

LIITE 1

**Soodakattilan päästömittausten menetelmät, Pöyry Finland – alustava
raportti 29.3.2018**

101005313-001-E0001

12.2.2018

Esipuhe

Soodakattilayhdistys on vuonna 2007 laatinut raportin soodakattiloiden päästömittausten parhaista menetelmistä. Tuon jälkeen ovat kansainväliset ilmansuojelutavoitteet ja Euroopan unionin päästötavoitteet päivittyneet. Euroopan teollisuuden päästöjä koskeva direktiivi (IE-direktiivi) on astunut voimaan ja parhaan käyttökelpoisen tekniikan (BAT) vertailuasiakirjojen BAT päätelmiin sisältyvät päästötasot ovat tulleet sitoviksi. IE-direktiivi on johtanut myös kansallinen lainsäädännön muutoksiin. Tavoitteiden saavuttamiseksi päästöraja-arvot ovat tiukentuneet, päästöjen seurannassa on pyritty yhtenäisempään toimintatapaan. Näiden muutosten seurauksena Soodakattilayhdistys on päättänyt kokoamaan yhteen soodakattilan ilmapäästötarkkailua koskevan yhteenvedon.

Tähän yhteenvetoon on koottu hieman taustaa päästörajoille. IE-direktiivin myötä sitoviksi tulleet paperi- ja massateollisuuden BAT-päätelmät koskien soodakattiloiden ilmapäästöjä on koottu selvitykseen. Tarkkailun vaateet, menet...

KESKEN

Yhteenveto

TULOSSA

Sisältö

Yhteenveto

1	YLEISTÄ	2
1.1	Euroopan unionin tavoitteet	2
1.2	Teollisuuspäästödirektiivi (IED)	2
1.2.1	Parhaan käyttökelpoisen tekniikan määrittelyprosessi lyhyesti	3
1.3	Kansallinen lainsäädäntö	4
2	PARAS KÄYTETTÄVISSÄ OLEVA TEKNIikka (BAT) SOODAKATTILAN ILMAPÄÄSTÖJEN OSALTA	5
2.1	Soodakattilan savukaasupäästöt ja niihin vaikuttamismahdollisuudet	5
2.2	Sulfaattiselutehtaan soodakattilan BAT päästötasot	7
2.3	Sulfiittiselutehtaan soodakattilan päästötasot	8
2.4	Prosessimuuttujien ja ilmaan johdettavien päästöjen tarkkailun BAT-päätelmät	9
2.5	Tarkkailun yleiset periaatteet	10
2.6	Ympäristölupamääräysten päivittyminen	13
3	TARKKAILUN TOTEUTUS	15
3.1	Mittauspaikka	16
3.2	Mittausmenetelmät ja -järjestelmät	18
3.2.1	Näytteen käsittely	18
3.2.2	Jatkuvatoimiset mittalaitteet ja menetelmät	20
3.2.3	Jaksottaiset mittaukset	22
3.3	Laadunvarmennus	23
3.3.1	Vertailumittaukset	24
3.3.2	Mittausjärjestelmän ylläpito	26
3.3.3	Vertailumittauksista käytännössä	26
3.4	Mittausepävarmuus	28
4	MITTAUSTULOSTEN KÄSITTELY JA RAPORTOINTI	29
4.1	Tiedon keräyksen ja käsittelyn standardointi	29
4.2	Mittautulosten käsittely ja muunnokset	30
4.3	Raportointi	33

Liitteet

1 YLEISTÄ

Ilmaston muutos on puhuttanut monella tasolla jo vuosikymmeniä. Pikkuhiljaa epäilijöiden määrä on vähentynyt ja/tai ääni vaimennut. Maapallon ilmaston lämpenemisen hidastamiseksi on laadittu erilaisia suunnitelmia ja tavoitteita niin kansainvälisellä tasolla kuin kansallisellakin tasolla. Kansainvälisesti kattavin sopimus on YK:n ilmastonmuutosta koskeva puitesopimus, jota ovat täydentäneet Kioton pöytäkirja (2005) sekä Pariisin sopimus (2015). Suomi noudattaa YK:n ilmastopoliittista ja on Euroopan unionin mukana neuvotteluissa. Unionin asettamat ilmastopoliittiset tavoitteet koskevat Suomea. Sen lisäksi Suomi tekee omaa kansallista ilmastopoliittikkaansa.

1.1 Euroopan unionin tavoitteet

Euroopan unioni päivitti 2013 toimintaohjelmansa ”Puhdasta ilmaa Euroopalle” CAFE, mikä sisältää pitkän ajanjakson tavoitteet ja keinot ilmansaasteiden aiheuttamien haittojen ehkäisemiseksi. Ohjelman tavoite on vähentää terveydelle haitallisia pienhiukkas- ja otsonipitoisuuksia, vähentää happamoitunutta ja rehevöitynyttä alaa sekä pyritään vähentämään myös rakennuksille aiheutuvia haittoja. Tavoitteiden saavuttamiseksi EU:n päästöjä olisi vähennettävä vuoteen 2030 mennessä seuraavasti vuoden 2005 päästöihin verrattuna, Suomelle esitetyt vähennysprosentit omassa sarakkeessaan:

Yhdiste	Vähennys tavoite EU (%)	Vähennystavoite Suomi (%)
SO ₂	81	30
NO _x	69	51
VOC	50	46
NH ₃	27	20
Pienhiukkaset	51	39

Tavoitteiden saavuttamiseksi päästöjä täytyy vähentää kaikilla toimialoilla. Suuri osa tarvittavista toiminnoista on huomioitu jo EU säädösten kautta mm. teollisuuspäästö-direktiivissä ja liikenteen pakokaasunormeissa.

1.2 Teollisuuspäästädirektiivi (IED)

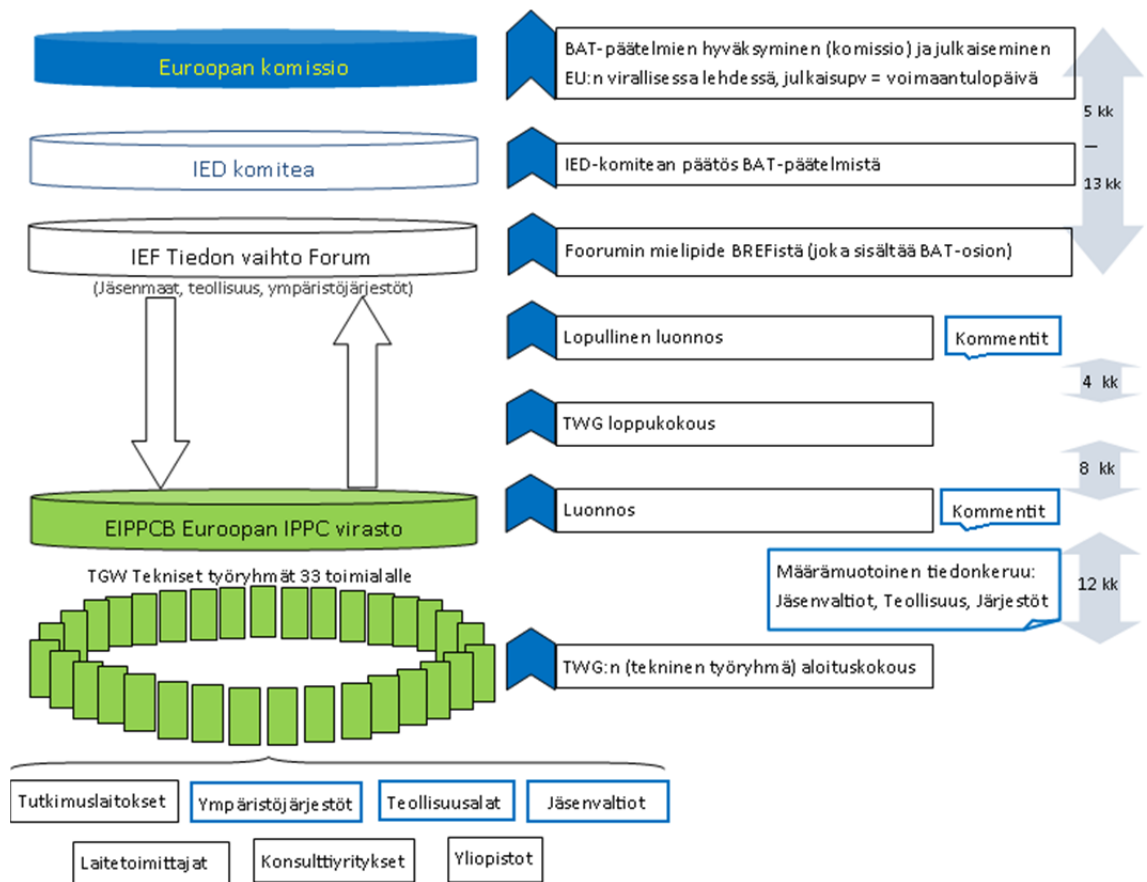
Teollisuuden päästöjä koskeva direktiivi (2010/75/EU), IE-direktiivi tuli voimaan 6.1.2011. Direktiivi koskee sen liitteessä 1 esitettyjä toimialoja, joiden joukossa myös massaa puusta tai muista kuitumateriaaleista tuottavat tuotantolaitokset. IE-direktiivin korvasi eräät teollisia toimintoja koskevat erityisvaatimukset, joista on aiemmin säädetty toimialakohtaisina direktiiveinä esim. LCP-direktiivi. Merkittävin muutos IE-direktiivissä on, että BAT-vertailuasiakirjojen (BREF) BAT-päätelmiin sisältyvät päästötasot ovat sitovia. BAT-periaatetta on noudatettu aiemminkin ja mm. lupamääräysten on tullut perustua BAT:iin.



