeusolosuhteissa.⁴

3.8 Turbulenssi

Virtaukset voidaan jakaa laminaarisiin ja turbulenteihin virtauksiin. Laminaarinen virtaus tapahtuu yhdensuuntaisissa kerroksissa, kun taas turbulентtinen virtaus on epäsäännöllisessä liikkeessä. Kuvassa 3 on esitetty laminaarinen ja turbulентtinen virtaus.⁴



Kuva 3. Laminaarinen ja turbulентtinen virtaus (kuvaa muokattu).⁴

Turbulenssilla on suuri vaikutus liekin etenemiseen kaasupilvessä. Turbulenssi nopeuttaa lämmön siirtymistä ja näin ollen kiihdyttää palonopeutta.⁴

3.9 Syttymisrajat ja räjähdysrajat

Kaasu-ilmaseos palaa ainoastaan jos kaasun konsentraatio on alemman ja ylemmän syttymisrajan välillä. Syttyvyyden alarajasta käytetään usein lyhennettä LFL (lower flammability limit) ja ylärajasta UFL (upper flammability limit). Toisinaan

syttymisrajoista käytetään nimitystä räjähdysrajat, mutta molemmat termit tarkoittavat samaa asiaa. Syttymisrajat määritetään kokeellisesti ja ne vaihtelevat huomattavasti eri kaasujen ja kaasuseosten välillä. Paine ja lämpötila vaikuttavat syttymisrajojen suuruuteen. Lämpötilan nostaminen laajentaa syttymisaluetta selvästi, mutta paineen vaikutus ei ole yhtä selkeä. Esimerkiksi vetykaasun syttymisalue kaventuu aluksi paineen noustessa, mutta suurilla paineilla syttymisalue alkaa jälleen laajentua. Standardiolosuhteet syttymisrajojen määrittämiseen ovat 1 atm paine ja 25 °C:een lämpötila.^{4,6}

Kaasuseosten syttymisrajat voidaan laskea Le Chatelierin kaavalla (kaava 2).^{4,6}

$$LFL_{\text{mix}} = \frac{100}{\frac{C_1}{LFL_1} + \frac{C_2}{LFL_2} + \dots + \frac{C_i}{LFL_i}} \quad (2)$$

missä, $C_1, C_2 \dots C_i$ (til.-%) on yksittäisen kaasun konsentraatio seoksessa, kun ilma on poistettu

Syttyvyyden yläraja UFL voidaan laskea vastaavasti. Kaava toimii useimpien kaasuseosten kanssa suhteellisen hyvin, mutta joidenkin seosten kohdalla tulokset poikkeavat huomattavasti kokeellisista tuloksista. Kaavasta on kehitetty myös muunnoksia ja laajennuksia, joiden tarkoituksena on parantaa sen tarkkuutta.^{4,6,7}

3.10 Minimisyttymisenergia ja itsesyttymislämpötila

Minimisyttymisenergialla tarkoitetaan pienintä energiamäärää, joka tarvitaan polttoaine-ilmaseoksen sytyttämiseen. Tarvittava energiamäärä riippuu polttoaineesta ja sen konsentraatiosta. Alhaisin minimisyttymisenergia saavutetaan yleensä stoikiometrisen koostumuksen lähistöllä. Minimisyttymisenergiat ilmassa ovat useimmiten luokkaa 0,1 - 0,3 mJ, mutta hyvin helposti syttyvillä kaasuilla, kuten vety, vaadittavat energiat ovat kertalukua pienempiä.⁴

Itsesyttymislämpötilalla tarkoitetaan lämpötilaa, jossa palava seos syttyy spontaanisti, ilman kipinää. Tarkan määritelmän mukaan itsesyttymislämpötilalla tarkoitetaan polttoaine-ilmaseoksen kanssa kosketuksissa olevan kuuman seinän alhaisinta lämpötilaa, joka kykenee sytyttämään seoksen. Käytännössä kun kaasun

itsesyttymislämpötila on ylitetty, jatkuu palaminen spontaanisti niin kauan, kun kaasun konsentraatio on syttymisrajojen sisällä ja happea on saatavissa riittävästi.⁴

3.11 Adiabaattinen liekin lämpötila

Adiabaattinen liekin lämpötila tarkoittaa suurinta liekin lämpötilaa, joka saadaan kun polttoaineen ja hapettimen seos palaa vakiopaineessa, ilman lämpöhäviötä (seiniin, laitteisiin, jne.). Suurin liekin lämpötila saavutetaan stoikiometrisen koostumuksen lähistöllä. Kun polttoaineen konsentraatio on lähellä syttyvyyden alarajaa, on adiapaattinen liekin lämpötila samalla pienin liekin lämpötila, jolla polttoaineen palaminen voi jatkua.^{4,8}

4. KAASURÄJÄHDYKSET

4.1 Räjähävän kaasupilven muodostuminen

Räjähävä kaasupilvi voi muodostua esimerkiksi kun palavaa kaasua pääsee pakenemaan säilytysastiasta tai kun palava neste höyrystyy.⁴ Soodakattilan tapauksessa palaminen tapahtuu pelkistymisvyöhykkeellä (primääri-ilma) vajaassa ilmamäärässä, jolloin palamistuotteina syntyy myös vety- ja hiilimonoksidikaasuja, jotka normaalisti palavat kattilan ylemmissä kerroksissa (sekundääri-ilma ja tertiääri-ilma) hiilidioksidiksi ja vedeksi. Jos palaminen kattilassa jostain syystä häiriintyy ja kaasut eivät syty, saattaa kattilaan muodostua räjähtävä kaasupilvi.^{9,10,11}

Kaasuräjähdyksen tapahtuminen edellyttää, että muutama perusedellytys täyttyy: (i) kaasun tulee olla palavaa, (ii) kaasun konsentraation tulee olla syttymisrajojen sisällä ja (iii) kaasupilvi (polttoaine-ilmaseos) täytyy muodostua ennen kaasun syttymistä. Jos kaasu syttyy välittömästi vapautuessaan, tapahtuu normaali palaminen. Kaasupilven syttyminen edellyttää myös riittävän voimakasta sytytyslähdettä. Syttymiseen vaadittava minimisyttymisenergia riippuu kaasusta ja sen konsentraatiosta.^{4,5}

Kaasuräjähdyksen voimakkuuteen vaikuttavia tekijöitä ovat:⁴

- Käytetty polttoaine ja hapetin
- Kaasupilven koko ja polttoaineen konsentraatio
- Sytyttimen sijainti
- Sytyttimen voimakkuus
- Tuuletusaukkojen sijainti, koko ja tyyppi
- Tilassa olevat rakenteelliset esteet (turbulenssi)
- Turvajärjestelmät

Kaasuräjähdykset ovat hyvin herkkiä eri muuttujien muutoksille, joten niiden vaikutusten ja voimakkuuden ennustaminen on hyvin hankalaa.⁴ Seuraavassa käydään lyhyesti läpi muutamien tekijöiden vaikutuksia kaasuräjähdyksen voimakkuuteen pääasiassa deflagraation tapauksessa.

4.2 Deflagraatio

Deflagraatiossa räjähdysten etenemisnopeus voi vaihdella jopa kolmella kertaluvulla ja liekin etenemismekanismit poikkeavat toisistaan huomattavasti eri nopeusalueilla. Jos kaasupilven sytyttää heikko sytytyslähde (kipinä tai kuuma pinta), liekin eteneminen alkaa laminaarisena virtauksena. Laminaarinen liekki etenee hitaasti ja sen nopeus on yleensä luokkaa 3 – 4 m/s. Yleensä kaasuräjähdyksissä laminaarinen liekki alkaa kiihtyä ja muuttuu turbulenttiseksi. Turbulenssin aiheuttavat virtauksen tiellä olevat esteet (putkistot, rakenteet, prosessilaitteet jne.). Turbulenssi kiihdyttää palonopeutta, joka edelleen kiihdyttää liekin nopeutta ja aiheuttaa lisää turbulenssia. Esteitä sisältävässä, osittain suljetussa tilassa, voi liekin nopeus kiihtyä useihin satoihin metreihin sekunnissa.⁴

Deflagraation aiheuttama räjähdyspaine riippuu voimakkaasti palonopeudesta ja liekin nopeudesta. Käytännössä liekin nopeuden täytyy olla vähintään 100 m/s, jotta siitä aiheutuisi merkittävää paineen nousua tilassa. Jos palaminen tapahtuu suljetussa tilassa, ei suuren räjähdyspaineen saavuttamiseksi tarvita suurta liekin nopeutta. Stoikiometrinen ilma-polttoaineseos voi aiheuttaa jopa 8 - 9 atm:n paineen nousun suljetussa tilassa.⁴

4.2.1 Polttoaine ja sen konsentraatio sekä kaasupilven koko

Polttoaineella on suuri vaikutus kaasuräjähdysten voimakkuuteen ja reaktiivisten polttoaineiden (esim. vety) aiheuttama räjähdyspaine voi olla moninkertainen verrattuna vähemmän reaktiivisiin polttoaineisiin. Toinen hyvin merkittävä tekijä on polttoaineen konsentraatio. Jos kaasupilven konsentraatio on lähellä alempaa tai ylempää syttymisrajaa, on palonopeus hyvin hidas. Kuitenkin suljetussa tilassa voidaan saavuttaa korkea räjähdyspaine myös syttymisrajojen tuntumassa. Yleensä yksittäisen polttoaineen suurin räjähdyspaine saavutetaan stoikiometrisen koostumuksen lähistöllä. Konsentraatioalue, jolla saavutetaan suuria räjähdyspaineita, levenee suljetuissa tiloissa ja esteiden määrän kasvaessa. Kaasupilven ei välttämättä tarvitse täyttää koko tilaa, jotta saavutettaisiin suuri räjähdyspaine. Joissain tapauksissa jo noin 30 % täytöllä saavutetaan yhtä suuri räjähdyspaine kuin 100 % täytöllä. Käytännössä tämä johtuu kaasujen laajenemisesta räjähdysten yhteydessä.⁴

4.2.2 Sytyttimen sijainti ja voimakkuus

Sytyttimen sijainnilla on hyvin suuri vaikutus räjähdyspaineeseen. Yleisesti ottaen alhaisimmat räjähdyspaineet saavutetaan jos sytytin sijaitsee lähellä tuuletusaukkoa tai kaasupilven reunassa. Jos tilassa ei kuitenkaan ole riittävä tuuletusta, voi kaasupilven reunasta tapahtuva sytytys aiheuttaa voimakkaamman räjähdyspaineen kuin kaasupilven keskellä tapahtuva sytytys. Tämä johtuu siitä, että reunalta syttyessään liekki etenee pidemmän matkan, jolloin se ehtii myös kiihtyä enemmän. Vaikutus on suurimmillaan, kun osa tai kaikki seuraavista ehdoista toteutuvat: reaktiivinen polttoaine, tilassa paljon/tiheästi esteitä ja tilassa pienet tuuletusaukot.⁴

Kun kaasupilven sytyttää voimakas sytytin, kuten kaasuliekki (jet flame), voi aiheutua hyvin voimakas räjähdys. Tällaisissa tapauksissa on tapahtunut jopa muutoksia deflagraatiosta detonaatioksi räjähdysten aikana. Tyypillisesti sytyttimenä toimii kuitenkin heikko sytytyslähde kuten kipinä tai kuuma seinä ja tällöin räjähdys lähtee liikkeelle hitaasti laminaarisena liekkiä.⁴

4.2.3 Tuuletusaukot ja tilassa olevat rakenteelliset esteet

Osittain suljetussa tilassa palamistuotteiden ja/tai palamattoman kaasun tuulettaminen pois vähentää esteiden aiheuttamaa liekin nopeuden kiihtymistä ja tätä kautta paineen nousua. Käytännössä esteiden aiheuttama turbulenssi ja toisaalta tuuletuksen aikaansaama paineen lasku ovat kaksi merkittävintä stoikiometrisen ilma-polttoaineseoksen räjähdyspaineen suuruuteen vaikuttavaa tekijää osittain suljetussa tilassa. Tuuletuksen tehokkuuteen ei vaikuta ainoastaan tuuletusaukkojen koko vaan myös niiden sijainti. Pienet muutokset tuuletusaukkojen sijainnissa voivat aiheuttaa kertaluvun muutoksen räjähdyspaineeseen. Myös tuuletuksen ajankohdalla on suuri vaikutus räjähdyspaineen ja liekin nopeuden kehittymiseen. Räjähdysten alkuvaiheessa tuuletus toimii tehokkaammin kuin loppuvaiheessa. Turbulenssiin puolestaan vaikuttaa esteiden määrän lisäksi niiden koko, muoto ja sijainti. Myös tilan tai astian muodolla on vaikutusta räjähdyspaineen kehittymiseen. Putkessa paineaalto etenee tasomaisesti, kun kuutionmallisessa tilassa paineaalto pääsee liikkumaan vapaammin kaikkiin suuntiin, jolloin paineen kasvu jää pienemmäksi.⁴

Käytännössä täysin esteettömässä tilassa tapahtuva kaasuräjähdyks etenee hitaasti ja tuottaa vain hyvin pienen ylipaineen. Osittain tai kokonaan suljetussa tilassa, jossa on paljon esteitä, voi deflagraatio tuottaa hyvin korkeita räjähdyspaineita.⁴

4.3 Detonaatio

Deflagraatiosta poiketen detonaatio etenee hyvin suurilla nopeuksilla myös avoimissa tiloissa. Detonaatio on kuitenkin harvinainen kaasuräjähdyksissä. Mutta hyvin reaktiivisten polttoaineiden, kuten vedyn, aiheuttamat kaasuräjähdykset voivat tapahtua myös detonaationa. Vähemmän reaktiivisten polttoaineiden yhteydessä detonaatiot ovat epätodennäköisiä. Joissain tapauksissa voimakkaat deflagraatiot voivat muuttua detonaatioiksi. Mekanismeja ei kuitenkaan tunneta.⁴

5. SOODAKATTILASSA MUODOSTUVAT PALAVAT KAASUT

5.1 Yleistä palamisesta soodakattilassa

Mustalipeän palamisprosessia on kuvattu Raikon¹² ja muiden toimittamassa teoksessa *Poltto ja palaminen*, johon seuraavaa teksti pohjautuu. Mustalipeä ruiskutetaan muutaman millimetrin suuruisina lipeäpisaroina tulipesään noin 5 – 6 m korkeudelta. Pisara putoaa kattilan pohjalle ja kuivuu matkalla. Palaminen tapahtuu lähellä pohjaa/keossa. Periaatteessa keon pinnalla olevan koksen tulisi reagoida samaa tahtia kun uusia pisaroita putoaa pohjalle, ettei keko kasvaisi liian korkeaksi. Koksia kuitenkin tarvitaan kattilan pohjalle, jotta pelkistysprosessit voivat tapahtua keossa. Ääritilanteessa isot pisarat ehtivät pohjalle ennen kuin ovat syttyneet, ts. ne ovat vielä osittain märkiä. Tällöin pisarakoko on käytännössä liian suuri ja palaminen hidasta.¹²

Palamisilma syötetään tyypillisesti kattilaan kolmelta eri tasolta. Primääri-ilmaa syötetään tulipesän alaosasta, sekundääri-ilma syötetään jonkin matkaa primääri-ilmatason yläpuolelta ja tertiääri-ilma syötetään ylempää, lipeäsuuttimien yläpuolelta. Koko ilmamäärästä primääri-ilmaa on useimmiten 30 – 40 %, sekundääri-ilmaa 40 – 50 % ja tertiääri-ilmaa 10 – 30 %. Primääri-ilman tehtävänä on polttaa kattilan pohjalle tippuvien lipeäpisaroiden koksijäännökset ja tätä kautta lämmittää kekoa, jotta keossa tapahtuvat prosessit onnistuvat halutusti. Osa sekundääri-ilmasta palvelee samaa tarkoitusta. Primääri-ilma ei kuitenkaan ilmeisesti juuri osallistu koksijäännöksen hapettamiseen, vaan se kuluu pääasiassa koksikeosta nousevien palavien kaasujen (H_2 ja CO) polttamiseen (ks. kappale 5.3). Tertiääri-ilma ja osa sekundääri-ilmasta polttavat palavia kaasuja, jotka vapautuvat pyrolysoituvista pisaroista ja keon pinnalta.¹²

Mustalipeän palamisprosessi on monimutkainen prosessi, jota ei ihan tarkkaan tunneta vielä. Palamisen vaiheet ovat kuitenkin samat kuin muissakin kiinteissä/nestemäisissä polttoaineissa. Päävaiheet ovat kuivuminen, pyrolyysi ja koksen palaminen. Seuraavassa kuvataan palamisvaiheita uunissa suoritettujen polttokokeiden avulla.^{12,13}

Kuivumisvaiheen aikana vesi haihtuu pois lipeäpisarasta. Pisan lämpötila nousee nopeasti noin 150 °C:een, jossa se pysyy suurimman osan aikaa kuivumisprosessista. Kuivuminen kestää pisarasta ja uunista riippuen 0,5 – 3 s.

Kuivumisvaiheen lopussa pisaran ympärille tulee kirkas liekki runsashappisessa kaasussa poltettaessa. Liekin ilmestyminen kertoo pyrolyysivaiheen alkaneen.¹²

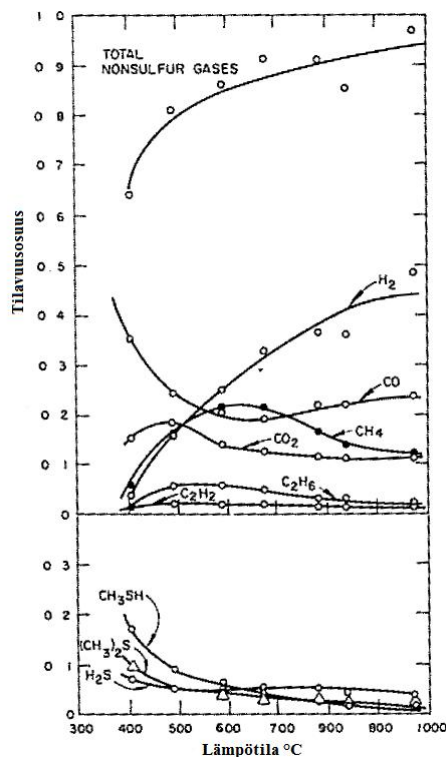
Pyrolyysivaiheessa pisarasta haihtuu palavia kaasuja, jotka syttyvät riittävästi hapetta sisältävässä ilmassa välittömästi. Pisaran lämpötila kasvaa nopeasti pyrolyysin aikana. Vaiheen lopussa liekki sammuu ja jäljelle jää koksijäännös. Tässä vaiheessa kaikki haihtuva orgaaninen aine on vapautunut. Pyrolyysivaihe kestää noin 0,5 – 2 s. Pyrolyysivaiheessa lipeän kuiva-aineesta haihtuu noin 30 %, josta suurin osa on haihtuvia orgaanisia yhdisteitä, mutta joukossa on myös keiton kemikaaleja.¹²

Koksijäännös sisältää hiiltä ja epäorgaanisia suoloja. Suolat ovat sulana, mutta pinnalla on kiinteä hiilikuori. Koksijäännös palaa ulkopinnaltaan ja kutistuu hiilen palaessa. Lopuksi hiilirakenne murtuu ja hiukkanen muuttuu sulapisaraksi. Koksen palaminen ilmassa kestää noin 2 – 5 s, mutta esimerkiksi 5 til.-%:n happipitoisuudessa palamisaika on useita kymmeniä sekunteja. Koksijäännöspisaran tulisi saavuttaa keon pinta ennen kuin koksijäännös on palanut loppuun.¹²

Palavia kaasuja syntyy soodakattilassa pyrolyysin aikana ja koksen palaessa. Niiden muodostumista käsitellään seuraavissa kappaleissa.

5.2 Pyrolyysin aikana vapautuvat kaasut

Kuvassa 4 on esitetty tulokset Feuersteinin¹⁴ ja tutkimusryhmän tutkimuksesta, jossa tutkittiin mustalipeän pyrolyysiä laboratorio-olosuhteissa. Tutkimuksen mukaan, hiilidioksidia lukuun ottamatta, kaikki pyrolyysin aikana vapautuvat kaasut ovat palavia. Kaikkiaan tämä tarkoittaisi, että noin 90 til.-% pyrolyysivaiheen aikana vapautuvista kaasuista olisi syttyviä. Tutkimuksen perusteella palavien pyrolyysikaasujen pääkomponentit yli 500 °C:een lämpötiloissa ovat vety, hiilimonoksidi ja metaani, vedyn osuuden kasvaessa jyrkästi lämpötilan noustessa. Alle 500 °C:een lämpötiloissa hiilimonoksidin osuus kasvaa nopeasti, vedyn ja metaanin osuuksien laskiessa. Alhaisissa lämpötiloissa palavien rikkiyhdisteiden, kuten rikkivedyn, osuus alkaa nousta. Korkeammissa lämpötiloissa niiden pitoisuudet ovat melko pieniä.



Kuva 4. Mustalipeän pyrolyysivaiheessa muodostuvat kaasut (kuvaa muokattu).¹⁴

5.3 Koksen palaminen soodakattilassa

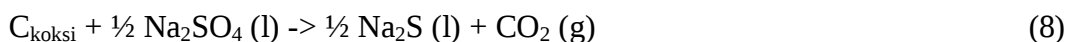
Oletuksena on, että koksin palamisessa hiili reagoi pääasiassa hapen, hiilidioksidin, vesihöyryn ja sulfaatin kanssa (reaktioyhtälöt 2 – 5).¹⁵



Näistä (2) ja (3) ovat eksotermisiä reaktioita. Niissä hiili reagoi niin sanotun suoran hapetuksen kautta joko hiilimonoksidiksi tai hiilidioksidiksi riippuen hapen määrästä. Reaktiot (4) ja (5) ovat endotermisiä ja niitä sanotaan kaasutusreaktioiksi. Tärkeä kaasutusreaktio on myös reaktio (6), joka ei kuitenkaan ilmeisesti ole kovin merkittävässä roolissa soodakattiloissa.^{12,15}



Hiili reagoi myös sulfaatin kanssa reaktioyhtälöiden (7) ja (8) mukaisesti. Reaktiot ovat endotermisiä. Reaktioissa muodostunut sulfiitti voi reagoida edelleen hapen kanssa sulfaatiksi eksotermisessä reaktiossa (8).¹⁵



Reaktioihin (7) – (9) osallistuvat kaasumaiset reagenssit tulevat pedin yläpuolelta. Engblomin¹⁶ ja tutkimusryhmän kehittämä mustalipeän koksikeon palamista mallintava laskentamalli olettaa koksen pinnalla tapahtuvan reaktiot (2), (4), (5) ja (7). Reaktion (7) katsotaan tapahtuvan vain yli 760 °C:een lämpötiloissa, sillä tätä alhaisemmissa lämpötiloissa sula alkaa kiinteytyä.

Kaasutusreaktioihin vaikuttavat hyvin monet tekijät, kuten lämpötila, paine, happi-, vesihöyry- ja hiilidioksidipitoisuus sekä koksen koostumus. Useimmat hiilen kaasutusta koskevat tutkimukset on tehty korkeissa paineissa, joten ne eivät välttämättä kuvaa soodakattilan tilannetta kovin hyvin. Lisäksi soodakattilassa kuivaus, pyrolyysi ja kaasutusreaktiot tapahtuvat samanaikaisesti, mikä vaikuttaa kaasutusreaktioiden kulkuun, mutta tutkimuksissa on tyypillisesti tutkittu pelkkiä kaasutusreaktioita.

Ainakin Li ja van Heiningen^{17,18} ovat tutkineet mustalipeäkoksen palamista normaali-ilmanpaineessa. Yksi Lin ja van Heiningenin¹⁷ tutkimus koskee mustalipeän hiilijäännöksen kaasutusta vesihöyryllä. Tutkittu lämpötila-alue oli 600 – 700 °C ja mittaukset suoritettiin 1 atm paineessa. Vesihöyrykaasutus tapahtui reaktion (5) mukaisesti. Toinen merkittävä reaktio oli vesikaasureaktio (reaktioyhtälö 10).



Vesikaasureaktiossa hiilimonoksidi reagoi vesihöyryn kanssa hiilidioksidiksi ja vedyksi. Kaasutuksessa muodostuu myös jonkin verran metaania reaktion (6) mukaisesti sekä pienissä määrin myös rikkivetyä. Pääasiallinen kaasutustuote 650 °C:een lämpötilassa oli vetykaasu, jota oli kaasufaasissa olevista kaasuista jopa noin 50 til.-%. Muita

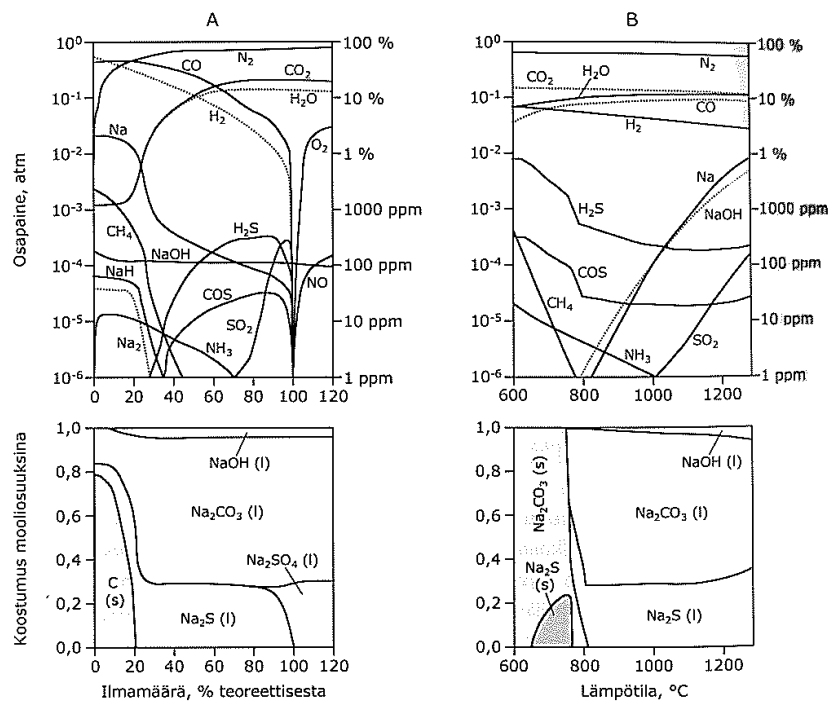
päätuotteita olivat hiilimonoksidi ja hiilidioksidi. Mittauksissa havaittiin odotetusti vesihöyrypitoisuuden ja lämpötilan vaikuttavan CO₂-CO-konversioon. Hiilimonoksidin osuus kasvoi lämpötilan noustessa ja vesihöyrypitoisuuden laskiessa.¹⁷

Toisessa Lin ja van Heiningenin¹⁸ tutkimuksessa tutkittiin mustalipeän hiilijäännöksen kaasutusta hiilidioksidilla. Tutkimus tehtiin 600 – 800 °C:een lämpötiloissa ja 1 atm paineessa. Reaktiomekanismin havaittiin olevan sama kuin aktivoituneen hiilen natriumkatalysoidussa CO₂-kaasutuksessa. Periaatteessa kaasutusreaktio voidaan tiivistää reaktioyhtälöllä (4).

Ainakin Suomessa on kehitetty muutamia mallinnoksia, jotka mallintavat mustalipeäkoksin palamista soodakattilassa. Näistä Järvisen¹⁹ mallin perusteella suora hapetus reaktioyhtälöiden (2) ja (3) mukaisesti ei ole merkittävässä roolissa koksin reaktioissa, vaan kaasutus tapahtuu vesihöyryn ja hiilidioksidin avulla reaktioyhtälöiden (4) ja (5) mukaisesti. Samat johtopäätökset voidaan vetää Sutisen²⁰ ja tutkimusryhmän sekä Engblomin¹⁶ ja tutkimusryhmän kehittämistä malleista. Järvisen¹⁹ tutkimuksen perusteella koksin palamisesta 33 – 50 % tapahtuu vesihöyrykaasutuksen kautta. Primääri-ilman happi kuluu ilmeisesti pääasiassa kaasufaasissa tapahtuvissa hapetusreaktioissa.¹⁹ Kaikkiaan vesihöyrykaasutus vaikuttaa siis olevan merkittävässä roolissa koksin palamisessa tavanomaisissa soodakattilan olosuhteissa ja tällöin reaktiotuotteena muodostuu huomattavasti vetyä sekä lisäksi hiilimonoksidia.

5.4 Soodakattilan alaosan kaasukoostumus

Seuraavaksi on esitetty Raikon¹² ja muiden toimittamasta teoksesta *Poltto ja palaminen* löytyvä tasapainokoostumus soodakattilan tulipesän alaosassa ilmakertoimen (A) ja lämpötilan (B) funktiona (kuva 5). Yläosan kuvat esittävät kaasukoostumusta ja alaosan kuvat keon koostumusta. Kuvat perustuvat termodynaamisiin tasapainolaskelmiin, joissa on oletettu, että kaikki kemialliset reaktiot ehtivät saavuttaa tasapainotilan. Todellisuudessa tällaista tilannetta ei soodakattilan alaosassa tapahdu, mutta kuvasta voidaan tehdä yleisiä johtopäätöksiä. Kuva perustuu Pejrydin²¹ ja Hupan tutkimukseen.



Kuva 5. Tasapainokoostumus soodakattilan alaosassa. Kohta (A) on ilmamäärän funktiona (lämpötila 1000 °C) ja kohta (B) on lämpötilan funktiona (ilmakerroin 0,7).¹²

Pejrydin²¹ ja Hupan laskelmien perusteella hiilimonoksidi ja vety ovat merkittävimmät palavat kaasut soodakattilan alaosassa. Niiden pitoisuudet kattilan alaosassa alkavat nousta heti, kun ilmakerroin on alle 1. Molempia kaasuja on kattilan alaosassa yli 10 til.-%, kun ilmakerroin on noin 0,6. Vedyn määrä laskee lineaarisesti lämpötilan noustessa, hiilimonoksidin pitoisuus sen sijaan kasvaa lievästi. Muiden palavien kaasujen pitoisuudet ovat pieniä ilmakertoimesta ja lämpötilasta riippumatta. Teoksesta Poltto ja palaminen¹² ei tule ilmi, millä tavalla kaasutusreaktiot (4), (5), (10) on huomioitu laskelmissa. Jos vesihöyrykaasutuksen osuutta vedyn muodostukseen ei ole huomioitu, niin vetypitoisuus kattilan alaosassa saattaa olla kuvassa esitettyä suurempi. Kuvasta voidaan karkeasti arvioida, että soodakattilan alaosassa olisi jatkuvasti syttyvyyden alarajan ylittävä koostumus H_2 - CO -seosta ilmakertoimen ollessa alle 0,8 (Oletus: H_2 - CO -seoksen LFL n. 6 – 8 til.-%).

Lopuksi voidaan todeta, että palavia kaasuja (pääasiassa vetyä ja hiilimonoksidia) vapautuu mustalipeästä soodakattilaan pyrolyysin ja koksen palamisen aikana. Normaalitilanteessa nämä kaasut palavat sitä mukaa kun niitä vapautuu kattilaan. Isossa roolissa koksen palamisessa on kaasutusreaktio vesihöyryn kanssa (reaktioyhtälö 5),

jolloin muodostuu vetyä ja hiilimonoksidia. Osa muodostuneesta hiilimonoksidista reagoi vesikaasureaktiolla (reaktioyhtälö 10) hiilidioksidiksi, mutta myös tässä reaktiossa syntyy vetyä. Häiriötilanteessa, jossa ilman syöttö kattilaan on jostain syytä keskeytynyt, voi räjähdysvaarallinen kaasuseos muodostua mustalipeästä vapautuvista pyrolyysikaasuista ja koksen reaktioista vesihöyryn ja hiilidioksidin kanssa. Mustalipeän ruiskutus katkaistaan välittömästi häiriötilanteen sattuessa, joten luultavasti pyrolyysikaasut eivät muodosta kovin merkittävää räjähdysriskiä. Koksen reaktioiden puolestaan voidaan ajatella jatkuvan niin kauan, kun kuumassa kattilassa on palamatonta koksia, vesihöyryä ja hiilidioksidia. Tällöin voi pidemmän ajan kuluessa muodostua räjähtävä kaasuseos. Lisäksi Pejrydin ja Hupan²¹ laskelmista voidaan tulkita, että ilmakertoimen ollessa korkeintaan noin 0,8 on kattilan alaosassa syttymisrajat ylittävä kaasuseos vetyä ja hiilimonoksidia.

6. VEDYN JA HIILIMONOKSIDIN PALAMINEN JA SIIHEN VAIKUTTAVAT TEKIJÄT

Koska vety ja hiilimonoksidi ovat merkittävimmät soodakattilassa muodostuvat palavat kaasut, keskitytään tässä luvussa pelkästään niiden palo-ominaisuuksiin. Luvussa käydään läpi kirjallisuudesta löytyneitä tietoja vedyn, hiilimonoksidin ja niiden seosten syttymiseen ja palamiseen vaikuttavista tekijöistä. Aihetta on kirjallisuudessa käsitelty melko kattavasti varsinkin yksittäisten kaasujen kohdalta. Eri tutkimustulokset poikkeavat kuitenkin jonkin verran toisistaan, sillä erilaiset mittausmenetelmät ja mittauslaitteistot vaikuttavat tutkimustuloksiin. Tutkimusmenetelmät ovat nykyisin standardoituja, mutta eurooppalainen ja amerikkalainen standardi poikkeavat toisistaan.²² Hyvin kattavia ja paljon viitattuja selvityksiä ovat Cowardin⁶ ja Jonesin *Flammability of Gases and Vapor* ja Kuchtan⁸ *Investigation of Fire and Explosion Accidents in the Chemical, Mining, and Fuel-Related Industries-A manual*, joista myös monet tässä luvussa esitettävät tulokset ovat peräisin. Molempiin yllämainittuihin raportteihin on koottu tutkimustuloksia useiden eri tutkijoiden julkaisuista.

6.1 Syttymisrajat

6.1.1 Yksittäiset kaasut

Taulukkoon 1 on koottu vedyn ja hiilimonoksidin syttymisrajat ilmassa ja hapessa. Esitetty raja-arvot on määritetty pystysuorassa putkessa, jonka sisähalkaisija on ollut 5,7 cm ja pituus 150 cm. Putki on ollut alhaalta avonainen ja ylhäältä suljettu. Kaasu on sytytetty sähkökipinällä putken alapäästä ja liekin kulkusuunta putkessa on ollut ylöspäin. Pienissä putkissa ($\varnothing < 5$ cm) syttymisalue on tässä esitettyä kapeampi, putken seinämien jäähdyttävästä vaikutuksesta johtuen.⁶

Taulukko 1. Vedyn ja hiilimonoksidin syttymisrajat ilmassa ja hapessa. Arvot on määritetty 1 atm paineessa ja 25 °C:een lämpötilassa.^{6,8}

Ominaisuus		Yksikkö	H ₂	CO
Syttymisrajat ilmassa	Alaraja	til.-%	4,0	12,5
	Yläraja	til.-%	75	74
Syttymisrajat hapessa	Alaraja	til.-%	4,0	≤ 12,5
	Yläraja	til.-%	94	94

Vetykaasu on syttyvää, kun sen konsentraatio vety-ilmaseoksessa on 4 – 75 til.-%. Vastaavat raja-arvot hiilimonoksidille ovat 12,5 – 74 til.-%. Hiilimonoksidin syttyvyyden alaraja on selvästi vetykaasua korkeampi. Jos hapettimena käytetään ilman sijasta happea, nousee syttyvyyden yläraja merkittävästi ylöspäin. Syttyvyyden alarajoihin hapen käytöllä ei ole juurikaan vaikutusta.

5.1.2 Vedyn ja hiilimonoksidin seokset

Vety-hiilimonoksidiseosten syttymisrajoja on määritetty jo viime vuosisadan alkupuolella. Taulukossa 2 on esitetty mittaustulokset Cowardin²³ ja tutkimusryhmän tutkimuksesta. Mittaukset on tehty alhaalta auki olevassa astiassa, jonka korkeus on ollut 180 cm ja pohjan pinta-ala 30 cm². Liekin kulkusuunta on ollut ylöspäin.

Taulukko 2. Cowardin²³ ja tutkimusryhmän tutkimuksessa määritetyt syttyvyyden alarajan mitatut ja lasketut arvot vety-hiilimonoksidiseoksille ilmassa, 1 atm paineessa ja 18 – 19 °C:een lämpötilassa. Kaasuseos oli kyllästetty vesihöyryllä.

Vety (til.-%)	Hiilimonoksidi (til.-%)	Alaraja (til.-%)	
		Havaittu	Laskettu
100	0	4,10	
75	25	4,70	4,9
50	50	6,05	6,2
25	75	8,20	8,3
10	90	10,80	10,4
0	100	12,50	

Vety-hiilimonoksidiseosten syttyvyyksien alarajat sijoittuvat odotetusti vedyn ja hiilimonoksidin syttyvyyksien alarajojen välille. Alaraja laskee nopeasti kasvavan vetykonsentraation mukana kohti vedyn syttyvyyden alarajaa. Taulukosta löytyvät myös Le Chatelierin kaavalla (kaava 2) lasketut alarajat vety-hiilimonoksidiseosten syttyvyyksille. Tulosten perusteella kaava soveltuu kohtuullisen hyvin alarajojen arviointiin.²³

Kilchykin²⁴ tutkimuksessa määritetyt syttymisrajat vety-hiilimonoksidiseoksille löytyvät taulukosta 3. Määrittelyyn käytetty mittauslaitteisto on ollut samankaltainen kuin kappaleessa 5.1.1 esitetty (pituus 100 cm ja halkaisija 5,8 cm).

Taulukko 3. Kilchykin²⁴ tutkimuksessa määritetyt syttymisrajojen mitatut ja lasketut arvot vety-hiilimonoksidiseoksille ilmassa, 1 atm paineessa ja 18 °C:een lämpötilassa. Kaasuseos sisälsi vesihöyryä.

H ₂ (til.-%)	CO (til.-%)	Alaraja (til.-%)		Yläraja (til.-%)	
		Havaittu	Laskettu	Havaittu	Laskettu
100	0	3,7	-	74,4	-
75	25	4,3	4,5	73,4	72,6
50	50	5,6	5,8	73,6	70,9
25,6	74,4	7,8	8,1	74,2	69,3
6,3	93,7	11,5	11,6	75	68,1
2,6	97,4	-	-	75,2	67,9
1,6	98,4	12,5	13,0	-	-
0,03	99,7	-	-	72,3	67,7
0	100	13,6	-	67,7	-

Kilchykin²⁴ tutkimuksessa saadut tulokset poikkeavat hieman Cowardin²³ tutkimuksesta, todennäköisesti eri laitteistosta johtuen, mutta myös tässä tutkimuksessa hiilimonoksidin syttyvyyden alaraja laskee nopeasti kasvavan vetykonsentraation mukana. Tulosten perusteella Le Chatelierin kaava soveltuu suhteellisen hyvin vety-hiilimonoksidiseosten syttyvyyksien alarajojen ennustamiseen.

Kilchykin²⁴ tutkimuksessa jo hyvin pieni määrä vetyä (0,03 til.-%) nosti hiilimonoksidin syttyvyyden ylärajaa selvästi. Vedyn konsentraation ollessa 2,6 til.-% ylittyi sekä hiilimonoksidin että vedyn syttyvyyden ylärajat. Vedyn arveltiin lisäävän vety- ja hydroksyyliiradikaalien määrää seoksessa, jolloin hiilimonoksidin hapettumis-

reaktion aktivoitumisenergiaa pienenee. Tulosten perusteella Le Chatelierin kaava näyttää syttyvyyksien ylärajat alakanttiin ja ero on huomattava suurilla hiilimonoksidiosuuksilla.

Taulukossa 4 on Van den Schoorin²⁵ ja tutkimusryhmän tutkimuksesta löytyvät syttymisrajat vety-hiilimonoksidiseoksille. Syttymisrajat on määritetty putkessa, jonka pituus on ollut 30 cm ja halkaisija 80 mm. Menetelmä on eurooppalaisen standardin (EN 1839²⁷) mukainen. Tulokset ovat samaa suuruusluokkaa kuin Kilchykin²¹ tutkimuksessa saadut.

Taulukko 4. Vety-hiilimonoksidiseoksen syttymisrajat ilmassa, 25 °C lämpötilassa ja 1 atm paineessa Van den Schoorin²⁵ ja tutkimusryhmän tutkimuksesta.

H ₂ (til.-%)	CO (til.-%)	Syttymisrajat (til.-%)	
		Alaraja	Yläaraja
44	56	6,0	74,8
62	38	4,8	75,0
71	29	4,4	74,4

Yhteenvedona voidaan todeta, että vety-hiilimonoksidiseosten syttyvyyden alarajat sijoittuvat vedyn ja hiilimonoksidin syttyvyyksien alarajojen välille ja jo pienet vetypitoisuudet laskevat hiilimonoksidin syttyvyyden alarajaa vedyn alarajaa kohti. Le Chatelierin kaava toimii suhteellisen hyvin alarajojen arvioinnissa, mutta tarkkoihin määrittelyihin kaava ei sovellu. Ylärajojen suhteen kaavan toimivuus on epävarmempaa. Vedyn ja hiilimonoksidin syttyvyyksien ylärajat ovat lähellä toisiaan vesihöyryä sisältävässä ilmassa, joten niiden seosten syttyvyyksien ylärajojen voidaan jo lähtökohtaisesti olettaa olevan samaa luokkaa yksittäisten kaasujen syttyvyyksien ylärajojen kanssa.

6.2 Happipitoisuus ja inertoivat kaasut

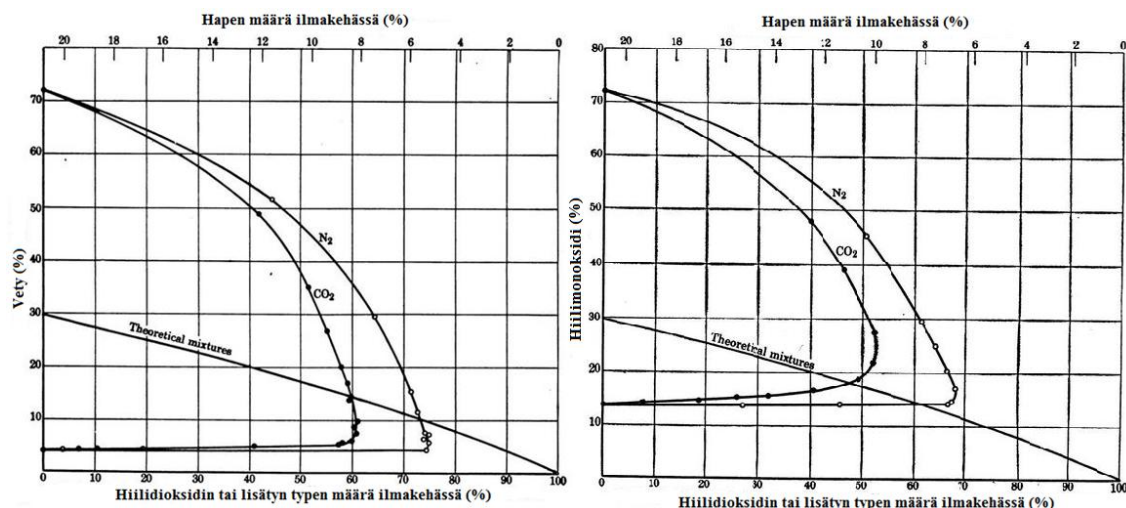
6.2.1 Yksittäiset kaasut

Taulukosta 5 löytyvät pienimmät happipitoisuudet, joissa vety ja hiilimonoksidi ovat syttyviä. Taulukosta löytyvät myös inertoivien kaasujen (typpi ja hiilidioksidi) minimipitoisuudet, joissa syttymistä ei tapahdu. Mittauslaitteisto on ollut sama tai samankaltainen kuin edellisessä luvussa esitetty.

Taulukko 5. Pienin happipitoisuus, jossa vety ja hiilimonoksidi palavat ja alhaisimmat inertoivien kaasujen konsentraatiot, joissa syttymistä ei tapahdu. Arvot on määritetty 1 atm paineessa ja 25 °C:een lämpötilassa.⁸

Ominaisuus		Yksikkö	H ₂	CO
Happipitoisuuden alaraja	Ilma-N ₂ -polttoaine	til.-%	5	5,5
	Ilma-CO ₂ -polttoaine	til.-%	6	7
Alhaisin inertoiva kaasupitoisuus	N ₂	til.-%	71	58
	CO ₂	til.-%	57	41

Alhaisin happipitoisuus, jossa vetykaasu on syttyvää huoneenlämpötilassa, on tyypeä inerttikaasuna käytettäessä 5 til.-% ja hiilidioksidia käytettäessä 6 til.-%. Hiilimonoksidilla vastaavat raja-arvot ovat 5,5 til.-% ja 7 til.-%. Vetykaasu ei enää syty, jos typpipitoisuus nousee ilma-N₂-H₂-seoksessa vähintään 71 til.-%:iin. Hiilidioksidi toimii inertoivana kaasuna, jos sen konsentraatio on vähintään 57 til.-%. Hiilimonoksidin inertointiin vaadittavat N₂ ja CO₂ -pitoisuudet ovat vetykaasua alhaisempia, niiden ollessa 58 til.-% ja 41 til.-%. Kuvassa 6 on esitetty kuvaaja Cowardin⁶ ja Jonesin raportista vedyn ja hiilimonoksidin syttymisrajojen muutoksista hiilidioksidi- tai typpilisäyksen seurauksena.



Kuva 6. Vedyn ja hiilimonoksidin syttymisrajat ilmassa ja hiilidioksidi- tai typpilaimennuksen jälkeen (kuvaa muokattu).⁶

Inerttien kaasujen lisäyksellä ei ole juurikaan merkitystä vedyn syttyvyyden alarajaan, mutta yläraja alkaa laskea nopeasti inertin kaasun lisäämisen seurauksena. Inerttien kaasujen vaikutukset hiilimonoksidin syttymisrajoihin ovat hyvin samankaltaiset, mutta hiilidioksidilisäys nostaa jonkin verran syttyvyyden alarajaa suurilla hiilidioksidi-pitoisuuksilla.

6.2.2 Vedyn ja hiilimonoksidin seokset

Palamiseen vaadittavista vähimmäishappipitoisuuksista ja inertoivien kaasujen minimipitoisuuksista vety-hiilidioksidiseoksissa on kirjallisuudessa saatavilla melko niukasti tietoa. Taulukon 6 tiedot ovat peräisin Zlochowerin²² ja tutkimusryhmän sekä Van den Schoorin²⁵ ja tutkimusryhmän tutkimuksista. Zlochowerin²² ja tutkimusryhmän tutkimuksesta ei selviä yksiselitteisesti mittauksissa käytetyn astian koko. Ilmeisesti kyseessä on ollut kuitenkin 120 l paineastia, jonka sisähalkaisija on ollut 60 cm. Van den Schoorin²⁵ ja tutkimusryhmän mittaukset on tehty putkessa, jonka pituus on ollut 30 cm ja halkaisija 80 mm.