1.2.1 Parhaan käyttökelpoisen tekniikan määrittelyprosessi lyhyesti

Parhaalla käyttökelpoisella tekniikalla (BAT Best Available Techniques) tarkoitetaan:

- mahdollisimman tehokasta ja kehittynyttä, teknisesti ja taloudellisesti toteuttamiskelpoista
- tuotanto- ja puhdistusmenetelmää sekä toiminnan suunnittelu-, rakentamis- ylläpito-, käyttö- ja lopettamistapaa,
- joilla voidaan ehkäistä toiminnan aiheuttama ympäristön pilaantuminen tai tehokkaaimmin vähentää sitä, ja
- joka soveltuvat myös ympäristömääräysten perustaksi.



Kuva 1. BREF prosessi pähkinäkuoressa: toimijat, työjärjestys, tavoiteaikataulu

BAT määrittely on mittava prosessi, jota toteutetaan laajalla foorumilla. Euroopan IPPC-toimisto koordinoi teollisuuden ja viranomaisten välillä tietojen vaihtoa parhaasta käyttökelpoisesta tekniikasta Sevillassa. Se kokoaa tekniset työryhmät (TWG) kaikille toimialoille. Työryhmissä on edustettuna jäsenmaat, toiminnanharjoittajat, laitetoimittajat, tutkimuslaitokset, yliopistot, ympäristöjärjestöt, mahdollisesti alan konsultit. Kuten TWG on vastuussa oman toimialansa tarvittavien tietojen keräämisestä, BREF luonnosten ja eri dokumenttien kommentoinnista. IPPC toimisto ja TWG kerää kannat jäsenmailta BREF rakenteesta ja merkittävimmistä ympäristötekijöistä. Yhteenvedona laaditaan tausta-asiakirja aloituskokousta varten, jossa määritetään BREF soveltamisala ja määritellään sen rakenne.

Aloituskokouksen jälkeen alkaa tiedonkeruu referenssilaitoksilta (tekniikat, päästötaso, energiankulutus, materiaalin kulutus). Tämän jälkeen BREF kirjoittajat laativat ensimmäisen luonnoksen, joka jaetaan TWG jäsenille kommentoitavaksi. Kommentit käsitellään loppukokouksessa, jonka perusteella päivitetty dokumentti välitetään vielä TWG jäsenten kommentoitavaksi. Kommenttikierroksen jälkeen laaditaan Final Draft, joka menee Forumin käsittelyyn. Forumissa on edustettuna samat tahot kuin TWG:ssä.

Forum antaa lausunnon koko BREF luonnoksesta, jonka jälkeen BAT-päätelmät menevät komission käsittelyyn. Komissiossa ovat edustettuna vain jäsenmaiden edustajat ja siellä äänestetään hyväksytäänkö vai hylätäänkö BAT-päätelmät. Menettelyyn liittyy edunvalvontaa ja politikointia. Vertailuasiakirjat ja BAT-päätelmät löytyvät Euroopan IPPC-toimiston (EIPPCB) kotisivuilta (<http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/index.html>).

BREF lopputulokseen on mahdollista vaikuttaa TWG-prosessin aikana välittäen tietoa referenssilaitoksena, kommentoimalla aktiivisesti versioita ja dokumentteja. Ajan tasalla pysymiseksi ja uusien tekniikoiden mukaan saamiseksi tavoitteena on toistaa BREF prosessi 10 vuoden välein, ja sen kesto on pyritty nopeuttamaan, tavoite on n. 3 vuotta. Tiedonkeruuprosessia on tehostettu ennen TWG-prosessia. Uusien kierrosten aikana on myös pyritty fokusoitumaan keskeisiin asioihin esim. BAT-päätelmiin, korostamaan datan laatua ennen määrä ja tehostamaan työtapoja.

Suomessa BAT-työn tiedonvaihdon koordinoimista hoitaa SYKE. Kansalliset toimialaryhmät eri toimialoille on perustettu. Puheenjohtaja toimialaryhmiin tulevat ympäristöhallinnosta, keskeisimmille toimialoille keskushallinnosta kuten massaa, paperia ja kartonkia tuotanto ryhmän (PP). Ko. toimialaryhmässä on edustajia metsäteollisuudesta.

Massan tuotantoon liittyvät toiminnot kuten soodakattilat, meesauunit ja hajukaasujen käsittely kuuluvat toimialan parhaan käytettävissä olevan tekniikan vertailumenettelyjen ja BAT-päätelmien piiriin, ja päästöraja-arvot tulevat soodakattiloille ko. päätelmästä. Massan, paperin ja kartongin tuotannon viimeisin vertailuasiakirja on julkaistu 2015 ja BAT-päätelmät on vahvistettu komissiossa syyskuussa 2014. Suomen ympäristökeskus on tiedottanut valtion ympäristölupa- ja valvontaviranomaisia asiasta. Valvontaviranomaisten tehtävänä on ollut tiedottaa asiasta toiminnanharjoittajia.

1.3 Kansallinen lainsäädäntö

Teollisuuspäästädirektiivin keskeiset muutokset on saatettu Suomessa voimaan osana uutta ympäristönsuojelulakia (YSL 527/2014). Uusi laki on tehty vastaamaan Euroopan Unionin uudistunutta lainsäädäntöä ja perustuslain säännösten tulkintaa. Samassa yhteydessä ympäristönsuojelulain lupa- ja ilmoitusmenetelmiä päivitettiin. Luvanvaraiset toiminnot on ryhmitelty IE-direktiivin mukaisiin laitoksiin ja muihin laitoksiin.