Taulukko 6. Pienin happipitoisuus, jossa vety-hiilimonoksidiseos palaa ja alhaisin typpikaasun konsentraatio, jossa syttymistä ei tapahdu. Arvot on määritetty 1 atm paineessa ja 25 °C:een lämpötilassa. Zlochowerin²² ja tutkimusryhmän tulos on merkitty kursivilla.^{22,25}

H₂ (til.-%)	CO (til.-%)	Happipitoisuuden alaraja (til.-%)	Alhaisin inertoiva typpipitoisuus
		Ilma-N ₂	N ₂ :H ₂ -CO
44	56	4,18	11,8 ± 0,7
62	38	4,18	14,3 ± 1,1
71	29	4,35	15,4 ± 1,3
<i>50</i>	<i>50</i>	<i>4,8</i>	-

Van den Schoorin²⁵ ja tutkimusryhmän tutkimuksessa happipitoisuuden alaraja ei juuri muuttunut kasvavan vetykonsentraation mukana. Toisaalta yksittäisten vety- ja hiilimonoksidikaasun happipitoisuuden alarajat ovat jo valmiiksi hyvin lähellä toisiaan (taulukko 5), joten tulos on odotettu. Happipitoisuuden alarajat ovat Van den Schoorin²⁵ ja tutkimusryhmän tutkimuksessa jonkin verran alhaisempia kuin Zlochowerin²² ja tutkimusryhmän tutkimuksessa määritetty arvo. Ne alittavat myös taulukossa 5 esitetyt happipitoisuuden alarajat erillisille kaasuille. Syy erilaisiin tuloksiin saattaa johtua eurooppalaisesta standardista EN 1839²⁶, jossa syttyvyyden määritelmä on aikaisempaa tiukempi. Amerikkalaisen tulkinnan mukaan standardissa on näin jo valmiiksi eräänlainen sisäänrakennettu turvakerroin.²²

Van Den Schoorin²⁵ ja tutkimusryhmän tutkimuksessa määritettiin myös alhaisin inertoiva typpipitoisuus. Tulokset on ilmoitettu typen ja vety-hiilimonoksidiseosten välisinä suhdelukuina. Suhdeluku kasvaa lähes lineaarisesti kasvavan vetykonsentraation mukana ja tutkitulla alueella inertointiin vaadittaisiin typpikaasua noin 12 – 15,5 kertainen määrä vety-hiilimonoksidiseosten konsentraatioihin verrattuna.

Tutkimustuloksia hiilidioksidin käytöstä vety-hiilimonoksidiseosten inertointiin ei löytynyt. Yksittäisten kaasujen kohdalla (taulukko 5) hiilidioksidi toimii jonkin verran tyypeä paremmin inertoivana kaasuna, joten sama ilmiö tapahtuu oletettavasti myös vety-hiilidioksidiseosten kanssa. Samoin oletettavaa on, että inertointiin vaadittava hiilidioksidipitoisuus on lähempänä vetykaasun raja-arvoa.

Inertoivat kaasut eivät juuri vaikuta syttyvyyden alarajoihin, vaan ne laskevat syttyvyyden ylärajaa ja täten syttymisalue kapenee inertin kaasun lisäyksen seurauksena (kuva 4).^{6,25} Laimeat vety-hiilimonoksidiseokset ovat näin ollen syttyviä inertointipisteeseen saakka.

6.3 Vesihöyry

6.3.1 Yksittäiset kaasut

Vesihöyry vaikuttaa vedyn syttymisrajoihin vastaavalla tavalla kuin hiilidioksidi tai typpi. Vesihöyryllä ei siis ole kovin suurta vaikutusta syttyvyyden alarajaan, mutta yläraja laskee nopeasti. Vetykaasun syttyminen estyy, kun vesihöyrypitoisuus nousee noin 60 til.-%:iin ilma-vesihöyryseoksessa.²⁷

Vesihöyryn vaikutus hiilimonoksidin syttyvyyteen ei ole yhtä selkeä, sillä hiilimonoksidia on hyvin vaikea saada syttymään täysin vedettömissä olosuhteissa. Tämä johtuu hiilimonoksidin ja hapen välisen reaktion korkeasta aktivoitumisenergiasta ($> 2000 \text{ kJ/mol}$). Jos vesihöyryä on läsnä, vety- ja hydroksyyli-radikaalit alentavat reaktion aktivoitumisenergiaa.²⁴

Taulukoista 7 ja 8 löytyvät Kilchykin²⁴ tutkimuksessa määritetyt tulokset vesihöyrypitoisuuden vaikutuksesta hiilimonoksidin syttymisrajoihin eri lämpötiloissa. Määrittelyyn käytetty mittauslaitteisto on ollut samankaltainen kuin kappaleessa 6.1.1 esitetty (pituus 100 cm ja halkaisija 5,8 cm).

Taulukko 7. Kilchykin²⁴ tutkimuksessa määritetyt tulokset vesihöyryn vaikutuksesta hiilimonoksidin syttymisrajoihin eri lämpötiloissa ja 1 atm paineessa.

Vesihöyryn määrä ilmakehässä (til.-%)	Lämpötila (°C)							
	18		100		200		300	
	Alaraja	Yläraja	Alaraja	Yläraja	Alaraja	Yläraja	Alaraja	Yläraja
~15 (ppm)	18,3	55,5	19,8	54,7	17,8	56,2	15,8	58,2
~1,2 ⁱ⁾	13,6	67,2	12,8	69,3	11,3	72,7	10	73,6
3,2	-	-	11,4	73	10,0	77,2	8,7	78,9

i) Kyllästetty vesihöyryllä.

Kilchykin²⁴ tutkimuksen mukaan syttymisrajat levenevät selvästi vesihöyrypitoisuuden kasvaessa ja kasvavan lämpötilan vaikutus syttymisrajojen suuruuteen on selvästi vesihöyrypitoisuuden vaikutusta vähäisempää. Vesihöyrypitoisuuden noustessa noin 1,2 til.-%:iin, syttyvyyden ylärajat nousevat noin 12 – 15 prosenttiyksikköä. Myös alarajat laskevat useita prosenttiyksiköitä. Syttymisrajat levenevät edelleen vesihöyrypitoisuuden noustessa 3,2 til.-%:iin, mutta muutos on selvästi vähäisempää.

Taulukko 8. Kilchykin²⁴ tutkimuksessa määritetyt tulokset vesihöyryn vaikutuksesta hiilimonoksidin syttymisrajoihin 150 ja 300 °C:een lämpötiloissa ja 1 atm paineessa.

Vesihöyryn määrä ilmakehässä (til.-%)	Lämpötila (°C)			
	150		300	
	Alaraja	Ylärajaja	Alaraja	Ylärajaja
~15 (ppm)	16	57,5	15,8	58,2
~0,3 ⁱ⁾	12,1	70,5	10	73,7
3	10,9	76	8,7	78,9
4	10,9	75,1	-	-
5	11,2	74	-	-
10	11,7	68,6	9	72,5
20	12	58,4	9,5	63,5

i) Kyllästetty vesihöyryllä.

Kun vesihöyrypitoisuus kasvaa yli 3 til.-%:iin, alkavat syttymisrajat kaventua hitaasti. Tämä johtuu siitä, että vesihöyry laimentaa ilma-hiilidioksidiseosta. Käytännössä siis vesihöyryn seosta laimentava vaikutus nousee reaktiota nopeuttavaa vaikutusta suuremmaksi. Hiilimonoksidi ei enää syty kun vesihöyrypitoisuus kasvaa noin 60 til.-%:iin.^{24,27}

6.3.2 Vedyn ja hiilimonoksidin seokset

Vesihöyry toimii vedyn ja hiilimonoksidin seoksissa inertoivana kaasuna samaan tapaan kuin typpi ja hiilidioksidi. Syttyvyyden alarajat nousevat hitaasti kasvavan vesihöyrykonsentraation mukana ja ylärajat laskevat selvästi nopeammin. Taulukossa 9

on Kilchykin²⁴ tutkimuksesta löytyvät tulokset vesihöyryn vaikutuksesta vetyhiilimonoksidiseosten syttymisrajoihin.

Taulukko 9. Kilchykin²⁴ tutkimuksessa määritetyt tulokset vesihöyryn vaikutukselle vetyhiilimonoksidiseosten syttymisrajoihin 150 °C:een lämpötilassa ja 1 atm paineessa.

Vesihöyryn määrä ilmassa (til.-%)	6 til.-% H ₂ + 92 til.-% CO		50 til.-% H ₂ + 50 til.-% CO	
	Alaraja	Yläraja	Alaraja	Yläraja
~1,2 ⁱ⁾	9,8	78,6	4,9	78
5	10,0	74,5	5,5	72,5
10	11,0	68,8	5,9	66,4
20	11,5	57,6	6,2	55,4

i) Kyllästetty vesihöyryllä.

6.4 Lämpötila

6.4.1 Yksittäiset kaasut

Taulukosta 10 löytyvät vedyn ja hiilidioksidin itsesyttymislämpötilat ja adiabaattiset liekin lämpötilat. Itsesyttymislämpötilat on määritetty avoimissa lasiastioissa, joiden tilavuus on ollut vähintään 200 cm³.⁸

Taulukko 10. Vedyn ja hiilimonoksidin itsesyttymislämpötilat ja adiabaattiset liekin lämpötilat 1 atm paineessa.⁸

Ominaisuus		Yksikkö	H ₂	CO
Itsesyttymislämpötila	Ilma	°C	520	610
	O ₂	°C	~ 400	590
Adiabaattinen liekin lämpötila	Alaraja	°C	712	-
	Stoikiometrinen	°C	2045	2100

Hiilimonoksidin itsesyttymislämpötila ilmassa on 610 °C ja itsesyttymislämpötila hapessa on hieman alhaisempi. Vetykaasun itsesyttymislämpötila ilmassa on 520 °C ja itsesyttymislämpötila hapessa on vain noin 400 °C. Molempien kaasujen liekkien lämpötilat likimain stoikiometrisessä koostumuksessa ovat hieman yli 2000 °C, mikä

käytännössä tarkoittaa suurinta liekin lämpötilaa, jolla vety ja hiilimonoksidi palavat. Vetykaasun liekin lämpötila lähellä syttyvyyden alarajaa on hieman yli 700 °C, tämä on myös pienin liekin lämpötila, jolla vetykaasu palaa (lähtötilanne: $p = 1 \text{ atm}$ ja $T = 25 \text{ °C}$). Lämpötilan vaikutuksesta kaasujen syttymisrajoihin ei ilmeisesti toistaiseksi ole olemassa täysin luotettavana pidettyä (riittävän iso astia ja pienitehoinen sytytin), korkeammissa lämpötiloissa ($> 100 \text{ °C}$) saatua tutkimustietoa.²⁸ Pienikokoisissa astioissa astian seinien jäähdyttävä vaikutus kaventaa kaasujen syttymisaluetta. Tällöin mittaustulokset eivät anna oikeaa kuvaa kaasujen syttymisrajoista isommissa tilavuuksissa. Tiedossa on kuitenkin, että lämpötilan nostaminen leventää kaasujen syttymisaluetta.⁴

Kondon²⁹ ja tutkimusryhmän tutkimuksesta löytyy tietoa lämpötilan vaikutuksesta hiilimonoksidin syttymisrajoihin pienillä lämpötiloilla (taulukko 11). Määritykset on tehty 12 l lasiastiassa, joka on lämmitetty ilmahauteella haluttuun lämpötilaan.

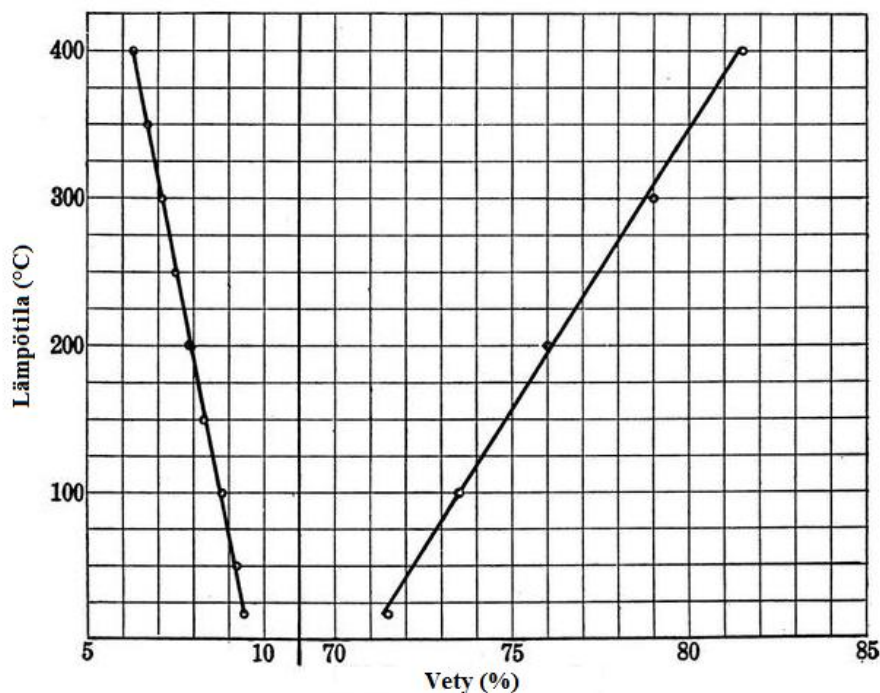
Taulukko 11. Lämpötilan vaikutus hiilimonoksidin syttymisrajoihin Kondon²⁹ ja tutkimusryhmän tutkimuksessa lämpötilavälillä 5 – 100 °C ja 1 atm paineessa.

Lämpötila (°C)	Syttymisrajat (til.-%)	
	Alaraja	Yläraja
5	12,67	72,04
20	12,3	72,7
35	12,16	73,1
50	12,0	73,47
75	11,8	74,2
100	11,5	75,0

Lämpötilan noustessa hiilimonoksidin syttyvyyden alaraja laskee ja yläraja nousee odotetusti. Rajojen muutokset ovat melko pieniä ja likimain lineaarisia.

Lämpötilan vaikutusta hiilimonoksidin ja vedyn syttymisrajoihin on tutkittu myös useissa muissa tutkimuksissa^{6,24,30}, mutta määritykset on tehty melko pienikokoisissa astioissa. Näissä tutkimuksissa lämpötilan vaikutusta on tutkittu jopa 400 °C lämpötilaan saakka. Syttymisrajojen muutokset lämpötilan noustessa ovat olleet yleensä melko lineaarisia. Alaraja on laskenut hitaasti ja yläraja noussut hieman nopeammin.

Kuvassa 7 on esitetty esimerkkinä vetykaasun syttymisrajojen lineaarinen lämpötilariippuvuus Cowardin⁶ ja Jonesin raportista. Määritykset on tehty suljetussa putkessa, jonka halkaisija on ollut vain 2,5 cm ja pituus 150 cm. Näin pienessä astiassa putken seinämien jäähdyttävä vaikutus kaventaa syttymisaluetta merkittävästi. Liekin kulkusuunta on ollut alaspäin.

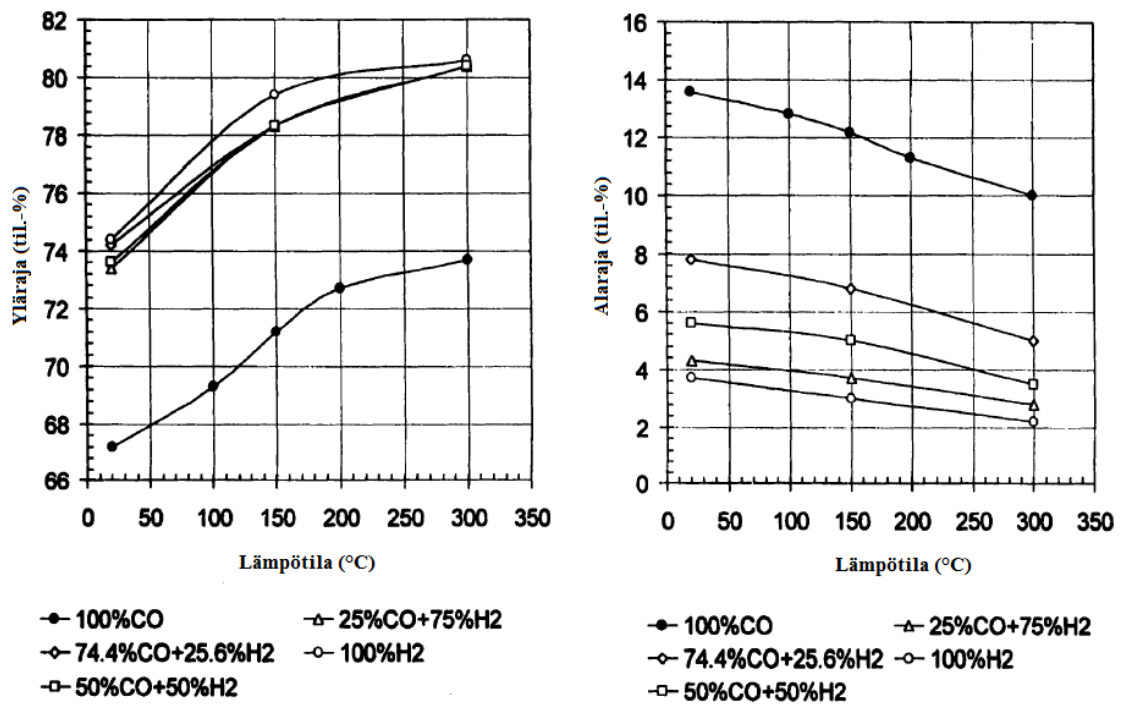


Kuva 7. Lämpötilan vaikutus vedyn syttymisrajoihin (kuvaa muokattu).⁶

Yhteenvedona todetaan, että lämpötilan nostaminen leventää syttymisrajoja ja useiden tutkimusten perusteella tämä muutos syttymisrajoissa vaikuttaisi olevan melko lineaarinen. Yleisesti hyväksyttyä, taulukoitua tietoa lämpötilan vaikutuksista kaasujen syttyvyyteen ei kuitenkaan ilmeisesti ole vielä olemassa.

6.4.2 Vedyn ja hiilimonoksidin seokset

Kilchykin²⁴ ja Van den Schoorin²⁵ ja tutkimusryhmän tutkimuksissa on tutkittu lämpötilan vaikutuksia vety-hiilimonoksidiseosten syttymisrajoihin, mutta kuten edellä on mainittu, on tutkimukset tehty melko pienissä astioissa. Tutkimusten tuloksia löytyy kuvasta 8 ja taulukosta 12.



Kuva 8. Lämpötilan vaikutus vety-hiilimonoksidiseoksen syttymisrajoihin Kilchykin²⁴ tutkimuksessa (kuva muokattu).

Kilchykin²⁴ tutkimuksessa syttyvyyden alarajat laskevat melko lineaarisesti lämpötilan noustessa. Isoilla hiilimonoksidikonsentraatioilla alaraja laskee hieman pieniä konsentraatioita nopeammin. Tässä tutkimuksessa ylärajan kasvu hidastui selvästi noin 150 °C:een lämpötilassa.

Taulukko 12. Lämpötilan vaikutus vety-hiilimonoksidiseoksen syttymisrajoihin Van den Schoorin²⁵ ja tutkimusryhmän tutkimuksessa.

H ₂ (til.-%)	CO (til.-%)	Syttymisrajat (til.-%)	Lämpötila (°C)		
			25	100	200
44	56	Alaraja	6,0	5,4	4,4
		Yläraja	74,8	77,2	80,4
62	38	Alaraja	4,8	4,4	4,2
		Yläraja	75,0	76,8	80,0
71	29	Alaraja	4,4	4,0	3,8
		Yläraja	74,4	76,0	80,4

Myös Van den Schoorin²⁵ ja tutkimusryhmän tutkimuksessa vaikutukset molempiin syttymisrajoihin ovat melko lineaariset. Suurilla vetykonsentraatioilla syttyvyyden alaraja laskee vain vähäisesti lämpötilan noustessa. Ylärajojen kasvuun muuttuvalla vetykonsentraatiolla ei ole juuri vaikutusta.

Tutkimuksia, joissa vety-hiilimonoksidiseosten syttymisrajoja olisi tutkittu yli 300 °C:een lämpötiloissa, ei löytynyt. Yleisesti on kuitenkin tiedossa, että syttymisrajat levenevät nousevan lämpötilan mukana. Tässä ja edellisessä kappaleessa esitettyjen tutkimusten perusteella ainakin alaraja vaikuttaisi muuttuvan melko lineaarisesti lämpötilan mukana. Alarajan lasku vaikuttaisi olevan kohtuullisen hidasta, mutta varsinkin vetykaasun tapauksessa syttyvyyden alaraja on jo lähtötilanteessa alhainen ja alenee lämpötilan noustessa edelleen. Ja esimerkiksi Kilchykin²⁴ tutkimuksessa (kuva 8) vedyn syttyvyyden alarajaksi saatiin 300 °C:een lämpötilassa vain noin 2 til.-%.

6.5 Sytytin

Riittävän voimakas sytytin aiheuttaa palavassa kaasuseoksessa jonkin verran palamista, vaikka kaasuseos olisi niin laimea, että se ei kykene ylläpitämään liekkiä itse. Tällainen palaminen loppuu välittömästi, kun sytytyslähde poistetaan. Hyvin heikot sytyttimet eivät toisaalta välttämättä sytytä kaasua, vaikka kaasun konsentraatio olisikin syttymisrajojen sisällä (yleensä rajojen lähistöllä). Käytännössä siis käytetty sytytin tai sen voimakkuus ei vaikuta kaasujen syttymisrajoihin, vaan on olemassa tietyn suuruinen minimienergia, joka kaasun syttymiseen vaaditaan.⁶

Taulukosta 7 löytyvät alhaisimmat syttymisenergiat vedylle ja hiilimonoksidille.

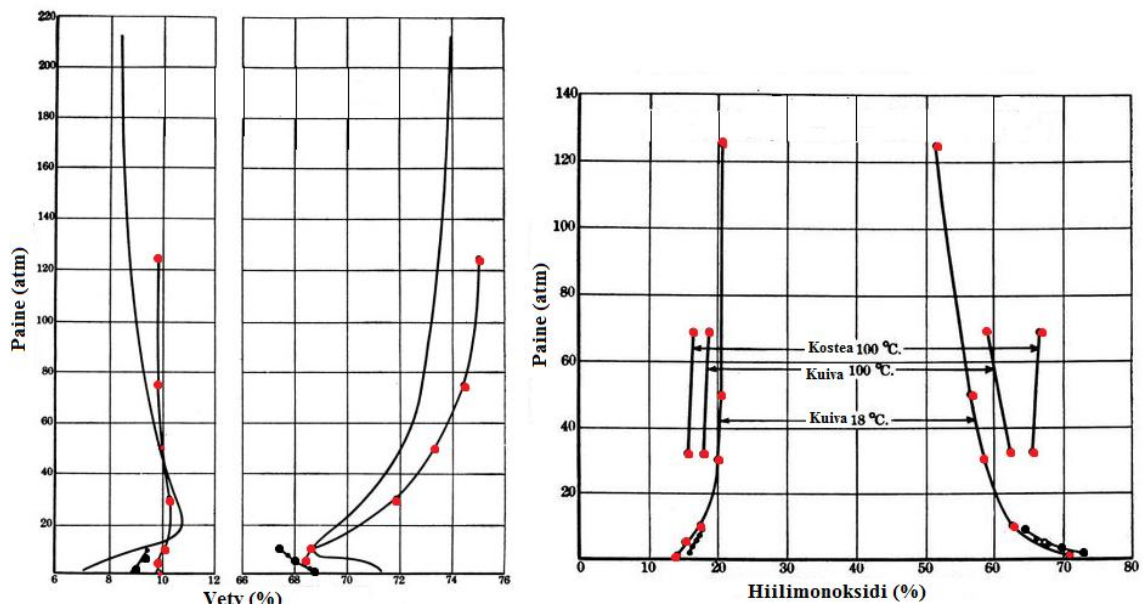
Taulukko 7. Vedyn ja hiilimonoksidin syttymisenergiat.^{8,31}

Ominaisuus		Yksikkö	H ₂	CO
Alhaisin syttymisenergia	Ilma	mJ	0,017	< 0,3
	Happi	mJ	0,0012	-

Alhaisin syttymisenergia saavutetaan, kun polttoaineen konsentraatio on lähellä stoikiometristä koostumusta.⁴ Vetykaasulla alhaisin syttymisenergia ilmassa on 0,017 mJ ja hapessa vielä kertalukua pienempi. Hiilimonoksidin alhaisin syttymisenergia on selvästi vedyn arvoa suurempi, mutta tarkkaa arvoa ei ollut saatavilla.

6.6 Paine

Paineen vaikutus kaasujen syttymisrajoihin on melko monimutkainen ilmiö, johon ei ole olemassa yleistä vaikutusmallia. Sen sijaan paine vaikuttaa eri kaasuissa ja kaasuseoksissa eri tavalla.⁶ Tutkimustuloksia paineen vaikutuksesta vedyn ja hiilimonoksidin syttymisrajoihin on vaikea löytää. Tässä esitetään lyhyesti Cowardin⁶ ja Jonesin raportista löytyneitä tuloksia (kuva 9).



Kuva 9. Paineen vaikutus vedyn ja hiilimonoksidin syttymisrajoihin yli 1 atm paineissa (kuva muokattu). Punaisella täplällä merkityt tulokset on määritetty pallon muotoisessa astiassa, jossa sytytys on tapahtunut astian keskellä. Muut tulokset on määritetty sylinterin muotoisessa astiassa, jossa liekki on kulkenut alaspäin.⁶

Hiilimonoksidin syttymisrajat kaventuvat paineen kasvaessa. Alle 20 atm paineissa rajojen kaventuminen tapahtuu nopeasti, mutta paineen noustessa muutosvauhti hidastuu huomattavasti. Syttymisen alaraja ei juuri muutu yli 20 atm paineissa. Vedyn syttymisrajojen muutokset paineen kasvaessa ovat selvästi monimutkaisemmat. Aluksi syttymisrajat kaventuvat paineen nousun myötä, mutta suuremmilla paineilla syttymisrajat alkavat taas leventyä.

7. POHDINTA JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Seuraavaksi esitetty pohdinta perustuu kirjoittajan aineiston perusteella tekemiin oletuksiin ja johtopäätöksiin. Näin ollen sitä ei tule käsitellä muuten kuin korkeintaan suuntaa antavana arviona savukaasujen räjähdysriskistä soodakattilassa.

Periaatteessa kaasupilven konsentraation ollessa lähellä alempaa tai ylempää syttymisrajaa, on palonopeus hidas ja räjähdysen aiheuttama ylipaine pieni. Kuitenkin suljetussa tilassa, jossa on lisäksi paljon esteitä, voi lähellä syttymisrajaa oleva kaasuseos aiheuttaa voimakkaan räjähdysen. Kaasuräjähdykset ovat erittäin herkkiä eri muuttujien muutoksille, joten niiden voimakkuuden ennustaminen on hankalaa eikä tässä pohdinnassa puututa aiheeseen sen tarkemmin. Kaasuräjähdysten voimakkuuteen vaikuttavia tekijöitä on lyhyesti käsitelty luvussa 4.

Tässä tarkastelussa savukaasujen räjähdysvaaraa arvioidaan kaasuseosten syttyvyyteen vaikuttavien tekijöiden kautta. Näitä tekijöitä ovat palavien kaasujen tyyppi ja konsentraatio, seoksessa olevat inertit kaasut, happipitoisuus, lämpötila, paine ja sytytin. Tässä tarkastelussa paineen katsotaan olevan 1 atm ja lämpötilan 600 °C. Tämän oletetaan olevan häiriötilanteen sattuessa realistinen tilanne soodakattilan yläosassa, jonne palavat kaasut kattilan alaosasta nousevat. Sytytin ei sinällään vaikuta kaasujen syttymisrajojen suuruuteen, vaan kaasun syttyminen edellyttää riittävän suurta energiamäärää. Valittu lämpötila ylittää vedyn itsesyttymislämpötilan ja on hiilimonoksidin itsesyttymislämpötilan tuntumassa. Tällöin vety-hiilimonoksidiseos syttyy joko täysin spontaanisti tai hyvin heikon sytyttimen vaikutuksesta. Sytyttimen roolia ei tässä tarkastella enempää.

Aiemmin on jo todettu, että vety ja hiilimonoksidi ovat soodakattilassa muodostuvien palavien kaasujen pääkomponentteja. Niitä muodostuu sekä pyrolyysin aikana että koksen palamisessa. Pejrydin²¹ ja Hupan laskelmien perusteella vety ja hiilimonoksidi ovat ainoat palavat kaasut, joita esiintyy merkittävästi soodakattilan alaosassa. Jotta tarkastelu pysyisi riittävän yksinkertaisena oletetaan seuraavassa, että soodakattilassa ei ole muita palavia kaasuja kuin hiilimonoksidia ja vetyä. Kappaleessa 7.3 on silti lyhyesti käsitelty myös metaania sisältävää kaasuseosta. Kattilassa oletetaan lisäksi olevan happea ja inerttejä kaasuja: typpeä, hiilidioksidia ja vesihöyryä.

Syttymisrajoista käsitellään ainoastaan syttyvyyden alarajaa, sillä H₂-CO-seoksen konsentraation voidaan katsoa kaikissa olosuhteissa alittavan syttyvyyden ylärajan.

7.1 H₂-CO-seoksen konsentraatio

Luvussa 5 todettiin, että palavia kaasuja muodostuu soodakattilassa pyrolyysin ja koksen palamisen aikana. Lukuun 5 pohjautuen, tässä tarkastelussa pidetään perusoletuksena, että häiriötilanteessa, jossa palaminen kuumassa kattilassa on jostain syytä keskeytynyt, muodostuu räjähdysvaarallinen kaasuseos suhteellisen helposti. Oletusta tukee myös kappaleessa 7.3 esitettävä pohdinta lämpötilan vaikutuksesta syttyvyyden alarajojen suuruuteen. Palavien kaasujen yhteenlasketun konsentraation lisäksi syttyvyyteen vaikuttaa palavien kaasujen konsentraatioiden suhde. Suhteellisesti enemmän vetyä sisältävä seos on helpommin syttyvää kuin suhteellisesti enemmän hiilimonoksidia sisältävä seos.

Pejrydin²¹ ja Hupan normaalia palamista soodakattilan alaosassa mallintavien laskelmien perusteella (kuva 5) vetykonsentraatio soodakattilan alaosassa on lähes kaikissa olosuhteissa hiilimonoksidikonsentraatiota alhaisempi. Hyvin korkeissa lämpötiloissa (1200 °C, ilmakerroin 0,7) on vetyä ja hiilimonoksidia suhteessa 1/3 H₂ ja 2/3 CO. Lämpötilan laskiessa vedyn osuus kasvaa ja vajaan 700 °C:een lämpötilassa vetyä ja hiilimonoksidia on yhtä paljon (ilmakerroin 0,7). Kun ilmakerroin on 0,9 (1000 °C), on vetyä ja hiilimonoksidia likimain suhteissa 1/6 H₂ ja 5/6 CO. Täten Pejrydin²¹ ja Hupan laskelmiin pohjautuen vedyn osuus H₂-CO-seoksesta olisi välillä 15 - 50 til.-%.

Häiriötilanteessa, jossa palaminen on keskeytynyt ja primääri-ilman syöttö kattilaan on katkaistu, katkaistaan myös mustalipeän syöttö kattilaan, jolloin pyrolyysikaasujen muodostuminen on luultavasti vähäistä, mutta oletettavasti koksen reaktiot hiilidioksidin ja vesihöyryn kanssa jatkuvat. Tällöin muodostuisi vetyä ja hiilimonoksidia. Jos vesihöyryä ei olisi ollenkaan kattilassa, olisi ainoa reaktiotuote hiilimonoksidi. Järvisen¹⁹ mukaan koksen palamisesta 33 – 50 til.-% tapahtuu vesihöyrykaasutuksen kautta ja Lin¹⁷ ja van Heiningenin mukaan jopa 50 til.-% vesihöyrykaasutuksessa muodostuvista kaasuista olisi vetyä, muiden reaktiotuotteiden ollessa hiilimonoksidia ja hiilidioksidia. Tällöin voidaan päätellä, että jos vesihöyryä olisi runsaasti, voisi reaktioissa muodostuvasta H₂-CO-seoksesta periaatteessa jopa 2/3 olla vetyä.

Käytännössä olosuhteet vaikuttavat niin voimakkaasti kattilassa tapahtuvien reaktioiden kulkuun, että on melko vaikeaa esittää ennustetta muodostuvan savukaasuseoksen koostumuksesta. Pejrydin²¹ ja Hupan laskelmiin perustuva arvio, jonka mukaan vedyn osuus H₂-CO-seoksesta olisi 15 - 50 til.-%:n välillä lienee melko realistinen. Seuraavissa ennusteissa (kappaleet 7.3 ja 7.4) vedyn ja hiilimonoksidin osuudet kuitenkin vaihtelevat 0 - 100 til.-% välillä.

7.2 Inertit kaasut

Inerteistä kaasuista tässä tarkastelussa ovat mukana typpi, hiilidioksidi ja vesihöyry. Typpi ei käytännössä vaikuta ollenkaan vedyn, hiilimonoksidin tai niiden seosten syttyvyyden alarajoihin. Sen inertoivan vaikutuksen voidaan katsoa johtuvan lähes yksinomaan kaasuseosta laimentavasta vaikutuksesta, jolloin syttyvyyden yläraja laskee kasvavan inerttikaasukonsentraation mukana, alarajan noustessa vain vähäisesti (kuva 6). Myöskään hiilidioksidilla ei käytännössä ole vaikutusta vedyn syttyvyyden alarajaan, ja hiilimonoksidin alarajaa se nostaa selvästi vasta suurilla hiilidioksidikonsentraatioilla. Hiilidioksidikonsentraation ollessa noin 30 til.-%, nousee hiilimonoksidin syttyvyyden alaraja vajaat 2 prosenttiyksikköä.

Tiedetään, että vesihöyry helpottaa hiilimonoksidin syttymistä alhaisilla vesihöyrypitoisuuksilla (< 3 til.-% H₂O), sillä se alentaa hiilimonoksidin ja hapen välisen reaktion aktivoitumisenergiaa. Tätä suuremmilla konsentraatioilla vesihöyry toimii inertoivana kaasuna typen ja hiilimonoksidin tapaan. Kilchykin²⁴ tutkimuksessa H₂-CO-seoksen syttyvyyden alaraja nousi vähäisesti (0,7 – 1,3 prosenttiyksikköä), kun vesihöyrypitoisuus nousi 20 til.-%:iin (taulukko 9). Vaikutus kasvoi hieman vetypitoisuuden kasvaessa. Pelkän hiilimonoksidin tapauksessa (taulukko 8) syttymisrajaa alentava ja nostava vaikutus käytännössä kumosivat toisensa (vesihöyryn määrä 0,3 – 20 til.-%).

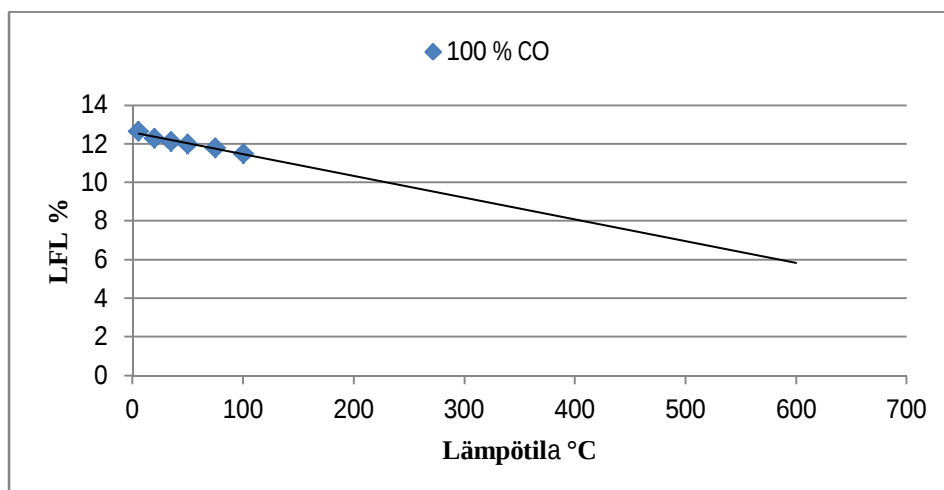
Pejrydin²¹ ja Hupan laskelmista (kuva 5) voidaan katsoa likimain, että hiilidioksidipitoisuus soodakattilan alaosassa olisi enimmillään suuruusluokkaa noin 30 til.-% ja vesihöyrypitoisuus noin 20 til.-%. Koska nämä inerttikaasut vaikuttavat vedyn ja hiilimonoksidin syttyvyyden alarajoihin päinvastaisesti, oletetaan tässä, että inerttikaasut nostavat H₂-CO-seosten syttyvyyden alarajaa enimmillään 2 prosenttiyksikköä.

7.3 Lämpötila

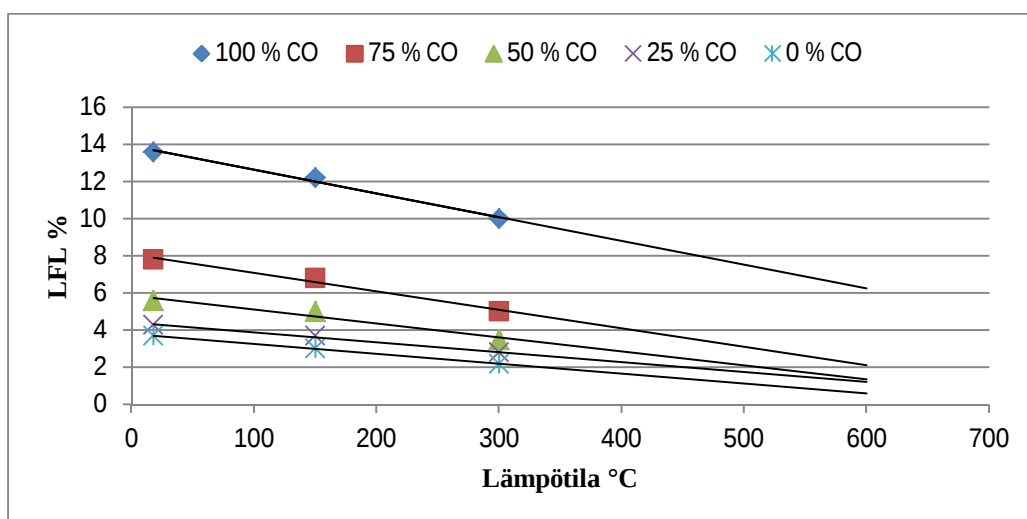
Lämpötilan vaikutuksesta H₂-CO-seosten syttymisrajoihin korkeammissa lämpötiloissa (> 100 °C) ei ilmeisesti ole olemassa täysin luotettavana pidettyä taulukoitua tietoa. Syttymisrajojen tiedetään kuitenkin levenevän kasvavan lämpötilan mukana ja yhteistä kaikissa löytyneissä tutkimuksissa on se, että muutokset syttymisrajoissa ovat hyvin lineaarisia tutkituilla lämpötila-alueilla. Tutkimukset on tehty melko matalissa lämpötiloissa (≤ 300 °C), joten tietoa muutosten lineaarisuudesta tätä korkeammissa lämpötiloissa ei ollut löydettävissä.

Alla oleviin diagrammeihin (kuvat 10 – 12) on piirretty kuvaajia kappaleessa 6.4 esitetyistä tutkimustuloksista. Kuvissa hiilimonoksidia osoittava prosenttilukema tarkoittaa hiilimonoksidin prosentuaalista osuutta H₂-CO-seoksessa (til.-%). Kuvassa 13 on lisäksi aiemmin esittämätön kuvaaja Wierzban³² ja tutkimusryhmän tutkimuksesta, jossa tutkittiin H₂-CO-CH₄-seosten syttyvyyttä lämpötila-alueella 20 – 300 °C. Kuten kuvista nähdään, syttyvyyden alarajat muuttuvat hyvin lineaarisesti mittausalueilla.

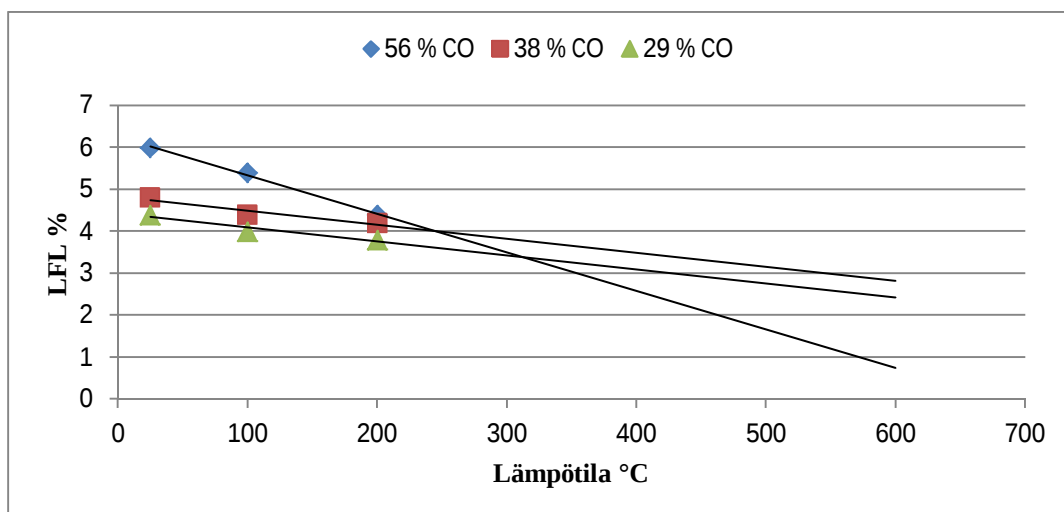
Tässä pohdinnassa oletettiin, että syttyvyyden alarajat muuttuvat lineaarisesti myös mittausaluetta korkeammissa lämpötiloissa. Mittauspisteisiin sovitettiin suorat, jotka ekstrapoloitiin 600 °C:een saakka. Mittausalueiden ulkopuolella kuvaajat esittävät oletukseen perustuvaa ennustetta, ja täten niistä saa korkeintaan suuntaa antavaa tietoa syttyvyyden alarajan muutoksista mittausalueita korkeammissa lämpötiloissa.



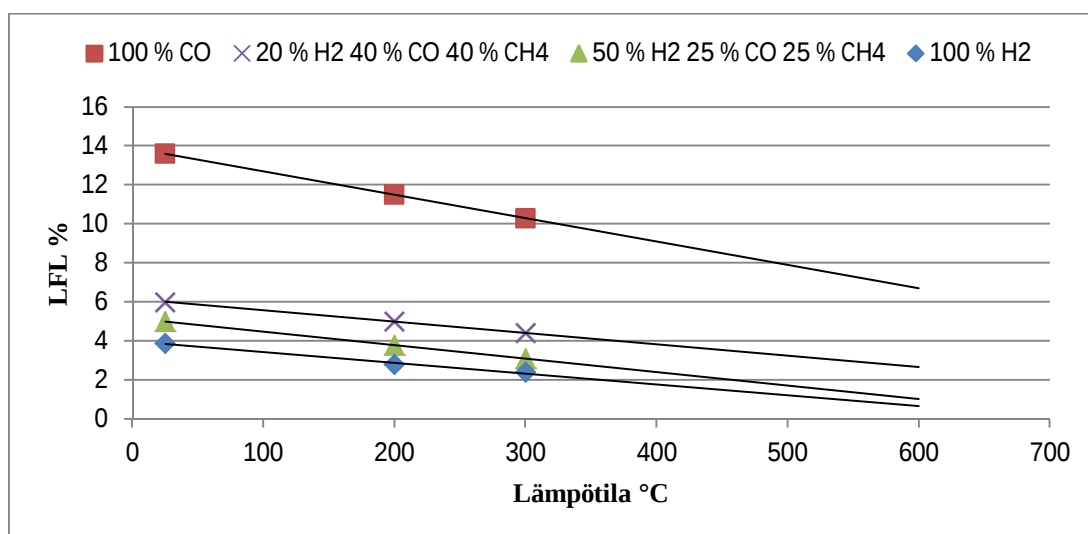
Kuva 10. Lämpötilan (5 – 100 °C) vaikutus hiilimonoksidin syttyvyyden alarajaan LFL (engl. low flammability limit) Kondon²⁹ ja tutkimusryhmän tutkimuksessa sekä siihen perustuva ennuste.



Kuva 11. Lämpötilan (18 – 300 °C) vaikutus H₂-CO-seosten syttyvyyden alarajoihin LFL (engl. low flammability limit) Kilchykin²⁴ tutkimuksessa sekä siihen perustuva ennuste.



Kuva 12. Lämpötilan (25 – 200 °C) vaikutus H₂-CO-seosten syttyvyyden alarajoihin LFL (engl. low flammability limit) Van den Schoorin²⁵ ja tutkimusryhmän tutkimuksessa sekä siihen perustuva ennuste.



Kuva 13. Lämpötilan (20 – 300 °C) vaikutus H₂-CO-CH₄-seosten syttyvyyden alarajoihin LFL (engl. low flammability limit) Wierzban³² ja tutkimusryhmän tutkimuksessa sekä siihen perustuva ennuste.

Vaikka eri tutkimuksissa on käytetty erilaista mittauslaitteistoa ja tutkitut lämpötila-alueet poikkeavat toisistaan, ovat erillisten kaasujen syttyvyyden alarajojen ennusteet 600 °C:een lämpötilassa jopa yllättävän lähellä toisiaan. Kondon²⁹ ja tutkimusryhmän tutkimuksesta tehdyn ennusteen perusteella (kuva 10) hiilimonoksidin syttyvyyden alaraja 600 °C:een lämpötilassa olisi noin 5,8 til.-%, Wierzban³² ja tutkimusryhmän

tutkimuksen perusteella (kuva 13) 6,7 til.-% ja Kilchykin²⁴ tutkimuksen perusteella (kuva 8) noin 6,3 til.-%. Vedylle ennusteet antavat todella alhaiset syttyvyyden alarajat 600 °C:een lämpötilassa. Kilchykin²⁴ tutkimukseen pohjautuen alarajaksi tulisi vain 0,6 til.-% ja Wierzban³³ tutkimuksen pohjautuen vain 0,7 til.-%. Toisaalta tämä on odotettavaa, sillä molemmissa tutkimuksissa 300 °C:een lämpötilassa mitattu alaraja vedyn syttyvyydelle oli vain hieman yli 2 til.-%.

Kuvasta 11 näkyy selvästi miten syttyvyyden alaraja laskee kasvavan vetykonsentraation mukana. Vedyn osuuden ollessa H₂-CO-seoksesta vain 25 til.-%, on ennustettu syttyvyyden alaraja 600 °C:een lämpötilassa enää vain 2,1 til.-% (vrt. 100 til.-% CO: LFL 5,8 til.-%). Tätä suuremmilla vetykonsentraatioilla alaraja laskee edelleen, mutta muutokset eivät ole suhteellisesti yhtä merkittäviä.

Van den Schoorin²⁵ ja tutkimusryhmän tuloksiin perustuvissa ennusteissa (kuva 12) kaikkien H₂-CO-seosten syttyvyyden alarajat 600 °C:een lämpötilassa ovat alle 3 til.-%. Yllättäen suurimpaan CO-konsentraatioon (56 til.-% CO, 44 til.-% H₂) perustuva ennuste antaa alhaisimman LFL-arvon (0,75 til.-%). Luultavasti tässä tapauksessa ennuste antaa selvästi liian alhaisen raja-arvon, sillä perusoletuksena syttyvyyden alarajan tulisi nousta kasvavan CO-konsentraation mukana.

Kuvan 13 kaasuseoksissa on vedyn ja hiilimonoksidin lisäksi mukana huomattavasti myös metaania (25 – 40 til.-%). Metaanin syttyvyyden alaraja⁸ huoneenlämmössä on 5,0 til.-%, joten ei ole yllättävää, että H₂-CO-CH₄-seosten syttyvyyden alarajat ovat matalia. Ennusteen mukaan 600 °C:een lämpötilassa 40 til.-% CO-konsentraatiolla syttyvyyden alaraja on 2,7 til.-% ja 25 til.-% CO-konsentraatiolla vain 1,03 til.-%. Ennusteet ovat melko samansuuruisia H₂-CO-seoksiin verrattuna.