Aiemman lain periaatteissa toiminnanharjoittajan velvoitteisiin kuului olla riittävästi selvillä toimintansa ympäristövaikutuksista, -riskeistä ja haitallisten vaikutusten vähentämismahdollisuuksista. Uuden lain myötä edellisen lisäksi toiminta on lisäksi järjestettävä niin, että ympäristön pilaantuminen voidaan ehkäistä ennakolta. Uuden lain mukaan ympäristölupaa vaativilta toiminnoilla on aikaisempaa enemmän velvoitteita:

- toiminnassa käytettävä parasta käyttökelpoista tekniikkaa (BAT)
- energian käyttö toiminnassa oltava tehokasta
- toiminnasta aiheutuvia päästöjä ja vaikutuksia tulee tarkkailla, tarkkailusta on oltava suunnitelma

- em. tarkkailun tiedoista, toiminnan raaka-aineista, polttoaineista, muista kemikaaleista, syntyvistä ja käsitellyistä jätteistä toimitettava tarpeelliset tiedot viranomaiselle
- käytettävä riittävää asiantuntemusta toiminnan laatuun ja laajuuteen nähden
- ennalta varautumista varten laadittava riskinarviointiin perustuva varautumissuunnitelma ja toiminta-ohjeet onnettomuuksia ja poikkeuksellisia tilanteita varten
- käytettävä mahdollisuuksien mukaan kemikaaleja joista aiheutuu vähiten ympäristön pilaantumisen vaaraa.

Kun komissio on julkaissut päätöksen direktiivilaitoksen pääasiallista toimintaa koskevista päätelmistä, laitoksen ympäristölupa on tarkistettava, jos se ei vastaa voimassa olevia päätelmiä ja lakia tai sen nojalla asetettuja säännöksiä. Toiminnanharjoittajan on toimitettava valvontaviranomaiselle selitys luvan tarkistamisen tarpeesta perusteluineen kuuden kuukauden kuluessa päätelmien päätösten julkaisusta. Valvontaviranomainen arvioi, onko lupaa tarkistettava ja millä aikataululla.

Lakiuudistuksen myötä tuli myös uusi ympäristönsuojeluasetus (YSA 713/2014). Uusi asetus perustuu suurelta osin aikaisempaan asetukseen. Asetukseen on lisätty Euroopan unionin teollisuuspäästädirektiivin säännöksen lupamenettelystä, parhaan käyttökelpoisen tekniikan noudattamisesta ja luvanvaraisten toimintojen valvonnasta. Valvontaviranomaisen on tiedotettava direktiivilaitoksen (ympäristöluvanvarainen) toiminnanharjoittajalle sen pääasiallista toimintaa koskevien uusien päätelmien voimaantulosta.

2 **PARAS KÄYTETTÄVISSÄ OLEVA TEKNIikka (BAT SOODAKATTILAN ILMAPÄÄSTÖJEN OSALTA**

Massan, paperin ja kartongin tuotannon viimeisimmät BAT-päätelmät on vahvistettu komissiossa syyskuussa 2014. Vertailuasiakirja (Best Available Technology (BAT) Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board) julkaistiin vuonna 2015. Jälkimmäisessä on esitetty mm. soodakattilan savukaasupäästöt ja niiden muodostuminen ja parhaimmat menettelyt NO_x, SO₂, TRS ja hiukkaspäästöjen vähentämiseksi tämän hetkisen tiedon perusteella. Päätelmissä on esitetty päästötasot, joihin esitetyillä tekniikoilla on mahdollista päästä.

2.1 **Soodakattilan savukaasupäästöt ja niihin vaikuttamismahdollisuudet**

Soodakattilan tehtävänä on ottaa talteen arvokkaita keittokemikaaleja ja tuottaa energiaa mustalipeään liuenneista orgaanisista yhdisteistä.

Soodakattilan tulipesä jaetaan siellä tapahtuvien prosessien mukaan pelkistys- ja hapetusvyöhykkeisiin. Polttoaine, vahvalipeä syötetään pelkistysvyöhykkeeseen. Polttoaine kuivuu tulipesässä matkalla kattilan pohjalle olevaan kekkoon. Kuivuessa kaasutilaan vapautuu vettä, typpeä, hiiltä, natriumia, kaliumia, ammoniakkia, rikkivetyä, jotka hapettuvat hapetusvyöhykkeessä.

Mustalipeässä olevien kemikaalien regeneroituminen tapahtuu keossa pelkistävässä olosuhteissa; primääri-ilmaa syötetään niin, että keon lämpötila pysyy halutussa lämpötilassa. Primääri-ilman osuus on noin 20 – 30 % polton kokonaisilmamäärästä. Pelkistysvyöhykkeessä hiili palaa epätäydellisesti ja kaasuuntuu hiilimonoksidiksi. Osa pelkistyneestä rikkivedystä voi poistua savukaasujen mukana, jos ilmasyöttö ei ole sopiva tai sekoitus kattilassa on epätäydellinen, tai seinämien kuiva-ainekertymien tipahtaessa sulaan.

Sekundääri-ilman osuus poltossa on noin 30 – 40 %. Sekundääri-ilmalla rajoitetaan keon kokoa ja vaikutetaan sen lämpötilaan. Hapetusvyöhykkeessä saatetaan loppuun pelkistymisvyöhykkeessä alkanut palaminen. Täydellinen palaminen saadaan tertiääri-ilmojen säädöllä jonka osuus on noin 30-40 %.

Soodakattilan rikkidioksidin (SO_2) päästöt muodostuvat pääosin H_2S ja COS hapettumisesta. Rikkiyhdisteiden lähteitä ovat itse polttoaine sekä lisäainepolttovirrat kuten hajukaasut ja öljy. Yleensä soodakattilan rikkipäästöihin vaikuttaa eri vyöhykkeiden lämpötilat, mihin vaikuttaa kuiva-aine pitoisuus (lämpöarvo), rikin ja natriumin suhde (S/Na_2) lipeässä (sulfiditeetti), primääri-ilman määrä ja lämpötila, palamis-ilmojen jako, mustalipeän syöttö ja kattilan kuorma. Korkean kuiva-ainepitoisuuden mustalipeää poltettaessa palamislämpötila nousee. Tällöin höyrystyy enemmän natriumia, joka voi sitoa SO_2 yhdisteitä muodostaen Na_2SO_4 , mikä vähentää soodakattilan SO_2 päästöjä. Soodakattilan SO_2 päästöjen hallitsemiseksi, jotkut laitokset on varustettu savukaasupesureilla, jotka toimivat pH 6 – 7 alueella ja säätö tapahtuu lipeällä tai heikkovalkolipeällä.

Hajurikkiyhdisteiden (TRS) päästöihin vaikuttavat kuiva-ainepitoisuus, kattilan kuorma, lämpötilat ja ilmajaot, jotka vaikuttavat rikkikemiaan. Yleensä haisevien rikkiyhdisteiden päästöt ovat korkean kuiva-aineen kattiloilla hyvin pieniä vakaassa ajotilanteessa. Päästöt aiheutuvat lähinnä häiriötilanteissa.

Typen oksidien (NO_x) päästöihin vaikuttaa poltettavan mustalipeän typpipitoisuus, sekä ylimäärähappi tulipesässä. Mustalipeän typpipitoisuuteen vaikuttaa tuotannossa käytetty puulaatu. On esitetty arvioita, että 25 – 30 % mustalipeän tuestä muuntuu savukaasun typenoksideiksi. Termisen NO_x osuus on pieni, koska soodakattilan lämpötilat ovat alhaiset. Myös pelkistysvyöhykkeen alhaiset happipitoisuudet eivät edistä NO_x muodostumista. Typen oksidien päästöjen hallinta saadaan normaalisti aikaan ilmajaolla ja poltto-olosuhteiden optimoinnilla.

Savukaasujen pöly muodostuu ns. carry-over hiukkasista ja tulipesässä höyrystyneistä ja myöhemmin tiivistyneistä partikkeleista. Carry-over hiukkaset muodostuvat tulipesästä karanneiden lipeäpisaroiden jäännöksistä, jotka sisältävät natriumkarbonaattia ja sulfidia, sekä ovat kokoluokaltaan suurempia kuin tiivistynyt pöly. Tiivistynyt pöly on hienojakoista ($0,5 - 1 \mu\text{m}$) ja koostuu pääasiassa natriumsulfaateista. Soodakattilat on yleensä varustettu sähkösuotimilla, joilla pöly saadaan hyvin erotettua. Osa jäljelle jääneistä hiukkasista saadaan erotettua sähkösuotimen jälkeen asennetussa savukaasupesurissa.