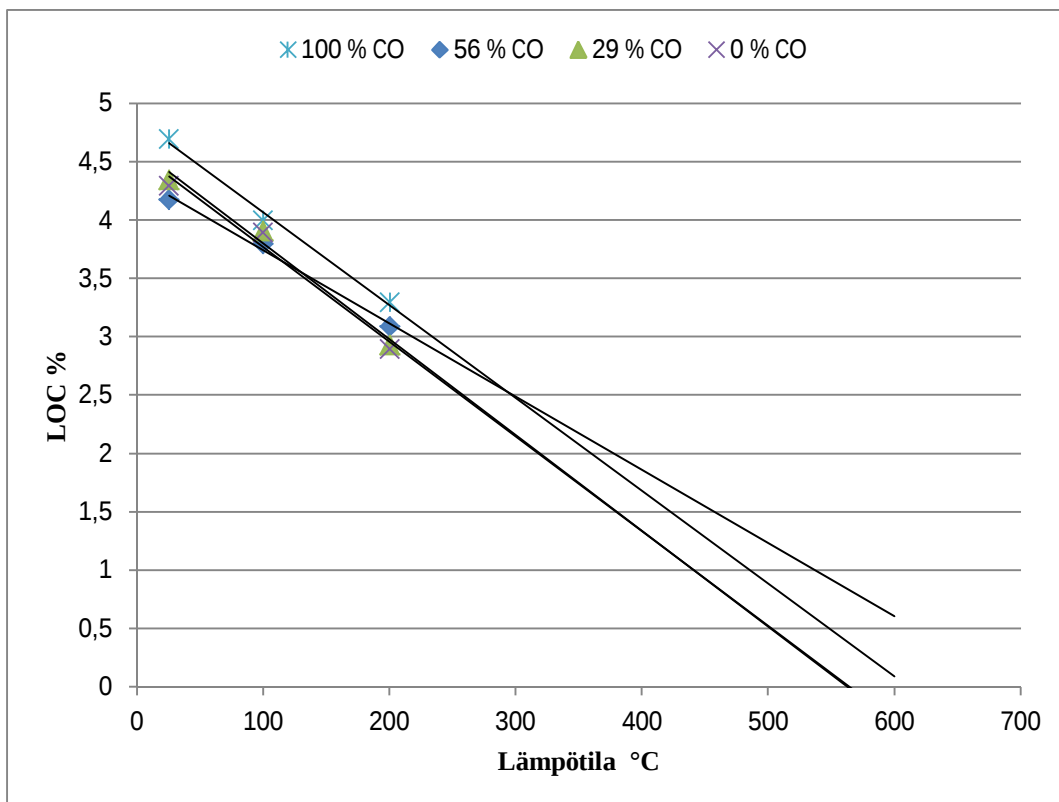
Edelleen on huomioitava, että yllä olevat tulokset perustuvat ennusteisiin, joissa oletetaan syttyvyyden alarajan laskevan lineaarisesti aina 600 °C:een lämpötilaan saakka. Kokeellisesti tutkittua tietoa näin korkeista lämpötiloista ei ollut saatavilla. Eri tutkimusten perusteella tehdyt ennusteet antoivat silti suhteellisen samankaltaisia tuloksia, ja niistä saadaan suuntaa antavaa tietoa kaasuseosten syttyvyyden alarajojen muutoksista lämpötilan noustessa. Ennusteisiin pohjautuvat alarajat ovat huomattavan alhaisia kaikilla H₂-CO-seoksilla, jolloin syttymisen alarajan ylittävä H₂-CO-seos muodostuu hyvin helposti. Vaikka syttymisen alarajojen lasku hidastuisikin mittausalueita korkeammissa lämpötiloissa, ovat syttymisrajat silti matalia ja esimerkiksi Kilchykin²⁴ tutkimuksessa 300 °C:een lämpötilassa mitattu syttymisraja H₂-

CO-seokselle (25 til.-% H₂, 75 til.-% CO) on vain 5 til.-%. Pejrydin²¹ ja Hupan laskelmissa tällainen kaasuseos muodostuu soodakattilan alaosassa ilmakertoimen laskiessa vain vähän alle yhden. Muut edellä esitetyt mittaustulokset H₂-CO-seoksille ovat vielä alhaisempia.

Aikaisemmin oletettiin, että inerttikaasut nostaisivat syttyvyyden alarajoja korkeintaan 2 prosenttiyksikköä erilaisissa H₂-CO-seoksissa. Jos tämä vaikutus lisätään sellaisenaan edellä esitettyihin ennusteisiin, nousevat erilaisten H₂-CO-seosten syttyvyyden alarajat enimmillään vajaaseen 5 til.-%:iin. Jos lisäksi oletetaan, että lämpötila ei vaikuttaisi alarajoja laskevasti yli 300 °C:een lämpötiloissa, nostaisivat inerttikaasut H₂-CO-seosten syttymisen alarajaa silti korkeintaan noin 7 til.-%:iin.

7.4 Happipitoisuus

Kuvaan 14 merkityt arvot ovat mitattuja arvoja Van den Schoorin²⁵ ja tutkimusryhmän tutkimuksesta, jossa tutkittiin LOC-arvon muuttumista lämpötilavälillä 25 – 200 °C. Mitatut LOC-arvot olivat keskenään identtisiä hiilimonoksidin osuuden H₂-CO-seoksesta ollessa 56 til.-% ja 38 til.-%. Kuvassa on tämän vuoksi esitetty vain toinen. Inerttikaasuna tutkimuksessa käytettiin typpeä. LOC-arvot muuttuvat mittausalueella lähes lineaarisesti kaikilla H₂-CO-seoksilla ja arvot ovat hyvin lähellä toisiaan, seossuhteista riippumatta. Toisaalta tässä tapauksessa eri seosten välillä ei ole odotettavissakaan suuria eroja LOC-arvojen välillä, sillä vedyn ja hiilimonoksidin LOC-arvot ovat jo lähtökohtaisesti lähellä toisiaan (taulukko 5). Kaikki tutkimuksessa mitatut LOC-arvot 200 °C:een lämpötilassa ovat alle 3,5 til.-%. Tässä esitettävä pohdinta perustuu silti vain yhteen tutkimukseen ja esitetyissä ennusteissa on hajontaa.



Kuva 14. Lämpötilan (25 – 200 °C) vaikutus vety-hiilimonoksidiseoksen LOC-arvoon Van den Schoorin²⁵ ja tutkimusryhmän tutkimuksessa sekä siihen perustuva ennuste.

Tässä tehtiin oletus, että LOC-arvo muuttuisi lineaarisesti myös yli 200 °C:een lämpötiloissa. Luonnollisesti tämä oletus ei voi täysin pitää paikkaansa, sillä kuten kuvasta nähdään, suurilla vetypitoisuuksilla happipitoisuus laskee nollaan jo ennen 600 °C lämpötilaa. Toisaalta syttyvyyden alarajat ovat ennusteiden perusteella hyvin alhaisia suurilla vetypitoisuuksilla (kuvat 10 – 13), joten syttymiseen vaadittava happipitoisuus on luonnostaan alhainen. Edellä esitetyn oletuksen perusteella 400 °C:een lämpötilassa syttymiseen vaadittava happipitoisuus olisi enää alle 2 til.-% ja 500 °C:een lämpötilassa alle 1,5 til.-%.

Tässä esitetyissä ennusteissa inerttinä kaasuna toimii typpi. Kun hiilidioksidia käytetään typen sijaan inerttikaasuna, on syttymiseen vaadittava minimihappipitoisuus jonkin verran suurempi (taulukko 5). Huoneenlämpötilassa tämä vaikutus hiilimonoksidiin on enimmillään noin 1,5 prosenttiyksikön luokkaa. Oletettavasti vesihöyry toimii vastaavalla tavalla. Jos edellä esitettyyn ennusteeseen lisätään suoraan 1,5 prosenttiyksikköä, olisi LOC-arvo 200 °C:een lämpötilassa enimmillään hieman alle 5 til.-% ja 400 °C:een lämpötilassa korkeintaan 3,5 til.-%. Lämpötilan noustessa 600

°C:een syttymiseen vaadittava happimäärä olisi enää enintään noin 2 til.-%. Tämä on kuitenkin puhtaasti spekulatiivista pohdintaa, eikä välttämättä vastaa todellista tilannetta. Ja kuten edellä todettiin, LOC-arvo ei voi muuttua korkeissa lämpötiloissa lineaarisesti, vaan muutosvauhdin täytyy hidastua.

Tämän pohdinnan perusteella ei aiheen haastavuuden takia voida antaa yksiselitteistä arvoa happipitoisuudelle, jonka alapuolella syttymistä ei tapahdu. LOC-arvot vaikuttaisivat kuitenkin olevan korkeammissa lämpötiloissa hyvin alhaisia ja tässä esitetyn pohdinnan perusteella nollatoleranssi happipitoisuuden suhteen häiriötilanteen sattuessa lienee perusteltua. Käytännössä ainoa tapa selvittää eri tekijöiden vaikutuksia minimihappipitoisuuteen korkeammissa lämpötiloissa olisi kokeellisten mittausten suorittaminen.

8. YHTEENVETO

Räjähtävä kaasupilvi voi muodostua esimerkiksi kun palavaa kaasua pääsee pakenemaan säilytysastiasta tai kun palava neste höyrystyy. Soodakattilassa palavia kaasuja muodostuu pyrolyysin ja koksen palamisen aikana. Normaalitylanteessa nämä kaasut palavat sitä mukaa kun niitä vapautuu kattilaan, mutta esimerkiksi tilanteessa jossa palaminen tapahtuu epätäydellisesti vajaassa ilmamäärässä, saattaa kattilaan kerääntyä räjähdysvaarallinen seos palavia kaasuja.

Tämän selvityksen tavoitteena oli kirjallisuuden avulla tutkia turvallisen savukaasukoostumuksen raja-arvoja (syttymisrajat, minimihappipitoisuus) ja niihin vaikuttavia tekijöitä (mm. lämpötila, inerttikaasut, paine). Selvityksessä pyrittiin löytämään turvallinen yläraja happipitoisuudelle, jonka alapuolella savukaasuräjähdyksiä ei voisi tapahtua. Tavoitteena oli myös tehdä ehdotuksia TLJ-järjestelmien rakentamisen ohjeistukseen löydetyn tutkimustiedon avulla. Aihe osoittautui hyvin haastavaksi ja varsinkin korkeammissa lämpötiloissa ($> 300\text{ °C}$) tuotettu tutkimustieto havaittiin puutteelliseksi. Tämän vuoksi selvityksen tekoon varatun lyhyen ajanjakson aikana ei kyetty tekemään syvällisiä, luotettavia johtopäätöksiä turvallisesta savukaasukoostumuksesta. Tämä raportti antaa kuitenkin tietoa kaasuräjähdyksiin ja niiden voimakkuuteen sekä vedyn ja hiilimonoksidin syttyvyyteen liittyvistä tekijöistä ja sitä voidaan käyttää taustatietona mahdollisissa tulevaisuuden selvityksissä ja myös TLJ-järjestelmien suunnittelussa.

Jotta kaasuräjähdyksiä voisi tapahtua, täytyy muutaman perusedellytyksen täyttyä. Kaasun tulee olla palavaa, sen konsentraation tulee olla syttymisrajojen sisällä ja kaasupilvi (polttoaine-ilmaseos) täytyy muodostua ennen syttymistä. Jos kaasu syttyy välittömästi vapautuessaan, tapahtuu normaali palaminen. Kaasuräjähdyksiä voi tapahtua joko deflagraationa (räjähtävä palaminen) tai detonaationa (voimakas räjähdys). Näistä deflagraatio on selvästi yleisempi kaasuräjähdyksissä. Deflagraatioissa räjähdysten etenemisnopeudet voivat vaihdella jopa kolmella kertaluvulla. Hitaasti etenevä deflagraatio tuottaa vain hyvin pienen ylipaineen, jolloin vahingot ovat vähäisiä. Voimakas deflagraatio voi puolestaan aiheuttaa suuria vahinkoja.

Kaasuräjähdyksien voimakkuuteen vaikuttavat useat eri tekijät ja jo pienetkin muutokset olosuhteissa saattavat vaikuttaa räjähdysten kulkuun merkittävästi. Tämän vuoksi kaasuräjähdyksistä aiheutuvien vaikutusten ennustaminen on hyvin hankalaa.

Kaasuräjähdyksen voimakkuuteen vaikuttavia tekijöitä ovat kaasun tyyppi ja sen konsentraatio kaasupilvessä, hapetin, kaasupilven koko, sytyttimen sijainti ja voimakkuus, tilassa olevat tuuletusaukot ja rakenteelliset esteet sekä erilaiset turvajärjestelmät. Tyypillisesti kovin räjähdyspaine saavutetaan, kun kaasun konsentraatio kaasu-ilmaseoksessa on lähellä stoikiometristä koostumusta.

Soodakattilassa vapautuu palavia kaasuja pyrolyysin ja koksen palamisen aikana, tärkeimmät näistä kaasuista ovat vety ja hiilimonoksidi. Muita palavia kaasuja, kuten metaania ja muita hiilivetyjä esiintyy pienimpinä pitoisuuksina. Pejrydin²¹ ja Hupan laskelmien perusteella vety ja hiilimonoksidi ovat ainoat palavat kaasut, joita esiintyy merkittävinä pitoisuuksina soodakattilan alaosassa. Tässä selvityksessä keskityttiin pelkästään vedyn ja hiilimonoksidin palo-ominaisuuksien selvittämiseen.

Kaasu-ilmaseos palaa ainoastaan jos kaasun konsentraatio seoksessa on alemman ja ylemmän syttymisrajan välillä. Syttymisrajat määritetään kokeellisesti ja ne vaihtelevat huomattavasti eri kaasujen ja kaasuseosten välillä. Kaasujen syttymisrajojen suuruuteen vaikuttavia tekijöitä ovat kaasujen tyyppi ja konsentraatio seoksessa, seoksessa olevat inertit kaasut (esim. N_2 , H_2O ja CO_2), happipitoisuus, lämpötila ja paine sekä sytytin. Edellä mainitut muuttujat vaikuttavat eri tavalla erilaisiin kaasuihin ja kaasuseoksiin.

Vaikka eri tekijöiden vaikutuksista vedyn, hiilimonoksidin ja niiden seosten syttyvyyteen löytyy kirjallisuudesta melko runsaasti tietoa, niin varsinkin korkeammissa lämpötiloissa ($> 300\text{ °C}$) saatua tutkimustietoa on saatavilla vain niukasti. Lisäksi useimmiten tutkimuksissa on tutkittu vain yhden muuttujan vaikutuksia kaasujen syttyvyyteen. Tämän vuoksi tutkimustuloksia on hankala soveltaa käytännön teollisuusprosesseihin ja tässä tapauksessa soodakattiloiden olosuhteisiin, joissa syttymisrajoihin vaikuttavat yhtä aikaa useat eri tekijät ja etenkin lämpötila on korkea. Tämän vuoksi tässä selvityksessä ei kyetty luotettavasti arvioimaan kaasuseosten syttymisrajoja ja syttymiseen vaadittavia minimihappipitoisuuksia korkeammissa lämpötiloissa.

Tässä esitetyn aineiston perusteella H_2 -CO-seosten syttyvyyden alarajat ja etenkin syttymiseen vaadittavat minimihappipitoisuudet vaikuttavat kuitenkin yleisellä tasolla olevan yllättävän matalia, joten häiriötilanteen sattuessa mahdollisesti muodostuva kaasupilvi syttyisi hyvin helposti.

9. VIITTEET

1. Karjunen, T. *Kaasuräjähdykset soodakattiloissa vesivuotojen aikana*. Suomen Soodakattilayhdistys ry, **1999**.
2. The Black Liquor Recovery Boiler Advisory Committee. *Recommended Good Practice Guidelines for Post-ESP Procedures for Black Liquor Recovery Boilers*. **2002**.
3. The Black Liquor Recovery Boiler Advisory Committee. *Recommended Good Practice Safe Firing of Black Liquor in Black Liquor Recovery Boilers*. **2012**.
4. Bjerketvedt, D., Bakke, J. R., Van Wingerten, K. *Journal of Hazardous Materials*, 52, **1997**, 1 – 150.
5. Van den Bosch, C. J. H., Weterings, R. A. P. M. *Methods for the calculation of physical effects – due to releases of hazardous materials (liquids and gases) – CPR 14E*, Committee for the Prevention of Disasters, **2005**. s. 5.13, 5.14, 5.21.
6. Coward, H. F., Jones, G. W. *Limits of flammability of gases and vapors*. Bureau of Mines, Bulletin 503, **1952**. s. 1 – 6, 108, 130.
7. Kondo, S., Takizawa, K., Takahashi, A., Tokuhashi, K. *Fire Safety Journal*, 41, **2006**. s. 406 – 417.
8. Kuchta, J M. *Investigation of Fire and Explosion Accidents in the Chemical, Mining, and Fuel-Related Industries- A Manual*. Bulletin 680. Bureau of Mines, **1985**. s. 14, 25 – 41.
9. Tikka, P. *Chemical Pulping Part 2, Recovery of Chemicals and Energy*. Paperi Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä, **2008**. s.101 – 102.
10. *Opetusmoniste voimalaitoskäyttäjille. Moniste 12: Lipeäosastot, Soodakattila*. Metsäteollisuuden Työnantajaliitto, **1979**. s. 39 – 41, 60 – 63.
11. *Kattilalaitosten turvallisuusohjeet. Soodakattilat KLTk 7*, **1997**. s. 3.
12. Raiko, R., Saastamoinen, J., Hupa, M., Kurki-Suonio, I. *Poltto ja palaminen*. Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä, **2002**. s. 70 – 71, 202, 530, 532 – 535.
13. *Kraft Recovery Boiler Physical and Chemical Processes*. The American Paper Institute, New York, **1988**. s. 99.
14. Feuerstein, D. L., Thomas, J. F., Brink, D. L. *Tappi*, 50, 6, **1967**. s. 258 – 262.
15. Grace, T. M. *Proceedings of the International Chemical Recovery Conference*, Tappi Press, **2001**. s. 215 – 220.

16. Engblom, M. *Report 10-01, Modeling and Field Observations of Char Bed Processes in Black Liquor Recovery Boilers*. Åbo Akademi University, Department of Chemical Engineering, Paimosalama Oy, Turku, **2010**.
17. Li, J., van Heiningen, R. P. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30, **1991**. s. 1594 – 1601.
18. Li, J., van Heiningen, R. P. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29, **1990**. s. 1776 – 1785.
19. Järvinen, M. *Numerical Modeling of the Drying, Devolatilization and Char Conversion Processes of Black Liquor Droplets*. Ph. D. thesis, Acta Polytechnica Scandinavia, Mechanical Engineering Series.
20. Sutinen, J., Karvinen, R., Frederick, J. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, **2002**. s. 1477 – 1483.
21. Pejryd, L., Hupa, M. *Tappi Proceedings. 1992 Pulping Conference*, San Francisco, CA, November 1984.
22. Zlochover, I. A., Green, G. M. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 22, **2009**. s. 499 – 505.
23. Coward, H. F., Carpenter, C. W., Payman W. *The Dilution Limits of Inflammability of Gaseous Mixtures. Part III. The Lower Limits of some Mixed Inflammable Gases with Air. Part IV. The Upper Limits of some Gases, Singly and Mixed, in Air*. *Journal of the Chemical Society*, vol 115, **1919**, s. 27 – 36.
24. Kilchyk, V. *Flammability Limits of Carbon monoxide And Carbon Monoxide-Hydrogen Mixtures in Air at Elevated Temperatures*. Master`s Thesis, university of Calgary, **2000**. s. 25 – 33.
25. Van den Schoor, F., Norman, F., Vandermeiren, K., Verplaetsen, F., Berghmans, J., Van den Bulck, E. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, **2009**. s. 2069 – 2075.
26. EN 1839. *Determination of explosion limits of gases and vapours*. Brysseli: Euroopan Standardisointikomitea, **2003**.
27. Yeaw, J. S., Shinidman. *The Extinction of Gas Flames by Steam*. A.G.A Proceedings, 20, **1938**. s. 717 – 745.
28. Zlochow, I. A. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 25, **2012**. s. 555 – 560.

29. Kondo, S., Takizawa, K., Takahashi, A., Tokuhashi, K. *Journal of Hazardous Materials*, 187, **2011**. s. 585 – 590.
30. Wierzba, I., Wang, Q. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, **2006**. s. 485 – 489.
31. McAllister, S., Chen, J-Y., Fernandez-Pello, A. C. *Fundamentals of Combustion Processes*. Mechanical Engineering Series, Springer Science + Business Media, **2011**. s. 288.
32. Wierzba, I., Wang, Q. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, **2006**. s. 485 – 489.

LIITE 5

**KTR: Soodakattilan pinnoitukset, VTT
– raportti 30.8.2012**

1	SOODAKATTILAPINNOITUKSET	2
1.1	Johdanto	2
1.2	Ruiskutusmenetelmät	2
1.3	Pinnoitemateriaalien valinta	4
1.3.1	Rautavaltaiset pinnoitteet	6
1.3.2	Nikkelivaltaiset pinnoitteet	7
1.3.3	Kaupalliset pinnoitemateriaalit	8
1.4	Pinnoitteen valmistus	9
1.4.1	Termisellä ruiskutuksella pinnoitettavan pinnan esikäsittely	10
1.4.2	Pinnoitemateriaali	11
1.4.3	Terminen ruiskutus	11
1.4.4	Sulautuvien seosten ruiskutus	11
1.4.5	Vaaditut ominaisuudet ja pinnoitteen testausmenetelmät	11
1.4.6	Pinnoitteen ulkonäkö	12
1.4.7	Tartunta	12
1.4.8	Paksuuden mittaus	12
1.4.9	Vanhojen pinnoitteiden tarkastus ja pintojen korjaus	13
1.4.10	Manipulaattorin käyttö pinnoituksessa	13
1.5	Yhteenveto	13

1 SOODAKATTILAPINNOITUKSET

1.1 Johdanto

Soodakattiloiden pinnoitukset keskittyvät useimmiten kohteisiin, joissa esiintyy paikallisesti korroosio-ongelmia. Pinnoitteiden käyttö vaihtelee laitoksittain. Compound-putken käyttö on saattanut jonkin verran vähentää pinnoitteiden tarvetta ja pinnoitteiden tarve on tyypillisesti painottunut korjauspinnoituksiin. Pinnoitettavia kohteita soodakattiloissa ovat yleensä a) ”mustan” ja compound-putken raja, jossa pinnoitteella estetään galvaanista korroosiota b) tulistinputkien mutkat, joissa pyritään estämään hapettumisen ja korroosion kautta tapahtuvaa ohenemista ja c) paikalliset compound-putkien säröytymien korjaus.

Pinnoitusmenetelmien ja laitteistojen kehittyessä pinnoitteilla olisi nykyisin edellytykset tarjota compound-putkelle vaihtoehtoinen kustannustehokas ratkaisu, joilla suojata kriittisiä alueita soodakattiloissa. Pinnoitteet ovat parhaimmillaan tiiviitä korroosiolta suojaavia kerroksia. Lisäksi terminen ruiskutus on monipuolinen ja joustava menetelmä valmistuksen ja materiaalikoostumuksen suhteen. Sillä voidaan valmistaa myös gradientti- tai kerrosrakenteita ja suhteellisen kustannustehokkaasti runsasseosteisia pinnoitteita, joita ei compound-putkiksi ole taloudellisesti tai teknisesti järkevää valmistaa. Pinnoitteet tarjoavat mahdollisuuden käyttää erilaisia strategioita materiaaliongelmiin ratkaisemiseksi. Jälompia ja kalliimpia materiaalivaihtoehtoja voidaan suunnitella vain korroosiosuojausta silmälläpitäen putkimateriaalin pinnalle.

Termiseen ruikutukseen liittyy monia prosesseja, joilla kaikilla on omat erityispiirteensä ja lisäksi materiaalivalikoima on runsasta ja kokemukset pinnoitteista saattavat olla hyvin vaihtelevia. Termisesti ruiskutetuilla pinnoitteilla on oma erityinen lamellimainen rakenteensa, eikä niiden vaurioituminen tapahdu yleensä samoin kuin putkimateriaalien tuhoutuminen; hapettumalla pinnasta ja oksidikerroksen irtoamisen kautta. Näin ollen pinnoitteiden elinikää saattaa olla hyvin vaikea ennustaa. Tämän johdosta pinnoitusten käyttö, pinnoitusprosessin ja pinnoitemateriaalin valinta ei ole yksiselitteistä ja vaatii runsaasti tietotaitoa ja vuoropuhelua kattilan käyttäjän, valmistajan ja pinnoitteen toimittajan välillä erityisesti soodakattiloissa.

1.2 Ruiskutusmenetelmät

Termisesti ruiskutetut metalliset pinnoitteet tehdään ruiskuttamalla sulaan tilaan kuumennettu pinnoitemateriaali kaasuvirtauksen avulla pinnoitettavaan pintaan. Sula materiaali jähmettyy pinnoitettavan materiaalin pinnalla ja muodostaa suojaavan kalvon, joka on paksuudeltaan 0,1 -1,5 mm. Terminen ruiskutus pitää sisällään monia ruiskutusprosesseja kuten kaariruiskutus, liekkiruiskutus, plasma ruiskutus, suurnopeusliekkiruiskutus (High Velocity Oxy-Fuel, HVOF ja High Velocity Air-Fuel, HVAF) ja kylmäruiskutus. [1]

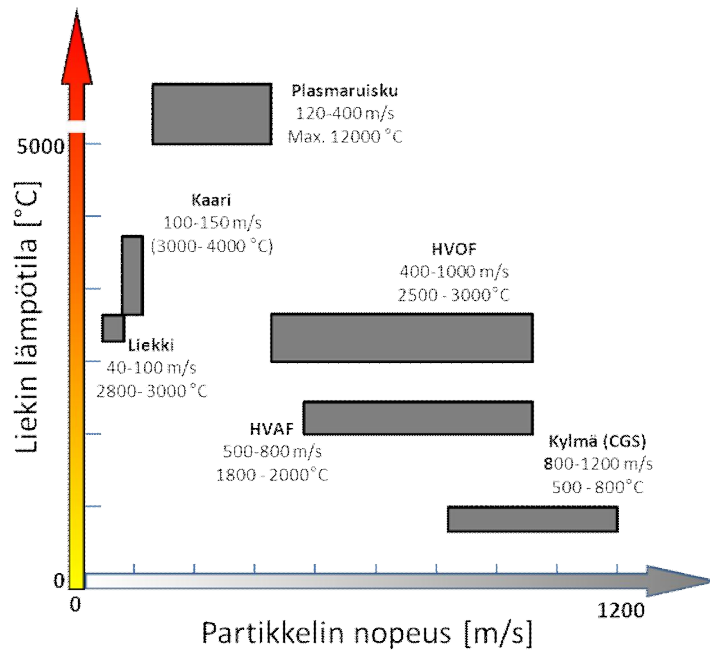
Valokaariruiskutuksessa tai lyhyesti *kaariruiskutuksessa* (Wire arc) pinnoittaminen tehdään kuumentamalla lankamainen metalli sähkövalokaaren avulla sulaan tilaan ja puhaltamalla se paineilmalla kohteen päälle.

Suurnopeusliekkiruiskutuksessa jauhemainen lisäaine (metallinen tai keraaminen pinnoitemateriaali) kuumennetaan hapen ja polttokaasun avulla sulaan tilaan rakettimoottorin periaatteella toimivassa polttimessa. Menetelmää kutsutaan lyhyesti *HVOF-ruiskutukseksi* (High Velocity Oxy Fuel). Menetelmän etuna on pidetty sillä aikaansaattavia hienorakeisia erityisen tiiviitä pinnoitteita. *HVAF-ruiskutus* (High Velocity Air Fuel) on muunnos HVOF-ruiskutuksesta ja siinä käytetään hapen sijaan ilmaa, jolloin muodostuva liekki on kylmempi.

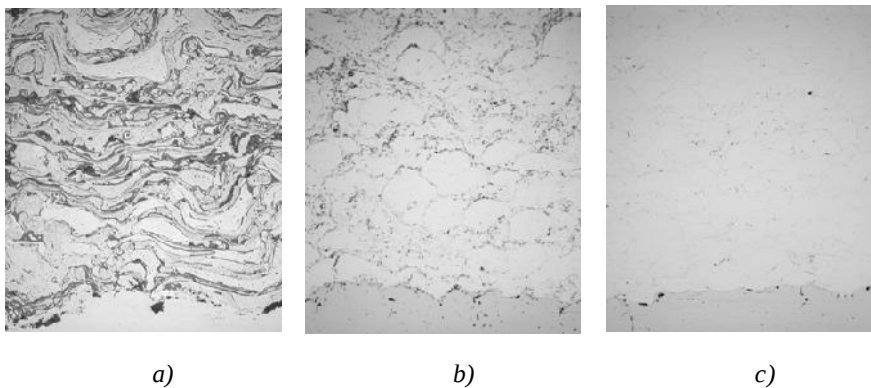
Plasmaruiskutuksessa sähkövalokaari kuumentaa kaasun noin 10 000 °C:ksi. Kuuma polttimesta suihkuava kaasu kuumentaa ja sinkoaa tällöin jauhemaisen pinnoitteen pinnoituskohteeseen, jonka päällä sulapisarot jäähmettyvät. Kylmäruiskutus on menetelmä, jossa jauhepartikkelit lämmitetään ja kiihdytetään suuttimessa. Kylmäruiskutuksessa ei ole liekkiä, vaan kaasu (ilma, typpi tai helium) kuumennetaan esilämmittimessä noin 500 – 800 °C lämpötilaan.

Edellä kuvattuja menetelmiä käytetään kattiloissa niiden ruiskutusnopeuden, laadun ja taloudellisuuden vuoksi. Markkinoilla on myös muita ruiskutusmenetelmiä, jotka eivät sovellu kattilaolosuhteisiin taloudellisista tai teknisistä syistä, kuten liekkiruiskutus.

Ruiskutuslisäaineiden valikoima on suuri. Pinnoitteiden ominaisuudet ovat aina kombinaatio materiaalista ja valmistusprosessista. Samaa materiaalia voidaan valmistaa useilla eri menetelmillä, mutta sen ominaisuudet ovat riippuvaisia käytetystä prosessista. Ruiskutuspartikkelien lämpötilan ja nopeus määrittävät suurelta osin pinnoitteen ominaisuudet. Kuvassa 1 on esitetty eri ruiskutusmenetelmien liekinlämpötila ja partikkelinopeus. Voidaan ajatella, että mitä nopeammaksi pinnoitettavat partikkelit kiihtyvät sitä tiiviimpi pinnoitteesta muodostuu. Ruiskutusprosessissa tulee olla riittävästi lämpöä materiaalin sulattamiseksi, mutta liiallinen lämpö lisää esimerkiksi metallisen materiaalin hapettumista ruiskutuksen aikana. Kuvassa 2 on esitetty eri ruiskutusmenetelmillä valmistettu NiCr-pinnoite, ja huomionarvoista on, että eri ruiskutusmenetelmillä saadaan aikaan varsin erilainen pinnoiterakenne. Viimeisimmät HVOF ruiskut kuten CJS (carbide jet spray) samoin kuin HVAF ruiskut tuottavat erittäin tiiviin ja lähes hapettoman pinnoiterakenteen. Hieman tätä vanhemmilla HVOF menetelmillä kuten DJ-Hybridillä saavutetaan myös erinomainen pinnoitelaatu, vaikka happipitoisuus on hieman korkeampi. Myös kaariruiskuttamalla aikaansaadaan suhteellisen korkeasta huokoisuudesta riippumatta melko hyvä suojaavuus, koska ruiskutusmateriaalin sulamisaste on korkea, jolloin muodostuu voimakkaasti lamellimainen rakenne, jossa lamellien välinen kiinnittyminen on hyvä. Yleisesti ottaen HVOF ja HVAF menetelmillä saavutetaan kuitenkin ylivoimainen pinnoitteen tiiveys.



Kuva 1. Eri prosessien tuottama ruikutuspartikkelien nopeus ja liekin lämpötila-alue.



Kuva 2. Ni50Cr-pinnotteen mikrorakenne ruiskutettuna kolmella eri prosessilla a) kaariruikutus-, b) DJ Hybrid HVOF- ja c) CJS HVOF- prosessilla.

1.3

Pinnoitemateriaalien valinta

Termisesti ruiskutettujen pinnoitteiden vaurioituminen soodakattilaolosuhteissa tapahtuu usein eri mekanismeilla kuin vastaavan koostumuksen omaavan taotun materiaalin. Tämä johtuu pinnoitteen erityisestä rakenteesta, joka on tyypillisesti jähmettyneistä sulapisaroista muodostunut lamellimainen rakenne. Lisäksi ruiskutuksen aikana metallinen lähtöaine hapettuu pinnaltaan ja happi jää rakenteeseen sulkeumina. Pinnoitteen lamellit eivät ole täydellisesti kiinnittyneitä toisiinsa.

Lamellirajat ovat näin ollen pinnoitteiden heikkoja kohtia, jotka vaikuttavat pinnoitteen korroosioikäyttyymiseen. Pinnoitemateriaalin ja ruiskutusmenetelmän valinnalla voidaan merkittävästi vaikuttaa pinnoitteen sisäiseen vaurioitumisnopeuteen ja korroosiokestävyyteen. Ruiskutettu pinnoitteen vaurioituminen tapahtuu seuraavasti [x]:

Pinnoitteen hapettumisesta, rikkikorroosiosta ym. ympäristöaltistuksesta aiheutuva pinnoitteen sisäinen vaurioituminen. Korroosio keskittyy tyypillisesti lamellirajoille ja voi avata reitin pinnoitteen läpi.

Korrodoiva ympäristö pääsee ajan kuluessa kulkeutumaan pinnoitteen läpi pinnoitteen ja alustan rajapinnalle, jolloin alustamateriaali alkaa tuhoutua nopeasti. Tämä johtaa pinnoitteen nopeaan irtoamiseen alustalta.

Pinnoitteen säröily, joka johtuu pinnoitteeseen syntyvästä jännitystilasta

Edellä mainittujen vaurioiden minimoimiseksi pinnoitemateriaalin valinnan sekä pinnoitusprosessin valinnan merkitys korostuu. Pinnoitemateriaali voidaan esim. helposti valita sellaiseksi, että pinnoite ei vaurioidu pinnastaan hapettumalla ja sisäinen korroosio on pieni. Pinnoitemateriaalin ja alustan välinen lämpölaajenemiskertoimien välinen ero on minimoitava, jotta säröilyltä vältytään. Lisäksi pinnoitusprosesseilla on saavutettava riittävä tiiveys.

On tärkeää huomioida, että pinnoitteen korroosionsuojaavuus on aina kombinaatio valitusta materiaalista ja valmistusprosessista. Tämän vuoksi pinnoitteita ei voida valita pelkästään materiaaaliperusteisesti vaan suunnittelussa on huomioitava pinnoiterakenteen erityispiirteiden tuomat muutokset pinnoitemateriaaliin. Pinnoiterakenteiden erityispiirteet, tiiveys ja happipitoisuus, riippuvat suuresti käytetystä pinnoitusprosessista.

Kriittiset tekijät, jotka määrittelevät pinnoitteen korroosionsuojaavuuden ovat:

- a) itse pinnoitemateriaalin korroosiokestävyys, johon vaikuttaa valitun pinnoitemateriaalin korroosiokestävyys ko. ympäristössä (koostumus ja oksidikerroksen suojaavuus)
- b) pinnoitteen korrodoivien aineiden läpäisevyys, johon voidaan vaikuttaa valitulla prosessilla ja prosessiparametreilla (lamellirajat ja huokoisuus) ja
- c) mekaaninen yhteensopivuus (säröily)

Tärkeimpiä määriteltäviä ominaisuuksia pinnoitteelle ovat adheesio (= tartuntalujuus), huokoisuus, koheesio, lämpölaajenemiskerroin ja paksuus.

Pinnoitusmateriaalien valikoima termisesti ruiskuttamalla on suuri. Korkealämpötilakorroosiota kestävät materiaalit muodostavat suojaavan ja helposti uudistuvan oksidikerroksen materiaalin pinnalle. Oksidikerroksen tulisi olla tiivis ja hyvin kiinnittynyt, jotta se voisi estää korrodoivien elementtien kuten rikin ja kloorin kulkeutumisen läpi vahingoittamaan perusmateriaalia. Tyypillisesti käytetään nikkelitai rautavaltaisia seoksia, joissa on korkea kromi- ja/tai alumiinipitoisuus. Termisesti ruiskutettavilla rautavaltaisilla seoksilla kromipitoisuus on tyypillisesti aina 30 %:iin saakka ja nikkeliseoksilla 50 %:iin saakka. Kromi on tärkeä ja kaikkein käytetyin

suojaavan oksidin muodostavista alkuainesta. Kromioksidin muodostavia seoksia voidaan käyttää yleisesti ottaen lämpötilavälillä 500–900°C:[ta](#). Korkeakromisten terästen (yli 25%) on raportoitu antavan hyvän suojan hapettavissa ympäristöissä ja suojaavan myös sulfaatteja ja sulfideja vastaan. [3, 4].

Pelkistävissä olosuhteissa korkeakromiset materiaalit pystyvät muodostamaan suojaavan kerroksen, joka koostuu kromista, rikistä ja natriumista. Pelkistävissä olosuhteissa tämän kerroksen korroosiokestävyys kasvaa kromipitoisuuden lisääntyessä. [5]

Alumiini on toinen tärkeä oksidin muodostaja. Alumiinioksidia muodostavat FeCrAl-materiaalit ovat myös tyypillisiä hapettumiskestäviä materiaaleja. Niitä käytetään lämpötilavälillä noin 800–1200°C:[ta](#), jolloin suojaavan oksidikerroksen muodostumiselle on parhaat edellytykset. [6, 7]. Lämpötiloissa alle 600 °C:[ta](#) alumiinioksidin muodostajien ongelmana on, että alumiini ei muodosta suojaava corundi-tyyppistä oksidikerrosta [7]. Metastabiileilla alumiinioksideilla on puutteelliset suojausominaisuudet. Matalissa lämpötiloissa alumiinin diffuusio on erittäin hidas eikä suojaava oksidikerrosta pääse muodostumaan. Sen sijaan tyypillistä on tällöin rauta-alumiini-kromi sekaoksidin muodostuminen. [8].

Soodakattiloissa mahdollisia pinnoituskohteita ovat kattilan pohja, seinämäputket ja tulistimet. Kattilan pohjan osalta pinnoitteilla pyritään ehkäisemään säröily- ja pistekorrosio-ongelmia. Pinnoitemateriaaleista on hyviä kokemuksia saavutettu esim. Ni50%Cr seoksella.

Kattilan keski-osan korrosio-olosuhteita ei yleensä pidetä kovin aggressiivisena ja tyypillinen oheneminen on materiaalin hapettumista. Kuitenkin, jos voidaan havaita paikallisia ja pistemäisiä syöpymistä/ohenemista, on esitetty tämän johtuvan tyypillisesti pelkistävien olosuhteiden syntymisestä tai suuren kiintoainepitoisuuden omaavan lipeän poltosta. Pinnoitteita voidaan tällöin soveltaa paikallisesti. Pelkistävät olosuhteet ovat haaste myös korkeakromisille pinnoitteille, joiden suojaavuus perustuu oksidikerroksen muodostumiseen. Pelkistävissä olosuhteissa ei oksidikerroksen muodostumiselle ole luontaisia edellytyksiä, jolloin pinnoitteen tiiveyteen on kiinnitettävä erityisesti huomiota.[5]

Tulistinputkien alueella korrosio-olosuhteet ovat syntyvistä kerrostumista johtuen vaikeita, koska muodostuvat kerrokset saattavat olla sulatilassa. Tulistinalueella erityisesti matalaseosteisia teräksiä voidaan suojata pinnoitteilla. Pinnoitteiden suojaavuus alkalisulfidisulia vastaan on voimakkaasti riippuvainen pinnan lämpötiloista. Vielä alle 500 °C:[n](#) alapuolella saavutetaan useillakin pinnoitemateriaaleilla hyvä suojaavuus. Vaihtoehtoisia materiaaleja voivat olla esim. rautavaltaiset runsaskromiset teräkset tai NiCr-seokset.

1.3.1 Rautavaltaiset pinnoitteet

Rautavaltaisia pinnoitteita pidetään yleensä kustannustehokkaina pinnoitevaihtoehtoina. Polttokattiloissa käytetyt materiaalit voivat olla korkealämpötilateräkset kuten FeCr, FeCrMo, FeCrNi and FeCrAl. Lähtökohtana kattilaolosuhteisiin on, että rautavaltaiset pinnoitteeseen seostetaan joko kromia tai alumiinia tai molempia, jotta saadaan suojaava oksidikerros hapettumista ja korroosiosta vastaan. Fe-Cr -seokset ovat hyvin tunnettuja korroosionsuojausta vaativissa kohteissa korkeissa lämpötiloissa. Rikkikorroosiota vastaan suhteellisen korkeat kromipitoisuudet (yli 26%:a) on havaittu olevan hyödyllisiä. Huomattavaa on, että yli 13%:a Cr sisältävät seokset ovat tasapainon mukaisesti austeniittisia, mutta termisesti ruiskutettujen pinnoitteiden kohdalla, jäähtymisnopeuden ollessa suuri, kromipitoisuuden kasvattaminen lisää amorfisuustaipumusta. [9, 10, 3]

Formatted: C1 Plain Text, Indent: Left: 0 cm

Käytettäessä alumiini-seostusta, riittävän suuri alumiinipitoisuus on tärkeää FeAl-materiaalien korroosionsuojaavuuden kannalta.[11] Jos alumiinioksidikerroksen suojaavuus on puutteellinen, pääsee rikki tunkeutumaan sen läpi ja johtaa erittäin suureen korroosionopeuteen. Jos käytetään alle 5% alumiinipitoisuutta päädytään helposti yhtenäisen sulfidikerroksen kasvamiseen materiaalin pinnalle. FeAl-seoksien, jotka sisältävät 5–10 paino-% alumiinia, on raportoitu omaavan erittäin hyvän rikkikorroosion keston rikkipitoisessa ympäristössä (0.1%H₂S-3.0%H₂-Ar 600°C, 50 h). Tarvittavan alumiinipitoisuuden, jolla voidaan merkittävästi pienentää FeAl-seoksen korroosiokestävyyttä 100% H₂S:ssa on havaittu olevan noin 10% 600 ja 700°C ja hieman matalampi 400°C [12]. Kuitenkin on havaittu, että noin 3–5% Al lisäys Fe–17Cr seoksen saa aikaan parantuneen rikkikorroosionkeston. Tästä suurempi alumiinipitoisuuden lisäys, lisää rikkikorroosionkestoja vielä enemmän 800°C:ssa. Suuremmilla alumiinipitoisuuksilla (yli 11%) alkaa muodostua rauta-alumiini yhdistettä (Fe₃Al or FeAl), jotka menestyvät hyvin rikkipitoisissa ympäristöissä. Niillä on myös hyvä hapettumisen kesto korkeissa lämpötiloissa, hiilettymisen kesto ja suolasulakekesto. Fe₃Al or FeAl metallien väliset yhdisteet ovat kuitenkin suhteellisen hauraita, joten niiden soveltamiseen on suhtauduttava pienellä varauksella. [13].

Formatted: Not Superscript/ Subscript

Formatted: Not Superscript/ Subscript

Formatted: Not Superscript/ Subscript

Formatted: Not Superscript/ Subscript

Formatted: Not Superscript/ Subscript

Yleisesti ottaen Fe-Cr-Al – pinnoitteilla on suhteellisen hyvä hapettumiskestävyys, mutta ilman kovia partikkeleja niiden eroosiokestävyys jää huonoksi. Eroosiokestävyyden parantamiseksi voidaan lisätä karbidin tai boridien muodostajia. Suhteellisen pitkään on kattiloissa sovellettu kaariruiskutettuja rautavaltaisia materiaaleja (esim. Armacor), joissa on Fe-15–25 % Cr matriisissa kovia Cr, W ja boridi-faaseja. Näiden pinnoitteiden suuri lujuus perustuu nanokokoisiin borideihin tai karbideihin. Pinnoitteet ovat usein myös osittain amorfisia. Nytemmin on kehitetty myös täysin amorfisia rautavaltaisia pinnoitteita, joissa mm. wolframi ja boori pitoisuutta on lisätty, mikä edesauttaa pinnoitteen muodostumista amorfiseksi. Amorfisen rakenteen etuna on, että siinä diffuusion oletetaan olevan nopeampaa kuin kiteisissä materiaaleissa. Lisäksi pinnoitteen kovuus on jo ruiskutettuna erittäin suuri, noin 1100 HV. Pinnoitteen kovuus lisääntyy edelleen karbidien ja boridien erkautuessa (kiteytyessä) 600 – 650 °C:n lämpötilassa, mutta tämä ei välttämättä ole suotuisaa korroosiokestävyyden kannalta ”matriisiin” köyhtyessä kromista. —[14, 15, 16, 17]

Formatted: C1 Plain Text, Left

Formatted: C1 Plain Text, Indent: Left: 0 cm

1.3.2

Nikkelivaltaiset pinnoitteet

Nikkelivaltaisia materiaaleja kuten NiCr, NiAl, NiCrAl ja NiCrSi käytetään yleensä komponenteissa, joissa tarvitaan hyvää kulumiskestävyyttä yhdistettynä hapettumis- ja korroosionkesto. [9, 10, 3]. Näidenkin materiaalien suojaavuus perustuu suojaavan oksidikerroksen syntymiseen. Nikkelivaltaiset materiaalit seostettuna noin 20 %:a kromia kestävät hapettumista tyypillisesti 800 °C:een saakka. Lisäksi Ni-Cr –seosten lämpölaajenemiskertoimet ovat hyvin lähellä teräksiä. Tunnettuja seoksia ovat esim. Inconel 625 ja Ni20%Cr. Kirjallisuudesta voidaan löytää muutamia erilaisia lähestymistapoja, joilla parannetaan nikkelivaltaisten seosten korroosio ja eroosion kestävyttä kattilasovelluksiin, joista erityisesti suuren kromipitoisuuden omaavat Ni-seokset ja nikkelivaltaiset sulautuspinnotteet ovat potentiaalisimpia. [18, 19, 20, 21]

Formatted: C1 Plain Text, Left

Korkean kromipitoisuuden materiaalit (aina 50 %:iin saakka) on todettu olevan yksi parhaista materiaaleista kloori- ja rikkikorroosiota vastaan. Kromioksidikerros on suojaava ja uudistuskyykinen, eikä rikkikorrosio pääse etenemään oksidikerroksen läpi. Matalakromisilla seoksilla, kuten Inconel 625, on kromioksidin suojaavuuden kanssa ongelmia erityisesti lämpötiloissa, joissa suolasulia pääsee muodostumaan [22]. NiCr-pohjaisten materiaalien suolasulan kestävyttä voidaan parantaa seostamalla niihin oksidia stabiiloivaan seosainetta, esim. alumiinia tai piitä (NiCrAl, NiCrBSi, NiCr-MoBSi), jolloin oksidikalvon liukeneminen sulaan vaikeutuu. Korkeampikromisilla nikkeliseoksilla on havaittu, että yli 550 °C:n lämpötiloissa ja suurilla klooripitoisuuksilla pinnoitteeseen syntyvä kromioksidi ei ole suojaava ja lisäksi kromin on todettu olevan suhteellisen herkkä aktiiviselle korroosiolle esim. rautaan ja nikkeliin verrattuna, jolloin kloori pääsee hyökkäämään pinnoitteiden lamellirajoja pitkin syvemmälle pinnoitteeseen. Vastaavasti voidaan olettaa olevan rikin tapauksessa [18, 19]

Formatted: Finnish

Formatted: C1 Plain Text, Left

Pinnoitteiden tiiveyttä voidaan parantaa sulautuskäsittelyllä, jossa tyypillisesti NiCrBSi-seos lämpökäsitellään tiiviiksi. Pii ja boori seostuksen vaikutuksesta pinnoitteen sulamisalue voidaan laskea merkittävästi alle putkiteräksen, jolloin pinnoite voidaan lämpökäsitellä noin 1100 °C puuroalueella täysin tiiviiksi rakenteeksi. Sulautuspinnotteiden kovuutta voidaan lisätä esimerkiksi W, Cr ja hiili seostuksella, jolloin seokseen erkautuu sulautuskäsittelyn yhteydessä karbideja.[23]

Formatted: Finnish

1.3.3

Kaupalliset pinnoitemateriaalit

Ruiskutusmateriaalien valmistajien kattilamateriaaleiksi tarjoamat vaihtoehdot sekä muut mahdollisesti potentiaaliset materiaalit on koottu taulukkoon 1, jossa kattilamateriaalit on luokiteltu karkeasti eroosiosuojamateriaaleihin tai korroosiosuojamateriaaleihin. Taulukkoon on haettu jauhevalmistajien esitteistä sellaisia materiaaleja, joiden sovelluskohteiksi on mainittu joko kattilasovellukset tai hapettumisen kesto.