Häkä päästöt ovat orgaanisten yhdisteiden epätäydellisen palamisen tulosta, huono palaminen ja huonot palamisolosuhteet. Useimmat tehtaot toimivat 3 – 6 % jäännöshappitasolla, jolloin CO pitoisuudet jäävät kohtuullisen pieniksi. Kun happitasoja on laskettu 1,5 % tasolle typen oksidien vähentämiseksi, ovat CO pitoisuudet nousseet. Turvallisuuden takia CO pitoisuudet on syytä pitää alhaisina. Korkeat CO pitoisuudet johtavat myös kattilan korroosioon. Tarkalla prosessin säädöllä saavutetaan optimi, jolloin CO ja NO_x päästöt ovat tasapainossa.

Muista päästöyhdisteistä metallien pitoisuudet ovat olleet hyvin alhaiset jaksottaisissa mittauksissa, joita on toteutettu soodakattilan savukaasuista. Vetykloridin (HCl) pitoisuudet ovat olleet toteutetuissa testeissä pieniä alle menetelmien määritysrajojen, ellei jopa toteamisrajojen.

2.2 Sulfaattiselutehtaan soodakattilan BAT päästötasot

Massan, paperin ja kartongin tuotannon BAT-päätelmissä on soodakattilan osalta esitetty **rikkidioksidin (SO₂) ja hajurikkiyhdisteiden (TRS)** päästöjen vähentämiseksi seuraavia tekniikoita (BAT 21).

Tekniikka	Kuvaus
a Mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden nosto	Mustalipeä voidaan väkevöittää haihduttamalla ennen polttoa
b Optimoidut poltto-olosuhteet	Palamisolosuhteita voidaan parantaa esim. ilman ja polttoaineen huolellisella sekoittamisella tai uunin kuormituksen säätelämisellä
c Märkä pesuri	Kaasumaiset yhdisteet liuotetaan sopivaan nesteeseen (veteen tai emäksiseen liuokseen). Mahdollista on jopa kiinteiden ja kaasumaisen yhdisteiden samanaikainen poistaminen. Märkäpesuprosessin loppuvaiheessa savukaasuihin imeytyy vettä, ja pisarat on erotettava ennen savukaasun käsittelyä. Tuloksena olevaa nestettä on käsiteltävä jätevedenkäsittelyprosessissa, ja liukenemattomat aineet on kerättävä erottamalla tai suodattamalla.

Taulukko 1. PP BAT 21 tekniikoin päästötasot kaasumaisille rikkiyhdisteille **SO₂** ja **TRS**

Yhdiste	Kuiva-aine pitoisuus	Vrk keskiarvo ⁽¹⁾⁽²⁾ mg/Nm ³ 6 % O ₂	Vuosikeskiarvo ⁽¹⁾ mg/Nm ³ 6 % O ₂	Vuosikeskiarvo ⁽¹⁾ kgS/ADt
SO ₂	< 75 %	10 – 70	5 – 50	-
	75 – 83 % ⁽³⁾	10 - 50	5 - 25	-
TRS		1 – 10 ⁽⁴⁾	1 - 5	-
Kokonais S (TRS + SO ₂) S:nä	< 75 %			0,03 – 0,17
	75 – 83 % ⁽³⁾			0,03 – 0,13

⁽¹⁾ Mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden nosto vähentää SO₂ päästöjä ja lisää NO_x päästöjä. Tämän takia soodakattila, jolla SO₂ päästöt ovat pienet, saattaa tuottaa vaihteluvälin yläpäässä olevia NO_x- päästöjä ja päinvastoin

⁽²⁾ BAT päästötasot eivät kata ajanjaksoja, jolloin soodakattilaa käytetään tavanomaista kuiva-ainepitoisuutta huomattavasti alhaisemmalla kuiva-ainepitoisuudella haihduttamon alasajon tai huollon vuoksi

⁽³⁾ Jos soodakattilassa on tarkoitus polttaa mustalipeä, jonka kuiva-ainepitoisuus > 83 %, on SO₂ päästöjen ja kaasumaisen S:n päästötasot tarkasteltava tapauskohtaisesti

⁽⁴⁾ Vaihteluväliä voidaan soveltaa ilman väkevien hajukaasujen polttamista

Soodakattilan **NO_x** päästöjen vähentämiseksi parata käytettävissä olevaa tekniikkaa (BAT 22) on käyttää optimoitua polttojärjestelmää, jossa on kaikki seuraavat ominaisuudet:

- Tietokoneohjattu palamisen säätelyminen
- Polttoaineen ja ilman hyvä sekoitus
- Vaiheistettu ilmansyöttöjärjestelmä, jossa käytetään esimerkiksi erilaisia ilmarekistereitä ja ilmantuloaukkoja. Tätä tekniikkaa voidaan soveltaa uusiin soodakattiloihin ja soodakattilan perusparannuksiin, koska tekniikka edellyttää suuria muutoksia ilmansyöttöjärjestelmään ja kattilan rakenteeseen.

Taulukko 2. PP BAT 22 tekniikan mukaiset soodakattilan **NO_x** päästötasot

Yhdiste	Raaka-aine	Vuosikeskiarvo ⁽¹⁾ mg/Nm ³ 6 % O ₂	Vuosikeskiarvo ⁽¹⁾ kgNO _x /ADt
NO _x	Havupuu	120 – 200 ⁽²⁾	DS <75 %: 0,8 – 1,4 DS 75 – 83 % ⁽³⁾ : 1,0 – 1,6
	Lehtipuu	120 – 200 ⁽²⁾	DS <75 %: 0,8 – 1,4 DS 75 – 83 % ⁽³⁾ : 1,0 – 1,7

⁽¹⁾ Mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden lisääminen vähentää SO₂ päästöjä ja lisää NO_x päästöjä. Tämän takia soodakattila, jonka SO₂ päästöt ovat pienet, saattaa tuottaa vaihteluvälin yläpäässä olevia NO_x päästöjä ja päinvastoin

⁽²⁾ Soodakattilan todellinen NO_x päästötaso riippuu kuiva-ainepitoisuudesta ja mustalipeän typpipitoisuudesta sekä poltettujen lauhtumattomien hajukaasujen ja muiden tyypeä sisältävien virtojen (esim. liuotussäiliön poistokaasujen, lauteesta erotetun metanolin ja biolietteen) määristä ja sekoittumissuhteista. Mitä suurempi kuiva-ainepitoisuus, mustalipeän typpipitoisuus ja poltettujen lauhtumattomien hajukaasujen ja muiden tyypeä sisältävien virtojen määrä on, sitä lähempänä päästöt ovat BAT-päästötasojen vaihteluvälin yläpäässä.

⁽³⁾ Jos soodakattilassa on tarkoitus polttaa mustalipeää, jonka kuiva-aine on yli 83 %, NO_x päästötasot tulee tarkastella tapauskohtaisesti

DS = mustalipeän kuiva-ainepitoisuus

Hiukkaspäästöjen vähentämiseksi parasta käytettävissä olevaa tekniikkaa soodakattilalla (BAT 23) on käyttää sähkösuodatinta (ESP) tai sähkösuodattimen ja märkäpesurin yhdistelmää.

Taulukko 3. PP BAT 23 tekniikan mukaiset soodakattilan **hiukkasten** päästötaso

Yhdiste	Hiukkasten puhdistusjärjestelmä	Vuosikeskiarvo mg/Nm ³ 6 % O ₂	Vuosikeskiarvo kg/ADt
Hiukkaset	Uusi tai perusparannettu laitos	10 - 25	0,02 – 0,2
	Olemassa olevat	10 – 40 ⁽¹⁾	0,02 – 0,3 ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Käyttöikänsä loppua lähestyvillä sähkösuodattimilla varustettujen olemassa olevien soodakattiloiden päästötasot voivat nousta 50 mg/Nm³ (vastaa 0,4 kg/ADt)

2.3

Sulfiittiselutehtaan soodakattilan päästötasot

Soodakattilan NO_x päästöjen vähentämiseksi parasta käytettävissä olevaa tekniikkaa (BAT 36) on käyttää optimoitua polttojärjestelmää, mukaan lukien alla esitetyt tekniikat yksin tai yhdistelminä:

- soodakattilan toiminnan optimointi poltto-olosuhteita säätämällä, jossa voidaan soveltaa yleisesti
- jäteliemen vaiheistettu ruiskutus, joka on mahdollista soveltaa uusiin suurikokoisiin soodakattiloihin sekä suurikokoisten soodakattiloiden perusparannuksiin
- selektiivinen ei-katalyyttinen pelkistys (SNCR), joka ei sovellu natriumpohjaista prosessia käyttäviin tehtaisiin

Taulukko 4. PP BAT 36 tekniikan mukaiset sulfiittiselutehtaan soodakattilan NO_x- ja NH₃ päästötasot

Yhdiste	Vrk keskiarvo mg/Nm ³ (5 % O ₂)	Vuosikeskiarvo mg/Nm ³ (5 % O ₂)
NO _x	100 – 350 ⁽¹⁾	100 – 270 ⁽¹⁾
NH ₃ (SNCR-tekniikan päästöt)		< 5

⁽¹⁾ Ammoniumpohjaista prosessia käyttävissä tehtaissa NO_x-päästötasot voivat olla korkeampia; vuorokausikeskiarvot enimmillään 580 mg/Nm³ ja vuosikeskiarvo enimmillään 450 mg/Nm³

Soodakattilan hiukkas- ja SO₂-päästöjen vähentämiseksi parasta käytettävissä olevaa tekniikkaa (BAT 37) on:

- sähkösuodatin tai multisyklonit, joissa on monivaiheiset venturipesurit
- sähkösuodatin tai multisyklonit, joissa on monivaiheiset kaksoissyöttöpesurit

Em. tekniikan mukaiset päästöt

Taulukko 5. PP BAT 37 tekniikan mukaiset soodakattilan hiukkas- ja SO₂-päästötasot

Yhdiste	Keskiarvo otantajakson aikana mg/Nm ³ (5 % O ₂)	
Hiukkaset	5 – 20 ⁽¹⁾⁽²⁾	
	Vrk keskiarvo mg/Nm ³ (5 % O ₂)	Vuosikeskiarvo mg/Nm ³ (5 % O ₂)
SO ₂	100 – 300 ⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾	50 – 250 ⁽³⁾⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Soodakattiloissa, joita käytetään tehtaissa, joiden raaka-aineista yli 25 % on kaliumpitoista lehtipuuta, hiukkaspäästöt voivat olla enimmillään 30 mg/Nm³

⁽²⁾ Hiukkasia koskevia BAT-päästötasoja ei voida soveltaa ammoniumpohjaista prosessia käyttäviin tehtaisiin

⁽³⁾ Prosessikohtaisten suurempien päästöjen vuoksi rikkioksidia koskevia BAT-päästötasoja ei voida soveltaa soodakattiloihin, joita käytetään pysyvästi happamissa olosuhteissa eli joissa käytetään sulfiittilientä pesuaineena märkäpesurissa osana sulfiitin talteenottoa

⁽⁴⁾ Olemassa olevissa monivaiheisissa venturipesureissa SO₂-päästötasot voivat olla korkeampia; vrk keskiarvo enimmillään 400 mg/Nm³ ja vuorikeskiarvo enimmillään 350 mg/Nm³

⁽⁵⁾ Ei voida soveltaa happokäytön aikana eli pesuria puhdistettaessa enimmillään 300 – 500 mgSO₂/Nm³ (5 % O₂) ja loppupesulaitetta puhdistettaessa enimmillään 1200 mgSO₂/Nm³ (puolen tunnin keskiarvot, 5 % O₂)

Parhaan käytettävissä olevan tekniikan mukainen ympäristönsuojelun taso happokäytön kestossa on pesureille noin 240 tuntia vuodessa ja viimeiselle monosulfiittipesurille alle 24 tuntia kuukaudessa.

2.4

Prosessimuuttujien ja ilmaan johdettavien päästöjen tarkkailun BAT-päätelmät

Massan, paperin ja kartongin tuotannon BAT- päätelmissä keskeiset seurattavat prosessimuuttujat ilmaan johdettavien päästöjen osalta (BAT 8) sekä päästöjen tarkkailun ja mittaamisen osalta (BAT 9) ovat tarkkailutiheyksineen seuraavat:

Tarkkailtavat suuret	Tarkkailun tiheys
Prosessimuuttujat	
- paine, lämpötila	jatkuvatoiminen
- happi	jatkuvatoiminen
- hiilimonoksidi	jatkuvatoiminen
- vesihöyrypitoisuus	jatkuvatoiminen
Päästösuureet	
- NO _x ja SO ₂	jatkuvatoiminen
- hiukkaset (sulfaatti)	jaksottainen tai jatkuvatoiminen
- hiukkaset (sulfiitti)	jaksottainen
- hajukaasut mukaan lukien H ₂ S	jatkuvatoiminen
- NH ₃ (SNCR-tekniikkaa käyttävät SK:t)	jaksottainen

Jaksottaiset mittaukset tulee tehdä säännöllisin väliajoin. Mittaukset on tehtävä EN-standardien mukaisesti. Jos EN-standardeja ei ole käytettävissä, parasta käytettävissä olevaa tekniikkaa on käyttää ISO-, kansallisia tai muita kansainvälisiä standardeja, joilla varmistetaan toimitettavien tietojen vastaava tieteellinen laatu.

Prosessimuuttujista kanavan painetta, lämpötilaa, happipitoisuutta ja vesihöyrypitoisuutta tarvitaan päästösuureiden mittaustulosten muuntamisessa vertailuolosuhteisiin. Ilmaan johdettavien päästöjen BAT-päästötasoilla viitataan normiolosuhteisiin: kuiva kaasu, lämpötila 273,15 K (0 °C) ja paine 101,3 kPa. Jos BAT-päästötasot on annettu pitoisuusarvoina, ilmaistaan myös standardinmukainen happipitoisuus tilavuusprosentteina. Laskenta vertailutilaan käsitellään omassa luvussaan.

Ilmaan johdettavien päästöjen keskiarvojen laskentajaksot määritellään seuraavasti:

Vuorokausikeskiarvo	Kahdenkymmenennelljän tunnin ajanjakson keskiarvo, joka perustuu jatkuvan mittauksen hyväksyttäviin tuntikeskiarvoihin
Keskiarvo otantajakson aikana	Kolmen vähintään 30 minuuttia kestävän peräkkäisen mittauksen keskiarvo
Vuosikeskiarvo	Jatkuvaa mittausta käytettäessä: kaikkien hyväksyttävien tuntikeskiarvojen keskiarvo Määräaikaismittauksia käytettäessä: kaikkien vuoden aikana saatujen otantajaksojen keskiarvojen keskiarvo

2.5

Tarkkailun yleiset periaatteet

Euroopan IPPC viraston toimeksiannosta on laadittu vertailuasiakirjaa päästöjen tarkkailusta IE-direktiivilaitoksilla. Dokumentissa on käsitelty ilma- ja vesipäästöjen tarkkailua. Muokattu Final Draft (CEN/TC 264 N 2647) on luovutettu Foorumin käsiteltäväksi kesäkuussa 2017. Dokumentin luonne on enemmän informatiivinen yleisistä päästötarkkailun periaatteista ja olla tietolähde toimialakohtaisten BAT-päätelmien tarkkailuvelvoitteiden laatimiseen. Koska tarkkailumenetelmät kehittyvät ajastaan, dokumenttia päivitetään tarvittaessa kuten toimialakohtaisia BREF dokumentteja.