Formatted: C1 Plain Text, Left, Indent: Left: 0 cm

Taulukko 1. Eri valmistajien tarjoamia termisen ruiskutuksen kattilamateriaaleja
Päivitetään

Materiaaliryhmä	Koostumus	Valmistaja	Nimike	Pinnoitus-prosessi	Olosuhde
-----------------	-----------	------------	--------	--------------------	----------

Fe-Cr-Al	Fe-20-25Cr-4-6Al	Kanthal Praxair/TAFA	TAFA	Kaariruisku	
		Sulzer Metco		Air Plasma	Korroosio
Cr-34Ni-7C	Cr-34Ni-7C	Sulzer Metco	SM5241		Eroosio-korroosio
Ni-50Cr	50Ni49Cr1Fe	Praxair	1260F Amdry 350C	HVOF	Korroosio
NiCrBSi	Ni 16Cr 4Fe 4B 4Si 2.4Fe 2.4Mo 2.4W 0.5C	Sulzer Metco	Metco 19E	Spray and fuse	
NiCr	Ni20Cr				
(Inconel 625)	Ni 21.5Cr 8.5Mo 3Fe 0.5Co				
Fe 29Cr 3.7B 1.7MN 1.4Si		Praxair	95 MXC	Kaari	Eroosio-korroosio
Fe-25Cr-15Mo-5B-5W-2C-2Si	Fe-25Cr-15Mo-5B-5W-2C-2Si	Nanosteel	SHS 7150	Kaari	Eroosio-korroosio (Biomassa kattila)
Fe-30Cr-10Mo-5B-4W-2C-2Mn-2Si	Fe-30Cr-10Mo-5B-4W-2C-2Mn-2Si	Nanosteel	SHS 7174	Kaari	Eroosio (SFBC boilers)
Fe-22Cr-5B-5Mo-5Nb-2C-1Mn-1Si	Fe-22Cr-5B-5Mo-5Nb-2C-1Mn-1Si	Nanosteel	SHS8000	Kaari	Eroosio-korroosio
Fe-25Cr-20Mo-10W-5B-5Mn-3C-2Si	Fe-25Cr-20Mo-10W-5B-5Mn-3C-2Si	Nanosteel	SHS7574	HVOF	Cl- ympäristö

1.4

Pinnoitteen valmistus

Tämä osio käsittelee ruiskuttamalla tehtyjen soodakattilapinnoitteiden valmistusta paikan päällä (on site) ja verstaalla. Lisäksi se antaa soveltuvia testaustapoja, joiden avulla suoritettu pinnoitustyö voidaan hyväksyä.

Se käsittelee pinnan esikäsittelyä, pinnoituksen suoritusta ja pinnoitteiden luonteenomaisia ominaisuuksia: paksuutta, ulkonäköä ja tarttuvuutta. Lopuksi ohje antaa testausmenetelmiä näiden ominaisuuksien toteamiseksi ja käsittelee vanhan pinnan tarkastusta ja korjausta.

Hankintasopimuksessa tulee määritellä pinnoitettava alue, pinnan paksuus, pinnoitettava materiaali, pinnoitusmenetelmä, pinnoitteen tartuntalujuus alustamateriaaliin ja pinnoitemateriaali. Lisäksi on määriteltävä mahdolliset pinnoitettavan kohteen esikäsittelyprosessit sekä ennen pinnoitusta että sen jälkeen (pesut) ja mahdollinen ulkopuolinen työn valvoja, jolla on tarpeellinen asiantuntemus termisen ruiskutuksen pinnoitteiden ja työn suorituksesta.

1.4.1 Termisellä ruiskutuksella pinnoitettavan pinnan esikäsittely

Termisesti ruiskutettavalle pinnoitteelle ei ole perusainetta vastaavaa mekaanista lujuutta, joten putken seinämänpaksuudelle asetetut vaatimukset on varmistettava ennen pinnoituksen suorittamista. Pinnan esikäsittelystä on määritelty standardissa SFS-EN 13507, "Terminen ruiskutus. Metalliosien ja –komponenttien pintojen esikäsittely ennen termistä ruiskutusta" (2001). Pinta tulee puhdistaa kauttaaltaan ja karhentaa sopivalla kuluttavalla rakeella puhaltaen. Puhallusta jatketaan, kunnes pinta on metallinpuhdas ja rakenteeltaan yhtenäinen. Juuri ennen ruiskutusta on pinnan oltava kuiva, eikä siinä saa olla pölyä, rasvaa, NDT-nesteitä ja geelejä, hilsettä, ruostetta tai muita epäpuhtauksia, joihin kuuluvat myös liukoiset suolat. Liukoiset suolat voivat erityisesti vaikeuttaa pinnoitteen tarttuvuutta kattilan pintaan. Vanhoissa kattiloissa on syytä selvittää tarvittava pesuprosessi ennen pinnoitusta, jolla poistetaan aiemmat putkistojen pinnoille kertyneet suolat. Ennen työhön ryhtymistä on myös selvítettävä poistetaanko vanhan pinnoite kokonaan vai vain osittain. Kullakin pinnoittajalla on omat menetelmänsä suolojen ja kemikaalien poistoon, ja ne on syytä yksilöidä ennen työhön ryhtymistä. Kaikissa tapauksissa on puhdistetun pinnan karheus yksilöitävä vertailukappaleilla, joilla on samanlaiset ominaisuudet kuin työkappaleilla ja jotka on valmistettu osapuolten määrittelemällä tavalla. Ellei muuta ole sovittu, voidaan pinnan puhdistukseen käyttää seuraavia raemateriaaleja:

1. valurautarae, josta hematiitti on erotettu
2. alumiinioksidirae
3. piikarbidirae.

Raemateriaalin raekoko on yleensä 0,5 - 1,5 mm. Olipa puhdistusmateriaali minkä tyyppistä tahansa, sen tulee olla puhdasta ja kuivaa. Varsinkaan se ei saa sisältää liukenevia suoloja. Kun suihkupuhdistuksessa käytetään paineilmaa, on ilman oltava riittävän puhdasta ja kuivaa, jotta raemateriaali tai metallilla ruiskutettava pinta ei likaantuisi. Ilmamäärän tulee olla riittävä siten, että suihkupuhalluksessa suositeltu minimipaine on 6,5 bar käyttöletkun päässä. Edelleen on tarkistettava suihkupuhdistetun pinnan puhdistusaste, niin että se vastaa astetta Sa 3 standardin ISO 8501-1 mukaisesti. Pinnoitettavasta kohteesta on ennen pinnoitusta tarkistettava mahdolliset viat, säröt, kulumat ja perusaineen vahvuus ym., ja ne on ilmoitettava kirjallisesti pinnoituksen tilaajalle. Jos pinnoitettavalla alueella esiintyy säröilyä, on perusohjeena, että kaikki havaittavat on säröt poistettava, ennen kuin pinnoitus voidaan suorittaa. Pinnoituskohteeseen on varattava riittävä määrä valoa, jotta pinnoitettavan kohteen pinnoitus ja silmämääräinen tarkistus voidaan suorittaa vaivatta. Pinnoitettavan kohteen tarkistus tulee suorittaa myös 15° viistolla valolla, jolloin havaitaan mahdolliset poikkeamat pinnan puhdistuksessa. Lisäpuhallusta vaativat kohdat merkitään liidulla. Pinnoitettavan kohteen ilmanvaihto pitää olla

riittävä, jotta pinnan puhdistuksessa ja pinnoituksessa syntyneet pölyt voidaan imeä pois.

1.4.2 Pinnoitemateriaali

Pinnoitemetallin tulee täyttää seuraavat vaatimukset: 1) pinnoitemateriaalin koostumuksen pitää olla selvillä kaupanimen lisäksi, 2) samoin tulee olla selvillä pinnoitteen keskeisimmät alkuaineet ja muoto (lanka tai jauhe), 3) kuten myös pinnoitustapa, valokaari- tai HVOF-menetelmä yms. Pinnoitemateriaalien määrittelyssä voidaan käyttää apuna myös standardia SFS-EN 1274, ”Terminen ruiskutus. Ruiskutusjauheiden kemiallinen koostumus ja tekniset toimitusehdot” (2005) sekä standardia SFS-EN ISO 14919, ”Terminen ruiskutus. Langat, puikot, ja täytelangat liekki ja kaari-ruiskutukseen. Tekniset toimitusehdot.” (2002).

1.4.3 Terminen ruiskutus

Terminen ruiskutus voidaan aloittaa puhdistetussa osassa, kun tilaaja on hyväksynyt edellä mainitun pinnan esikäsittelyn. Terminen ruiskutus tulee tehdä pian sen jälkeen, kun pinta on esikäsitelty suihkupuhdistamalla niin, että metalli ruiskutetaan valmisteltuun pintaan, joka on vielä puhdas ja kuiva eikä näkyvästi hapettunut. Käytettävissä oleva aika tulee pitää mahdollisimman lyhyenä, kuitenkin enintään 4 tuntia paikallisten olosuhteiden mukaan. Ruiskutusta ei saa tehdä olosuhteissa, joissa tapahtuisi kondensoitumista ruiskutettavalle pinnalle, ja pinta tulee pitää kastepistettä korkeammassa lämpötilassa. Termistä ruiskutusta suoritettaessa tulee teräksen lämpötilan olla ainakin 3 °C kastepisteen yläpuolella, jotta välttyttäisiin tartunnan heikkenemiseltä perusmateriaaliin. Pinnoitettavan alueen esilämmitys ennen pinnoitusta on suositeltavaa tehdä 70–80 °C lämpötilaan. Tällä estetään ruiskun palotuotteiden kondensoituminen pinnalle sekä pienennetään pinnoitteeseen syntyvää vetojännitystä. Mikäli pinnoitettava pinta on hapettunut tai likaantunut, tulee sen esikäsitellä uusia. Ruiskutuksen pyyhkäisyjen tulee tapahtua pääsääntöisesti kohtisuorassa putkistojen pintaan nähden. Lisäksi ruiskutuspyyhkäisyjen tulee olla putkistojen pituusakselin suuntaisia. Tällöin vältetään mahdollisimman paljon viiston ruiskutuksen aiheuttamaa varjostusvaikutusta.

1.4.4 Sulautuvien seosten ruiskutus

Niin kutsutut sulautuspinnoitteet ovat yksi termisesti ruiskutettujen pinnoitteiden erikoismenetelmä. Siinä ruiskutus tehdään liekkiruiskulla ja jälkikäsitellään kuumentamalla materiaali noin 1100 °C:een joko liekillä tai uunissa. Sulautusmateriaalien seosaineina on käytetty piitä ja booria, joka laskee materiaalin sulamislämpötilaa alle perusmateriaalin sulamispisteen. Muodostuva pinnoite tiivistyy lämpökäsittelyn seurauksena täysin tiiviiksi ja poistaa termisesti ruiskutetulle pinnoitteelle tyypillisen lamellirakenteen. Tästä on usein etua korroosiota vastaan. Menetelmä soveltuu parhaiten suoritettavaksi ruiskutuspaajalla. Pinnoitusohjeena voidaan käyttää Standardia SFS-EN ISO 14920, ”Terminen ruiskutus. Sulautuvien seosten ruiskutus ja sulautus” (1999).

1.4.5 Vaaditut ominaisuudet ja pinnoitteen testausmenetelmät

Termisesti ruiskutetuille pinnoitteille voidaan tehdä hyvin vähän yksikäsitteisiä laadun mittauksia. Tällaisia ovat pinnoitteen tartunta alustaan, vetotestit, kemiallinen analyysi

sekä abraasio- ja eroosiokulumistestit sekä pinnoitteen paksuus ja pinnoitettu pinta-ala. Mikrorakenteeseen liittyvät seikat, kuten oksidit, huokoiset sulamattomat partikkelit ja karbidien määrä, ovat laboratoriotutkimuksissa vielä kiistanalaisia asioita. Samoin pinnoitteiden kemiallinen kestävyys soodakattilaolosuhteissa voi olla vaikeasti selvitettävissä. Käytännössä pinnoitteiden ominaisuuksia voidaan testata soodakattilassa.

1.4.6 Pinnoitteen ulkonäkö

Pinnoitteen tulee olla tasalaatuinen ilman kuplia tai paljaita alueita, eikä siinä saa olla tarttumaton metallia tai vikoja, jotka voivat olla haitallisia pinnoitteen kestävyydelle tai suojapinnoitteen tarkoituksenmukaiselle käytölle. Epäonnistuneessa kaariruiskutuksessa vikoina voidaan pitää pinnoittelangan pätkiä, pinnan epätasaisuutta ja ylipaksuuteen pinnoitettuja kattilan osia. Ulkonäköä voidaan verrata pinnoittajan toimittamaan vertailupalaan, joka on riittävän suuri, (300*300*10 mm).

1.4.7 Tartunta

Pinnoitteen ja perusaineen tartunta voidaan mitata ennen tilaamista koekappaleella standardin SFS-EN 582: ”Terminen ruiskutus. Vetotartuntalujuuden määrittäminen” (1994) mukaisesti. Standardin mukainen testi tehdään erillisille Ø 25 tai 40 mm oleville kiekkoille. Kiekko liimataan tartuntasauvojen väliin ja vedetään vetokoneessa irti. Tällöin voidaan määritellä pinnoitteen tartunta alustamateriaaliin. Pinnoittaja saa tehdä koekappaleen vapaasti kattilassa käytettävillä aineilla ja pinnoitusmenetelmillä. Levyyn tehdyt vetonäytteet antavat yleensä paremmat tartuntalujuudet kuin putkistoon tehdyt pinnoitteet. Suositeltavan pinnoitteen tartuntalujuuden tulisi olla vähintään $> 25 \text{ N/mm}^2$. Hyvä tartunta-alusta materiaaliin kertoo usein onnistuneesta pinnoituksesta. Parhaiden liimojen vetolujuus on tyypillisesti 80–100 MPa, jonka parhaimpien pinnoitteiden tartuntalujuudet saattavat ylittää. Mikäli vetokokeen lopussa ei ilmene pinnoitteen irtaamista perusmateriaalista ennen sovittua murtolujuutta, katsotaan pinnoitteen läpäisseen tyydyttävästi tarttuvuuskokeen. Pinnoitteen tartunnalle voidaan tehdä myös tarkistusmittauksia pinnoituksen aikana, mistä on syytä sopia testaajan kanssa erikseen.

1.4.8 Paksuuden mittaus

Pinnoitteen paksuuden mittaukseen voidaan käyttää kaarimikrometriä tai sähköisiä mittamenetelmiä. Putkimaisia kappaleita mitattaessa on edellä mainitulla haastavaa saavuttaa luotettavaa tulosta. Paksuuden mittaukset onkin suositeltavaa tehdä magneettisella tai pyörrevirtamenetelmällä. Magneettisten mittausten etuna on, että ne ovat ainetta rikkomattomia, nopeita ja ne voidaan tehdä suoraan mistä tahansa tarkastettavan pinnan kohdasta. Paksuuden mittauksia voidaan tehdä useita satoja kertoja pinnoituskohteesta ja jopa pinnoituksen aikana. Pinnoitteen paksuutta mitattaessa tulee sopia ennen pinnoitusta, millä asteikolla pinnoitteen paksuudet tarkistetaan, koska paksuus voidaan mitata mikrometreinä tai tuhannesosatuumin. Tuumamittaus voi aiheuttaa metriseen järjestelmään tottuneella sekaannusta. Mittalaite kalibroidaan koepalaan, joka on pinnoitettu samalla materiaalilla, jota kattilan pinnoituksessa käytetään. Paksuuden tarkistuksesta on laadittava pinnoitteen paksuuskartta, jonka pinnoitteen ostaja saa.

Mikroskooppinen tarkastus poikkileikkauksesta tehdään kontrollipinnoitteille. Tällöin pinnoitteista katsotaan yleinen rakenne, pisarakoko, sulamattomat partikkelit,

huokoset, oksidit sekä pinnoitteen ja perusmateriaalin rajapinta. Menetelmä on tuloksiltaan subjektiivinen, ja ne ovat riippuvaisia käytetystä materiaalista, ruiskutusparametreista ja -menetelmästä. Mikroskooppitarkastelun ei voi katsoa soveltuvan ensisijaisesti määrittämään pinnoitteen laatua. Mikroskooppisia näytteitä otetaan ensisijaisesti koekappaleista. Mikroskooppinen tarkastusmenetelmä on ainetta rikkova testi, jolloin se soveltuu hankalasti jo pinnoitetun kappaleen ominaisuuksien tutkimiseen. Mahdollisissa vauriotapauksissa voidaan kuitenkin ottaa ruiskutetun kattilan pohjasta 10 -senttisen kokoisia näytteitä ja tehdä niistä rakennetutkimus.

1.4.9 Vanhojen pinnoitteiden tarkastus ja pintojen korjaus

Kattilan seisokkien aikana on syytä tarkastaa pinnoitteiden kunto, jolloin tarkastetaan ensisijaisesti mahdolliset pinnoitteiden vauriot. Silmämääräisesti havaittavia vauriota ovat pinnoitteen irtoaminen sekä mahdolliset korroosio- ja painepesuvauriot. Mikäli havaitaan pinnoitteen irtoamista, voidaan alustavasti tutkia pinnoitteen kiinnipysyvyyttä piikkaamalla pinnoitetta pois vauriokohdan ympäristöstä. Piikkaus tehdään pienellä taltalla ja vasaralla vaurioittamatta putkistoa. Jos pinnoite lähtee helposti putkiston päältä ja sen alla on korroosiotuotetta, on syytä ryhtyä laajempiin jatkotarkastuksiin. Samoin jos pinnoite irtoaa painepesussa, on syytä olettaa, ettei se ole hyvin kiinni alustassaan. Jos vanha pinnoite irtoaa helposti alustasta, on siinä usein jokin piilevä vika, josta on syytä raportoida pinnoittajalle. Mahdollisten vikojen korjausprosessi on selvitettävä ennen työn aloitusta pinnoittajan kanssa. Käytännössä pinnoitteen korjaaminen on hyvin hankalaa koska korjaus pidentää seisokkiaikaa (korjauksen aiheutuu melua/pölyä/myrkyllisiä kaasuja jolloin muiden töiden tekeminen kattilassa on vaikeaa).

1.4.10 Manipulaattorin käyttö pinnoituksessa

Tilaaajien kireät pinnoiteruiskutuksen aikatauluvaatimukset aiheuttavat usein kiirettä itse työssä. Tämän vuoksi vaikeissa työskentely olosuhteissa pinnoituksen tasalaatuisuus voi olla vaikea aikaansaada. Pinnoitteen tasaisen laadun kannalta on tärkeää, että laajoilla pinnoilla käytetään manipulaattorilevitystä (kauko-ohjauksella tai yksinkertaisella ohjauksella varustettu automaattinen käsittelylaite), joka takaa tasaisemman pinnoitteen laadun.

Käsiruiskutuksen voi jättää tällöin vaikeammin suoritettaviin kohteisiin, kuten nurkkiin, seinämille tai yksittäisiin putkiin.

1.5 Yhteenveto

Tilattaessa kattilan pinnoitusta täytyy ensin määritellä seuraavat asiat: pinnoitettava alue, pinnan esikäsittelyt, pinnoitteen paksuus, pinnoitemateriaali, pinnoitusmenetelmä, ja pinnoitteen tartunta. Lisäksi on määriteltävä ja dokumentoitava, kuka suorittaa pinnoituksen aikana työn valvonnan ja hyväksymisen.

Kirjalliset lähteet:

1. Davis, J.R. (Ed.). 2004. Handbook of Thermal Spray Technology. Thermal Spray Society, ASM International, Materials Park, OH, USA. p. 338.

2. x

3. Peter Crimmann, Dietmar Bendix, Martin Faulstich, Sulzbach-Rosenberg / D
4. Mayoral, M.C., Andres, J.M., Belzunce, J. and Higuera, V. Study of sulphidation and chlorination on oxidized SS310 and plasma-sprayed Ni-Cr coatings as simulation of hot corrosion in fouling and slagging in combustion. *Corrosion Science* 48(2006)6, pp. 1319-1336
5. Banovic, S.W., DuPont, J.N. and Marder, A.R. The effect of aluminum content on the corrosion behavior of Fe-Al alloys in reducing environments at 700°C. *Metallurgical and Materials Transactions A* 31A (2000) 7, p 1805-17
6. Lai, G., *High Temperature Corrosion and Materials Applications*. ASM International, Ohio, USA 2007. P. 461
7. KME412
8. Grabke, H.J., Surface and interface segregation in the oxidation of metals. *Surface and Interface Analysis* 30(2000)1, pp. 112-119
9. P.S. Mohanty, A.D. Roche, R.K. Guduru, and V. Varadaraajan, Ultrafine Particulate Dispersed High-Temperature Coatings by Hybrid Spray Process. *Journal of Thermal Spray Technology* , 19(2010)1-2, p 484-494
10. T. S. Sidhu, S. Prakash and R. D. Agrawal, Hot corrosion and performance of nickel-based coatings. *Current science*, 90(2006)1, pp.41-47
11. S.W. Banovic, J.N. DuPont and A.R. Marder, High temperature sulfidation behavior of low Al iron-aluminum compositions. *Scripta Materialia*, Vol. 38, No. 12, pp. 1763–1767, 1998
12. M.A. Uusitalo, P.M.J. Vuoristo, T.A. Mäntylä. High temperature corrosion of coatings and boiler steels below chlorine-containing salt deposits. *Corrosion Science* 46 (2004) 1311–1331
13. P. F. Tortorelli, J. H. DeVan, B. A. Pint, I. G. Wright, and S. R. J. Saunders. High-temperature corrosion behaviour of iron-aluminide alloys and coatings. *Proc. Fossil Energy Materials Conf*, May 1995
14. Uusitalo, M.A., Vuoristo, P.M.J., Mäntylä, T.A., Elevated temperature erosioncorrosion of thermal sprayed coatings in chlorine containing environments. *Wear* 9069(2002), pp. 19.
15. Totemeier, T.C., Wright, R.N. and Swank, W.D., Microstructure and Stresses in HVOF Sprayed Iron Aluminide Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* 11(3) September 2002, pp. 400-408.
16. Wang, B.Q., Seitz, M.W., Comparison in erosion behavior of ironbase coatings sprayed by three different arcspray process. *Wear* 250 (2001), pp. 755-761.
17. Branagan, D J; Breitsameter, M; Meacham, B E; Belashchenko, V , High-performance nanoscale composite coatings for boiler applications, *Journal of Thermal Spray Technology*, 06/2005, Volume 14, Issue 2, pp. 196 - 204
18. Hidalgo, V. Higuera, Varela, J. Belzunce, Menéndez, A. Carriles, Martinez, S. Poveda, High temperature erosion wear of flame and plasmasprayed nickelchromium coatings under simulated coalfired boiler atmospheres. *Wear* 247 (2001), pp. 214-222.
19. Uusitalo, M.A., Vuoristo, P.M.J., Mäntylä, T.A., High temperature corrosion of coatings and boiler steels in oxidizing chlorinecontaining atmosphere. *Materials Science and Engineering A* 346 (2003) 168-177.

20. M.A. Uusitalo, P.M.J. Vuoristo, T.A. Mäntylä, High temperature corrosion of coatings and boiler steels below chlorine-containing salt deposits, *Corrosion Science* 46 (2004) 1311–1331
21. Walter Zanchuk The use of tefaloy 45CT, an Ni-Cr-Ti alloy, as an arc sprayed corrosion barrier in high temperature sulfurous environments, *Surface and Coatings Technology*, Volumes 39–40, Part 1, 1 December 1989, Pages 65–69, 16th International Conference on Metallurgical Coatings
22. E. Mohammadi Zahrani, , A.M. Alfantazi, Molten Salt Induced Corrosion of Inconel625 Superalloy in PbSO₄-Pb₃O₄-PbCl₂-Fe₂O₃-ZnO Environment, to be published in *Corrosion Science* (2012).
23. Heath, G.R., Polak, R., Tsujita, T., Gustafsson, S., Roel of Thermal Spray Coatings in Boilers; development of Reliable Spray and Fuse Coatings for Boiler Protection, NTSC, 7-11 October, 1996, Cincinnati, Ohio.
24. Sisäinen työohje, Metalspray on Site Application and QA/QC for BLRB, Update Oct. 96, Metalspray International, L.C., USA.
25. SFS-EN 22063, Metalliset ja muut epäorgaaniset pinnoitteet. Terminen ruiskutus. Sinkki, alumiini ja niiden seokset. Suomen standardisoimisliitto, 1994.
26. SFS-EN 13507, ”Terminen ruiskutus. Metalliosien ja – komponenttien pintojen esikäsittely ennen termistä ruiskutusta (2001)
27. SFS-EN 1274, ”Terminen ruiskutus. Ruiskutusjauheiden kemiallinen koostumus ja tekniset toimitusehdot” (2005)
28. SFS-EN ISO 14919, ”Terminen ruiskutus. Langat, puikot, ja täytelangat liekki ja kaariruiskutukseen. Tekniset toimitusehdot.” (2002).
29. SFS-EN ISO 14920, ”Terminen ruiskutus. Sulautuvien seosten ruiskutus ja sulautus” (1999).
30. SFS-EN 582: ”Terminen ruiskutus. Vetotartuntalujuuden määrittäminen” (1994)

Suulliset lähteet:

Henkilökohtainen tiedonanto, Tapio Huuska, Metsä Fibre Oy, Kemin tehdas, 2012

Henkilökohtainen tiedonanto, Martti Hirttiö, Metsä Fibre Oy Äänekosken tehdas, 2012

Henkilökohtainen tiedonanto, Lauri Mattila, UPM-Kymmene, Oyj, Pietarsaaren tehtaas, 2012

Henkilökohtainen tiedonanto, Juha Rintala, Telatek Oy, 2012

Henkilökohtainen tiedonanto, Rauno Karvinen, UPM Kymmene Oy, 1997.

Henkilökohtainen tiedonanto, J. Tenkula, Telatek Oy, 1997.

LIITE 6

**YTR: POPE, Itä-Suomen Yliopisto
- pöytäkirja nro 3 4.4.2012**



Polttoperäisten päästöjen ja nanohiukkasten haitallisuuden määrittäminen uudella tutkimusmenetelmällä, POPE

Johtoryhmän 3. Kokous

Melania 220, Kuopion Kampus 4.4.2012

1. Kokouksen avaus 9.32
2. Läsnäolijat
 - a. Maija Riitta Hirvonen, UEF
 - b. Pekka Matilainen, Ecocat Oy
 - c. Timo-Pekka Veijonen Stora Enso/ Soodakattilayhdistys
 - d. Juha Timonen, Tulikivi Oyj
 - e. Tarmo Hatunen, MW Power Oy
 - f. Mikko Happonen, UEF
 - g. Kari Lehtinen, FMI
 - h. Heidi Niskanen, FMI
 - i. Stefanie Kasurinen, UEF
 - j. Ari Leskinen, FMI
 - k. Terhi Kaivosoja, UEF
 - l. Kari Kuuspalo, UEF
 - m. Jorma Jokiniemi, UEF
 - n. Pasi Jalava, UEF
3. Puheenjohtajan ja sihteerin valinta:
Puheenjohtajaksi ehdotettiin Maija-Riitta Hirvosta ja sihteeriksi Pasi Jalavaa. Hyväksyttiin puheenjohtajan ja sihteerin valinta.
4. Esityslistan hyväksyminen:
Muutetaan vuosiluku 2012
Lisätään edellisen kokouksen pöytäkirjan hyväksyminen
5. Edellisen kokouksen pöytäkirjan hyväksyminen: Ei muutoksia, hyväksytään pöytäkirja.
6. Projektin tilannekatsaus:
-Kari Kuuspalo esitti projektin tilanteen Vitrocell-altistuslaitteistoon tehtyjen muutosten osalta. Nämä periaatteessa valmiiseen kaupalliseen laitteistoon tehtävät muutokset ovat vaatineet runsaasti työtä projektin tässä vaiheessa. Muutoksilla saatiin kuitenkin tehtyä Vitrocellistä parempi hiukkasdepositioiden osalta. Aerosoli-inletin lyhentäminen sai aikaan paremman deposition ja pienemmän hiukkasten häviön linjastoon. Ikääntymiskammio ja siitä solualtistukseen johtava näytelinja ovat valmiit.

- Jorma Jokiniemi kävi läpi projektin projektisuunnitelman ja tavoitteet. Käytiin läpi eri päästötilanteet, joita projektissa on tarkoitus tutkia. Myös tuleva aikataulu käytiin läpi tähän saakka on tehty pääosin Laitteiston testausta ja validointia. Seuraavaksi projektissa tutkitaan dieselmoottorista peräisin olevia päästöjä ja niiden käyttäytymistä muutuntakammiossa ja solualtistuksissa. Kattiloiden osalta tehtiin tarkennuksia, hakekattilakokeet tehdään Siilinjärven Vuorelassa sijaitsevassa lämpölaitoksessa (Savon Voima). Jorma Jokiniemi esitteli



myös lyhyesti vitrocellin rakennetta ja käyttöä soualtistuksiin. Sovittiin, että aikataulu soodakattiloiden osalta käsitellään erikseen ja yliopisto tekee tarjouksen lisäkattiloista Soodakattilayhdistyksen toiveiden mukaan. esim soodakattiloiden osalta. Todettiin myös, että tutkimussopimus on hyväksytty ja kaikki osapuolet ovat allekirjoittaneet

- Stefanie Kasurinen esitteli hopeanaohiukkasilla tehtyjen solualtistuskokeiden tuloksia. Hopeahiukkaset aiheuttavat etenkin IL-8 tuotantoa, mutta myös proinflammatorista tulehdusvastetta. Menetelmäkehitys etenee, ja luvassa on kiinnostavia toksikologisia tuloksia pienemmällä hajonnalla, kun laitteisto on saatu paranneltua.
- Seuraavaksi Heidi Niskanen esitteli mallinnustuloksia, joita on tehty Vitrocellin altistusosan putkesta. Myös laitteiston geometria esiteltiin, sekä ongelmat, joita on havaittu jakaumassa. Jakauma on epätasainen, koska imuilma otetaan vain altistuskannen toisesta reunasta. Laitteistoa on muokattu laittamalla suodatin imuilman ja poistoreikien väliin, joka tasaa virtausta aukoissa.

Suunnitelman muutoksia kattiloista kerättävän aerosolin pölytyksen osalta. Pölytytys ei todennäköisesti onnistu alkuperäisen suunnitelman mukaan aerosolien huonon dispergoitumisen yms. osalta. Ehdotus on, että kerätään DGI impactorilla ja uutetaan perinteisellä menetelmällä. Vertailuna näihin voidaan käyttää aikaisempia tuloksia. Pölytystä varten joutuisi keräämään huomattavan pitkään ja riski olisi että ei saada edustavaa näytettä.

Terhi Kaivosoja esitteli tuloksia Bioher projektista päästöjen osalta. Päästöt olivat erilaisia eri polttotilanteiden välillä. Sähkösuodattimella saatiin päästöjä vähennettyä huomattavasti. Pasi Jalava esitteli vastaavia tuloksia toksikologisista vasteista. Tuloksissa havaittiin mielenkiintoinen piirre, jossa sähkösuodattimen jälkeen kerätty näyte oli huomattavasti aktiivisempi kuin enne sitä kerätty. Tuloksissa erilaisista hyvän polton komponenteista näytti siltä, että sinkkioksidi voisi olla näiden havaittujen korkeiden vasteiden taustalla.

-
- Tutkimusaikataulu soodakattiloiden osalta: Sovitaan yhteyshenkilöiden kanssa tarkemmin
- UPM Kymmene Kymi, Kouvola (Kuusankoski); Teija Ahola
- uusi soodakattila, sekalipeä, pesurilla varustettu savukaasujen puhdistus, meesauuni vain tästä tehtaasta
- Metsä Fibre Joutseno, Lappeenranta (Joutseno); Hilikka Hännikäinen
-
- - suhteellisen hyväkuntoinen ylikuormainen kattila, havulipeä.
-
- Stora Enso Sunila, Kotka; Terttu Heinonen
- - kaksi vanhaa ylikuormaista kattilaa, havulipeä
- - tehdas haluaa molempien kattiloidensa pienhiukkasmäärät mitattaviksi
- Mitattavia parametreja esim. hiukkaspäästön pitoisuus, lentotuhka (K, Cd, Ca)
- Perus päästömittaukset ja DGI keräykset, toksikologia ja kemialliset analyysit.
- Selvitetään mittauspaikeilla yhteydet yms. ja tehdään kustannusarvio ja lähetetään soodakattilayhdistykselle. Symo Oy toteuttaa osan keräyksistä ja Itä-Suomen yliopisto



4.4.2012

vastaa suodatinkeräyksistä toksikologiaa varten. Tulosten julkaisemisesta neuvotellaan tehtaiden ja soodakattilayhdistyksen kanssa. Tehtaiden seisokit yms. otetaan huomioon.

- Hakelaitoksen keräykset jätetään ensi talveen, jotta kuormat vastaavat todellista tilannetta lämmityskaudella. Keräykset toteutetaan Savon Voiman Tiprusniemen tai Vuorelan lämpölaitoksessa Siilinjärvellä.

-

7. Muita esille tulevia asioita

- Abstrakteja lähetetään EAC ja AAAR tieteellisiin kokouksiin.
- Avajaistilaisuus 12.6 klo 10-13 Ilmansaasteiden haitallisuuden tutkimuslaitteisto -hanke, Rehtori avaa tilaisuuden, johtoryhmälle ja yhteistyökumppaneille lähetetään kutsut
- Soodakattilayhdistyksen sihteerille Markus Nieminen (@poyry.com) tiedot hankkeesta, pöytäkirjat yms.
- Ecocat osalta vaihdetaan johtoryhmän jäsen Toni Kinnunen -> Pekka Matilainen

8. Seuraava kokous

- vko 40 ke 3.10.2012, 13.00-16.00

9. Puheenjohtaja päätti kokouksen klo. 11.22

Kuopiossa 24.4.2012

Maija-Riitta Hirvonen

Pasi Jalava

LIITE 7

**YTR: POPE, Itä-Suomen Yliopisto
– jatkotarjous 23.5.2012**

23.5.2012



ITÄ-SUOMEN
YLIOPISTO

Tarjous

TUTKIMUSSUUNNITELMA

Soodakattilan päästöhiukkasten fysikaalis-kemialliset
ja toksikologiset ominaisuudet (SOTOX)

Osallistujat:

Itä-Suomen Yliopisto

Maija-Riitta Hirvonen, Ph.D., professori

- Pasi Jalava, Ph.D, Mikko Happonen, Ph.D, Oskari Uski, Ph.D.
student

Jorma Jokiniemi, Ph.D., professori

- Kari Kuusapalo, Development Manager, N.N, MSc student,
Ilpo Nuutinen, MSc student

JOENSUUN KAMPUS

Yliopistokatu 2
PL 111, 80101 Joensuu
FAKSI 013 251 2050

KUOPION KAMPUS

Yliopistonranta 1
PL 1627, 70211 Kuopio
FAKSI 017 162 131

SAVONLINNAN KAMPUS

Kuninkaankartanonk. 5
PL 86, 57101 Savonlinna
FAKSI 015 531 060

Puhelinvaihte:

0294 45 1111

www.uef.fi

1 LÄHTÖKOHTA JA TAVOITTEET

Hankkeen tavoitteena on:

- Selvittää soodakattilan hiukkaspäästöjen kemiallisen koostumuksen ja toksikologisten ominaisuuksien välistä yhteyttä
- Lisäksi verrataan laitosten soodakattilan hiukkaspäästöjen välisiä eroja niiden toksissa ja kemiallisissa ominaisuuksissa

2 TOIMENPITEET

2.1 NÄYTTEEN KERÄYKSET (Prof. Jorma Jokiniemi)

Kokeissa mitataan/kerätään kaasumaiset päästöt, hiukkaspäästöt (TSP, PM2.5) ja näiden hiukkasten fysikaalis-kemialliset ominaisuudet. Lisäksi kerätään näytteet toksisuuskokeita varten.

Päästöistä mitataan SFS standardien mukaan hiukkasten kokonaispitoisuudet, NO_x, CO, CO₂, SO₂ ja O₂ pitoisuudet sekä savukaasun tila ja virtaama. Lisäksi kerätään toksisuusnäytteet UEF:n FINE laboratoriossa kehitetyllä sykloni-impaktori-menetelmällä sekä analysoidaan näistä näytteistä PAH ja epäorgaanisten koostumus.

Pienhiukkasnäytteet kerätään teflonsuodattimille, jotka on eivätkä aiheuta käytettävissä toksikologisissa analyyseissä vasteita. Ennen keräyksiä suodattimet pestään metanolilla, kuivataan ja punnitaan.

Keräysten jälkeen suodattimet punnitaan ja suodattimelle kerätty pienhiukkaset uutetaan metanolilla ja kuivataan kemiallisia ja toksikologisia analyysejä varten.

2.2 PÄÄSTÖJEN KEMIALLINEN KARAKTERISOINTI (Prof. Jorma Jokiniemi)

Kerättyjen näytteiden epäorgaanisen aineksen koostumus analysoidaan IC:llä (ionikromatografia) (K, Na, Cl, SO₄), karbonaatit määritetään termis-optisella menetelmällä. Metallit analysoidaan ICP-MS:llä (inductive coupled mass spectrometer). Lisäksi analysoidaan 30 PAH yhdistettä GS-MS menetelmällä.

2.3 TOKSIKOLOGINEN KARAKTERISOINTI (Prof. Maija-Riitta Hirvonen)

Kerättyjen näytteiden toksikologiseen karakterisointiin käytetään nisäkässolumallia, jossa elistön puolustusjärjestelmän soluja altistetaan pienhiukkasille ja mitaan hengitys- ja sydänsairauksien riskiä kuvastavia tulehduksen ja solukuoleman biokemiallisia merkkiaineita. Lisäksi mitataan syöpäriskistä kertovaa genotoksisuutta

(perimämyrkyllisyyttä).– Hiukkasten kemian (PAH-yhdisteet, alkuaineet ja, ionit) ja toksisuuden yhteydet mallinnetaan. (Taulukko 1)

Taulukko 1 : Analysoitavat näytteet, solualtistukset ja toksikologiset analyysit

	Kattila 1 POPE	Kattila 2	Kattila 3	Kattila 4	Blankit	Yhteensä
Näytteet						
PM 1	1 + Blank	1	1	1	3	6
Solualtistukset						
Altistukset tulehduksen ja solukuoleman markkereiden määrittelyksiin						
4 annosta /näyte	4	4	4	4	12	24
3 altistuskertaa /näyte	12	12	12	12	36	72
Altistukset genotoksisuuden määrittelyksiin						
4 annosta /näyte	4	4	4	4	12	24
2 altistuskertaa /näyte	8	8	8	8	24	48
Analyysit						
Tulehdus						
• Sytokiinit	72	72	72	72	48	264
Solukuolema						
• Nekroosi	24	24	24	24	12	84
• Apoptoosi	24	24	24	24	12	84
• Solusykli analyysit	24	24	24	24	12	84
Genotoksisuus						
• Comet assay	24	24	24	24	12	84
Analyysien kokonaismäärä	284 POPE (ei kuluja)					852

2.3.1 Solualtistus

Hiiren RAW264.7 makrofageja (ATCC, American Type Culture Collection) kasvatetaan hiilidioksidi-inkubaattorissa (+37 °C, CO₂ 5 %) RPMI1640 soluviljelymediumissa (10 % FBS-seerumi, 2 mM l-glutamiini ja 100 U/ml penisilliini-streptomysiini). Soluja altistetaan annosvasteisesti (37°C, 5 % CO₂) vuorokauden ajan, jonka jälkeen näyte sentrifugoidaan (380 g, 10min) ja supernatantti pakastetaan sytokiinimäärittelyä varten (-70°C). Altistetut solut käytetään solujen elävyyden ja solukuoleman selvittämiseen.

2.3.2 Mitattavat terveyshaittoja indikoivat biokemialliset vasteet

Tulehdus

- **Typpioksidimääritys (NO): Solujen** typpioksidituotanto mitataan määrittämällä stabiilia metaboliittia nitriittiä spektrofotometrisesti Griess:n menetelmällä.
- **Sytokiinimääritykset:** Altistetuista näytteistä määritetään seuraavat käynnistyneestä tulehdusreaktiosta kertovat sytokiinit solujen tuottamina proteiineina. (IL-1, IL-6, MIP-2 TNF α) ELISA (enzyme-linked immunosorbent assay)–kitin avulla (R&D systems, MN, USA). Tulokset mitataan spektrofotometrisesti ja niitä verrataan altistamattomien kontrollisolujen tuottamiin tulehdusvälittäjäaineisiin.

Solukuolema

- **MTT-testi.** Solujen elävyys mitataan spektrofotometrisesti määrittämällä toimivien mitokondrioiden määrää altistetuissa soluissa.
- **Solusyklianalyysi.** DNA:n määrä soluissa analysoidaan propidiumjodidi (PI) värjätystä permeabilisoiduista soluista virtausytometrillä (Beckman Coulter) avulla. Analyysistä saadaan selville makrofagien solusyklin vaiheet.
- **Ohjelmoitu solukuolema (Apoptoosi).** Solusyklianalyysistä saadaan selville myös apoptoottisten solujen osuus kokonaissolumäärästä
- **Hallitsematon solukuolema (Nekroosi).** Nekroottisten solujen osuus määritetään PI-värjätystä tuoresolunäytteistä virtausytometrillä (Beckman Coulter). Tuorevärjäyksessä PI-väriaine värjää nekroottisten solujen sisältämän DNA:n, mutta ei läpäise muiden solujen solukalvoa.

Genotoksisuus

- Altistetuista soluista analysoidaan perimävaurioita ns. komeettatestillä. Tämä genotoksisuustesti mittaa DNA-vauriota juostekatkoksina.

2.4. RAPORTOINNIT

Tuloksista raportoidaan projektin seurantakokouksissa ja väliraporteissa. Tutkimustuloksista laaditaan tieteellisiä julkaisuja ja kansantajuisia lehtiartikkeleja. Tuloksia esitellään kansallisissa ja kansainvälisissä seminaareissa. Julkaisujen sisällöstä sovitaan hankkeeseen osallistuvien kanssa.

3 AIKATAULU

Tutkimus toteutetaan 2012-2013, Osakokonaisuuksien ajoitus on esitetty Taulukossa 2.

Taulukko 2. Tutkimusaikataulu.

	2012							2013				
	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5
<i>Kuukausi</i>												
Näytteiden keräykset												
Näytteiden uutto analyyseihin												
Kemialliset analyysit												
Solualtistukset												
Solukuoleman määritykset												
Tulehdus markkereiden analyysit												
Genotoksisuuden määritykset												
Data-analyysit												
Raportointi												

4 KUSTANNUSARVIO

Hankkeen kokonaiskustannukset ovat 135 671 EUR. sisältäen arvonlisäveron.

VÄLITTÖMÄT KUSTANNUKSET **68 500**

Henkilöstökustannukset **46 050**

Välittömät palkka- ja palkkiokustannukset 30 700

Henkilösivukustannukset kokonaiskustannusmallin mukaan 50 % 15 350

Muut kustannukset **22 450**

Aineet ja tarvikkeet 5 600

Matkakustannukset 4 000

Palvelujen ostot 22 877

Muut kustannukset (sis. <10 000 € laitteet)

VÄLILLISET KUSTANNUKSET **31 775**

Yleiskustannukset 69 % 31 775

KOKONAISKUSTANNUKSET **110 302**

Arvonlisävero* 25 369

ARVONLISÄVEROLLINEN ULKOINEN HINTA **135 671**

Kuopiossa 23.5. 2012

Maija-Riitta Hirvonen, Professori, varadekaani

Itä-Suomen yliopisto, Ympäristötieteenlaitos

PL 1627, 70211 Kuopio

p.050-3525160

email. Maija-Riitta.Hirvonen@uef.fi

LIITE 8

**SKYREC/LTR: Probe Study of Corrosion in the Economizers of a Kraft
Recovery Boiler
– tarjous 5.9.2012**

**Proposal for SKY Rec – Probe Study of Corrosion in the Economizers of a Kraft Recovery Boiler****5 September 2012**

Nikolai DeMartini, Tor Lauren, Emil Vainio, Mikko Hupa

This proposal is for probe studies at a Finnish pulp mill to try and understand the cause of corrosion on the flue gas side of heat transfer tubes in the economizer section of a recovery boiler. The SKY-Rec dew point corrosion study indicated that little to no corrosion of carbon steel will occur in flue gas heat recuperators until the material temperature was below the water dew point in the flue gases from Kraft recovery boiler. No acid dew point was observed, even when there was significant SO_2 present in the flue gas. This is most likely because any H_2SO_4 formed in the flue gas reacts with Na_2SO_4 to form NaHSO_4 . Therefore, the question arose after that work, “what is the source of corrosion in the economizers if it isn’t the acid dew point?”

The dewpoint study indicated that acid dew point corrosion should not occur in the economizers under normal operating conditions due to. One hypothesis is that the corrosion is caused by acidic condensates during shutdowns and water washes. This is a proposal to carry out a probe study at a mill which has observed corrosion in the economizers. Two probes will be put into the boiler at the same time and maintained at the same temperature in the economizer region. The probes will be kept at a temperature above the water dew point, but no higher than 100 °C. One probe would be pulled out before the boiler shutdown while the second probe will be left in the boiler through the boiler shutdown and pulled out one week after the shutdown. Deposits and scales on both probes will be collected after the test and analyzed. Detailed material analysis will be carried out to reveal the extent of corrosion. Collected mill data will include flue gas temperature at the probes as well as on-line mill data for O_2 , CO , SO_2 , and NO_x .

The expectation is that this small probe study can help direct us to understand corrosion in the economizers and that subsequent work could be done to help come up with guidelines that could prevent corrosion in the economizers. The clarification of the cause of corrosion in the economizers would have the added benefit of providing the confidence to maximize the heat that can be utilized from the flue gases through the use of heat recuperators.

The mill where the probe study will be carried out is the Rauma mill. The boiler is to be shut down on Oct 5th. The probes will go in during week 36 to give about 700 h before the first probe is pulled out on Oct 4th. Before the mill starts back up on black liquor, it will fired oil for 3 days. During that time, the dew point will be measured as well as SO_3 .

The cost for the proposed work is 14 900 € + VAT.