Miksi tarkkailua tehdään? Tarkkailun velvoite tulee IED-direktiivistä ja kansallisesta ympäristönsuojelulaista. Tarkkailun tavoitteita on useita:

- lupaehtojen noudattamisen arviointia varten
- teollisuuden päästöjä koskevaa ympäristöraportointia varten
- erityyppisten päästöjen syiden arvioimiseksi
- päästöjen käyttäytymisen arvioimiseksi erilaisissa prosessitilanteissa
- puhdistuslaitteiden toiminnan varmistamiseksi
- mittalaitteiden toimintakyvyn arviointiin
- eri lähteiden suhteellisen osuuden arvioimiseksi kokonaispäästöstä
- tuottaa tietoa turvallisuus arvioihin
- tuottaa tietoa ympäristövaikutusten arviointiin
- tuottaa tietoa mahdollista verotusta varten, siellä missä verotusta toteutetaan.

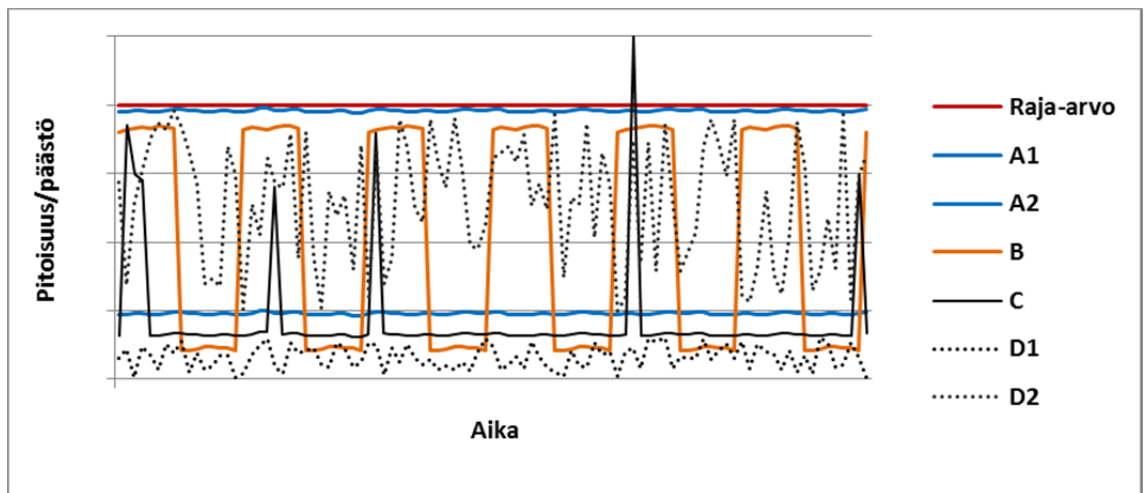
Tarkkailun tuloksia hyödynnetään entistä enemmän myös eri sidosryhmien välisessä viestinnässä.

Ketkä toteuttavat? Vastuu tarkkailusta jakautuu toiminnanharjoittajan ja viranomaisen kesken. Viranomainen tukeutuu usein toimijoiden itsetarkkailuun ja/tai kolmansilla osapuolilla teetettävään tarkkailuun. Tarkkailuvastuut on selvästi jaettu osapuolten kesken.

Mitä tarkkaillaan? Tarkkailtavat parametrit riippuvat tarkkailun tavoitteesta, tuotantoprosessista, raaka-aineista ja kemikaaleista. Ilmapäästöjen osalta soodakattilan savukaasuista tarkkailtavat suureet on esitetty edellä. Tarkkailuun on hyvä sisällyttää suureita, jota hyödyttävät omaa käyttötarkkailua esim. puhdistusjärjestelmien toimintaa kuvaavat suureet, mittalaitteiden toiminnasta informoivat suureet.

Mistä tarkkailua tehdään? Mittaus tulee toteuttaa sellaisesta kohtaa ja siten, että tulos on mahdollisimman edustava ja vertailukelpoinen. Edustavan mittauspaikan ja -tason vaatimuksia ja arviointia on ohjeistettu standardissa EN 15259.

Milloin ja millä syklillä tarkkailua tehdään? Tarkkailun ajoitus ja kesto riippuvat prosessin tyypistä ja mitattavan suureen tuloste vaihtelevuudesta prosessin suhteen. Tärkeintä ajoituksessa on, että saadaan mahdollisimman hyvin ajallisesti edustava otos, mikä olisi myös vertailukelpoinen muiden laitosten tietojen kanssa.



Kuva 2. Mitattavan päästön luonne vaikuttaa mittausaajuuteen, mittauksen keston ja menetelmän valintaan

- Jos päästöyhdisteen pitoisuusvaihtelu on vähäistä, mittaus voidaan periaatteessa toteuttaa ajallisesti vapaasti ja tiheys voi olla harvempi (A1). Mikäli päästöyhdisteen pitoisuus ko. tapauksessa on kuitenkin lähellä raja-arvoa (A2), on jatkuvatoiminen mittaus suositeltava. Soodakattila savukaasuissa esim. pesurin jälkeen rikkidioksidi edustaa tyyppiä A1 ja typen oksidit tyyppiä A2.
- Panosprosessissa, jossa tason vaihtelu on säännönmukainen vaiheesta riippuen, tarkkailu riippuu vaiheiden kestosta. Jatkuvin mittauksin keskiarvo päästötaso ja eri vaiheiden päästötasot on helposti määritettävissä. Jaksottaisissa mittauksissa on arvioitava, voidaanko mittaus toteuttaa jakson yli edustavan keskiarvo tason saamiseksi vai onko mitattava erikseen eri vaiheet.
- Suhteellisen stabiilissa prosessissa voi esiintyä ajoittain pitoisuuspiikkejä esim. ylösajosta johtuen. On syytä selvittää kuuluvatko piikit normaaleihin prosessiolosuhteisiin vai eivät. Kohonneiden pitoisuuksien kestosta riippuu, voi olla hyödyllistä mitata jaksottaisesti stabiileissa olosuhteissa ja ajoittain korkeampien pitoisuuksien ajanjaksojen aikana ns. häiriötilanteessa. Jatkuvatoimisesti mitattuna voi olla mahdollista saada hetkelliset kohonneet pitoisuustasot mukaan keskiarvoon edellyttäen, että ovat mittausalueen sallimissa rajoissa.

D. Hyvin vaihtelevassa prosessissa voi olla mahdoton erottaa häiriötilanteita normaalitilasta. Tämän takia jatkuvalla tarkkailulla saadaan edustavin tulos. Jaksottaisia mittauksia voidaan ajatella käytettävän, jos pitoisuustasot ovat selvästi alle päästöraja-arvon (D1). Mittausten toteutus on ajoitettava mielellään oletettavaan korkeimpien päästötasojen ajankohtaan.

Miten tarkkailu toteutetaan? Tarkkailujärjestelmän valintaan vaikuttavat tarkkailun tavoite ja kohde, pitoisuustaso tai esim. riski päästöraja-arvojen ylittymisen todennäköisyydestä. Käytettävissä olevat menetelmät vaikuttavat myös valintamahdollisuuksiin. Menetelmiä käsitellään myöhemmin kohdassa x.

Mittaukset toteutetaan varmennetuin mittalaittein (sertifioidut) ja menetelmin joko CEN standardeja käyttäen tai näiden puuttuessa kansainvälisin tunnettujen standardien mukaisesti (ISO) tai kansallisin varmennetuin menetelmin.

Miten tulokset käsitellään? Mittaustulosten keräys, käsittely, raportointi ja taltiointi ovat oleellinen osa tarkkailua. CEN on laatimassa standardia datan keräily- ja käsittelyjärjestelmistä.

Tarkkailun tulokset ilmoitetaan yleensä keskiarvotettuna ja voidaan käyttää erilaisia yksikkötyyppejä, esim. pitoisuutta, kuormitusta tai ominaispäästöä, mikä riippuu tarkkailun tavoitteesta. Yksikköjen on oltava kansainvälisesti tunnettuja ja tarkoitukseensa soveltuvia. BAT päätelmissä soodakattiloiden on päästörajat esitetty massapitoisuuksina (mg/m^3) sekä ominaispäästöinä tuotettua ilmakuivaa sellutonnia kohti (kg/ADt).

Vertailtavuuden vuoksi tulokset esitetään standardoiduissa olosuhteissa. Soodakattiloiden osalta pitoisuudet ovat normitetut 273,15 K ja 101,3 kPa, kuivassa kaasussa, ilmoitetussa referenssihappipitoisuudessa.

Miten epävarmuus huomioidaan? On hyvä tiedostaa mittaukseen liittyvät epävarmuudet. Epävarmuustekijät on arvioitava ja ne on raportoitava yhdessä tulosten kanssa niin, että arvio lupaehtojen toteutumisesta on mahdollista toteuttaa asiallisesti. Käytäntö epävarmuuden huomioimisessa vaihtelee Euroopassa eri maiden välillä. Suomessa lupapäätöksissä on yleensä esitetty miten epävarmuus huomioidaan tulosten raja-arvovertailussa.

Miten varmistetaan laatu? Mittalaitteiden toimivuuden varmistamiseksi on luotu standardoituja laadunvarmennusmenettelyitä a) uusien mittalaitteiden arviointia varten sertifioinnit standardien EN 15267 1 – 3 mukaan ja b) hankinnan jälkeiseen ja käytön aikaiseen arviointiin standardin EN 14181 mukaan.

Mittalaitteiden sertifiointitoimintaa harjoittavat:

- Saksassa TÜV (<http://www.qall.de/en/index.htm>) ja
- Britanniassa MCERTS (<http://www.csagroupuk.org/services/mcerts/mcerts-product-certification/mcerts-certified-products/>).

Organisaatioiden nettisivuilta on löydettävissä QAL-1 dokumentteja eri yhdisteiden mittaajärjestelmille eri laitevalmistajilta. Pelkkä sertifikaatin olemassa olo ei takaa mittalaitteen toimivuutta esim. soodakattilaympäristössä. Testausselosteissa on esitetty missä ympäristössä ja millä kokonaiskokoontamalla testi on tehty.

Toistaiseksi mittalaitteita on sertifioitu pääasiassa suurten kattilalaitosten ja jätteenpolton laatuvaatimusten täyttymisen osoittamiseksi. Soodakattilan jatkuvatoimisesti mitattavista yhdisteistä typen oksidien päästörajat ja käytettävät mittaustekniikat ovat vertailukelpoisia em. toimialojen vaateisiin ja sertifioituja mittaussysteemejä on mahdollista löytää. Rikkidioksidin mittaussysteemejä on myös testattu em. kattilalaitosten olosuhteisiin ja raja-arvoihin verraten. Haisevien rikkijhdisteiden mittaussysteemejä ei ole sertifioitu puuttuvien standardien takia. Hiukkasten mittalaitteiden sertifiointitodistuksia tarkasteltaessa on syytä huomioda, minkälaista testimateriaalia on käytetty, arvioitaessa mittalaitteen soveltuvuutta esim. soodakattilan savukaasujen mittaamiseen.

Yleisluonteisia Euroopassa käytettäviä standardeja, jotka koskevat kiinteästi asennettuja mittaussysteemejä ja niiden laadunvarmennusta ovat:

EN ISO 9169:2006	Air quality – Definition and determination of performance characteristics of an automatic measuring system (ISO 9169:2006)
EN 14181:2014	Stationary source emissions – Quality assurance of automated measuring systems
EN 15259:2007	Air quality – Measurement of stationary source emissions – Requirements for measurement sections and sites and for the measurement objective, plan and reports.
EN 15267-1:2009	Air quality – Certification of automated measuring systems – Part 1: General principles
EN 15267-2:2009	Air quality – Certification of automated measuring systems – Part 2: Initial assessment of the AMS manufacturer's quality management system and post certification surveillance for the manufacturing process
EN 15267-3:2007	Air quality – Certification of automated measuring systems – Part 3: Performance criteria and test procedures for automated measuring systems for monitoring emission from stationary sources
EN 17255: ??	Stationary source Emissions – Data acquisition and handling systems – Part 1: Specification of requirements for the handling and reporting of data Part 2: Specification of requirements on data acquisition and handling systems Part 3: Specification of requirements for the performance test and certification of data acquisition and handling systems

Jaksottaisissa mittauksissa edellytetään käytettäväksi CEN standardeja tai kansainvälisiä ISO standardoituja menetelmiä. Näiden puuttuessa voidaan käyttää kansallisia yleisesti tunnettuja standardeja. Kiinteästi asennettujen mittaussysteemien laadun varmennus asennuksen jälkeen toteutetaan EN 14181 mukaan käyttäen standardoituja menetelmiä. Lisäksi vertailumittauksen toteuttajalta edellytetään menetelmien akkreditointia. Standardit on esitetty taulukossa 6.

2.6 Ympäristölupamääräysten päivittyminen

Vuoden 2014 jälkeen laadituissa selluteollisuutta koskevissa ympäristölupapäätöksissä on otettu huomioon massan, paperin ja kartongin tuotannon BAT-päätelmät raja-arvojen asettamisessa. Aikaisempiin lupapäätöksiin nähden useisiin päätöksiin on tullut muutamia tarkkailun laatua ja tulosten raja-arvoon vertaamiseen liittyviä tarkennuksia, joista on koottu alle kirjoittajan havainnoin niiden vaikutuksesta ja käytännön toteutushaasteista.

Jatkuvatoimisten mittausten laadunvarmennukseen on sovellettava standardia SFS-EN 14181 myös lipeälinjan kiinteästi asennetuille mittaajärjestelmille, jos aiemmin velvoite on koskenut vain energiakattiloiden mittaajärjestelmiä.

1. Mittalaitteet ja mittaajärjestelmät on kalibroitava sekä niiden toiminta, luotettavuus ja tulosten taso on tarkastettava ulkopuolisen asiantuntijan toimesta tehtävällä QAL2-menettelyllä viiden vuoden välein sekä AST-menettelyllä vuosittain lukuun ottamatta niitä vuosia, jolloin QAL2-menettely suoritetaan. Päästölaskentaan käytettävien mittaustulosten tulee olla ulkopuolisen asiantuntijan laatimalla kalibroitifunktiolla korjattuja. Mittalaitteiden ja mittaajärjestelmien luotettavuutta on ylläpidettävä QAL3 -menettelyn mukaisesti.

QAL-2 ja AST menettelyin kalibroitaisuuraa laskettaessa tai sen pätevyyttä tarkasteltaessa on suureella oltava pitoisuusraja-arvo pätevyysarvioinnissa käytettävän vertailuarvon laskemiseksi. Kun useissa tapauksissa typenoksidoille on pitoisuusraja-arvon sijasta määrätty vain ominaispäästöraja-arvo, mitä arvoa käytetään kriteerin laskemiseen? Otetaanko se mahdollisesti BAT-päätelmistä vai lasketaanko ominaispäästöraja-arvosta jollakin perustein.

Kokonaisrikille on annettu ominaispäästö-rajat. Joissakin kohteissa rikkidioksidille ei ole asetettu pitoisuusraja-arvoa. Toimitaanko, kuten NO_x raja-arvomäärittelyssä. Kokonaishajurikin (TRS) pitoisuuksille on yleensä esitetty pitoisuusraja-arvo.

Rikkiyhdisteiden pitoisuudet voivat olla savukaasussa hyvin alhaiset, mikä tekee vertailumittauksista haasteelliset. Haisevien rikkiyhdisteiden (TRS) mittaamiselle ei ole olemassa standardoitua menetelmää. Mittauksissa yleisesti sovelletaan ISO 7935 jatkuvatoimista SO₂ mittausten menetelmää, jossa TRS pitoisuus määritetään termisen hapetuksen jälkeen SO₂:na.

2. Pitoisuusraja-arvoon verrattavat vuorokausikeskiarvot ja vuosiarvot määritetään mitatuista raja-arvoon verrattavista tuntikeskiarvoista, jotka saadaan vähentämällä mitatusta arvosta raja-arvopitoisuudesta laskettu mittaustuloksen 95 prosentin luotettavuutta kuvaava osuus. Mittaustuloksen 95 prosenttia luotettavuutta kuvaava osuus on rikkidioksidille ja typenoksidoille 20 prosenttia päästöraja-arvosta ja hiukkasille 30 prosenttia. TRS:lle arvo on 30 prosenttia, jos ei luotettavasti osoiteta muuta prosenttiosuutta.

Edellä esitetyt rikkidioksidin, typen oksidien ja hiukkasten 95 prosentin luotettavuutta kuvaavat prosenttiosuudet ovat suoraan suurten kattilalaitosten ja jätteenpolttolaitosten mittaajärjestelmiltä vaaditut osuudet. Edellä esitettyjä luotettavuustasoa käytetään QAL-2 ja AST menettelyiden mukaisissa laskelmissa. Soodakattiloiden BAT-päätelmien päästötasoista lasketut absoluuttisarvot typen oksidoille ovat kohtuulliset, eivätkä välttämättä aiheuta vielä ongelmaa. Rikkiyhdisteiden soodakattilan BAT-päätelmien päästötasot ovat ja lupiin kirjatut tasot ovat olemassa olevaa jätteenpolton raja-arvoa alhaisemmat ja alhaisempia kuin biomassaa polttavien olemassa olevien kattilalaitosten BAT-päätelmien arvot. Hajurikkiyhdisteiden ja hiukkasten BAT päästötasot ovat alhaiset ja haasteellisesti todennettavat käytettävissä olevin menetelmin ja esitettyihin luottamusta kuvaaviin osuuksiin voi olla käytännössä vaikea päästä kohtuullisiin kustannuksiin.

3. Päästöraja-arvoja katsotaan kertamittauksissa noudatetun, jos kunkin mittausarjan tulokset eivät ylitä raja-arvoja.

Tämä on Suomessa suurilla kattilalaitoksilla käytössä olleen tulkinnan mukainen selvennys epävarmuuksien käsittelyn osalta.

4. Jaksottaismittauksissa vuosikeskiarvo on kaikkien vuoden aikana saatujen otantajaksojen keskiarvo. Keskiarvo otantajakson aikana on kolmen vähintään 30 minuuttia kestävä peräkkäisen mittauksen keskiarvo.

Osissa lupia tähän ei ole otettu kantaa, mutta on hyvä periaate ja noudattaa edellä esitetyn tarkkailun vertailuasiakirjan periaatteita.

5. Sellutehtaan ominaispäästöraja-arvoon verrattavien ominaispäästöjen laskennassa käytetään päästömittausten arvoja ja todellisia toteutuneita tuotantomääriä.

Pitoisuusmittauksille on esitetty laadunvarmennusmenettelyt. Ominaispäästö-laskentaa kuuluu suureita, joiden mittaus voi olla epävarmempaa (virtaus). Myös tuotannon määrän vaati yhtenäistä määrittelyä, että tulokset todella olisivat keskenään vertailukelpoisia laitosten kesken.

6. Jos jatkuvatoimisten mittausten tuloksista joudutaan hylkäämään jonain päivänä enemmän kuin 3 tuntikeskiarvoa käytettävän mittausjärjestelmän toimintahäiriön tai huollon vuoksi, on mittaukset mitätöitävä, Jos mittaukset joudutaan mitätöimään vuoden aikana yli kymmenenä päivänä, on ryhdyttävä toimiin mittausjärjestelmän luotettavuuden parantamiseksi.

Kohtuullisen tasaisessa prosessissa em. on melko tiukka vaade. Mittausjärjestelmien ennalta määritellyt määräaikaishuollot on mielellään sovittava kattilaseisokin ajalle, että käytönaikaisesta laadunvarmennuksen ja testausten takia ei jouduta toimenpiteisiin luotettavuuden parantamiseksi.

3

TARKKAILUN TOTEUTUS

Ympäristönsuojelulain 64 § mukaan ympäristöluvassa voidaan määrätä, että toiminnan harjoittajan on esitettävä seurannan ja tarkkailun sekä yhteistarkkailun järjestämisestä erillinen suunnitelma esim. lupaviranomaisen, valvontaviranomaisen tai hyväksyttäväksi. Tarkkailun kuvaus on olennainen osa lupahakemusta. Suunnitelma sisältää toiminnan käyttö-, päästö- ja vaikutustarkkailun kuvaukset.

Hyvä suunnitelma on erillinen kokonaisuus, joka palvelee useita eri tahoja mukaan lukien tarkkailua toteuttavat kolmannet tahot. Tarkkailusuunnitelmalle ei ole määrämuotoista ohjeistusta ja suunnitelman hyväksyvällä viranomaisella voi olla erilaisia mieltymyksiä. Tarkkailusuunnitelmaan olisi hyvä sisällyttää mm.:

- Kuvaus prosessista ja puhdistusmenetelmistä
- Normaalin käyntitilan määrittely
- Häiriötilanteiden määrittelyt
- Prosessisuureet, joilla käyntitilaa tarkkaillaan ja joiden tiedot voidaan kerätä jaksottaisten mittausten ajalta tulosten sitomiseksi prosessin tilaan
- Päästörajat
- Mittauspaikat: sijoittuminen, saavutettavuus, kanavan mitat, mittausyhteiden määrä, koko ja sijoittuminen, kaasun olosuhteet, työskentelytilat ja varustelutaso
- Jatkuvatoimisten mittausjärjestelmien kuvaukset: periaate, mittausalueet
- Jatkuvatoimisten mittausten laadun varmennus: QAL-1 toteuma, huoltosuunnitelma, ylläpito-ohjelma (QAL-3), toiminnalliset testit, vertailumittausten aikataulutus
- Kiinteästi asennetun järjestelmän mittaustulosten käsittelyn ja raportoinnin kuvaus

- Jaksottaiset mittaukset mukaan lukien apusuureet ja harvemmin toteutettava tarkkailu esim. E-PRTR raportointia varten: mittaustiheys, menetelmät, raportointimuoto ja laatuvaatimukset
- Raportoinnit: keille, mitä, missä yksiköissä
- Vastuuhenkilöt

3.1 Mittauspaikka

Mittauspaikka on oleellinen huomioon otettava tekijä niin kiinteästi asennettujen laitosmittausten kuin jaksottaisten mittausten toteutukselle. Vertailukelpoisten ja edustavien tulosten saamiseksi mittauspaikalle/-tasolle on mm. seuraavia vaateita:

A. Työskentelyn turvallisuuden kannalta

- paikka on esteittä ja turvallisesti saavutettavissa
- mittauskalusto, jota voi olla runsaasti on siirrettävissä sijoituspaikalle ja työskentelytasolle turvallisesti:
 - portaissa on saatava ote käsijohteesta, jolloin kantamukset vähäisiä
 - köyden varassa käsivaralla raskaiden taakkojen nostaminen ei tätä päivää
 - nostolaitteet ovat asianmukaiset, kunnossa ja niiden käyttö turvallista
- työskentelytaso on riittävän iso, vakaa ja suojattu säättekijöiltä
- tasolla on turvallisuuden kannalta vaadittavat kaiteet
- työtasolla ei ole vaaraa ulkopuolelta putoavista esineistä, varoventtiileistä purkautuvista kaasusta, säteilystä, terveydelle haitallisista aineista (pöly, kemikaalit, taudinaiheuttajamikrobit)
- työskentelytason alapuolella on tarvittaessa turvallista työskennellä edellisen kohdan seikat huomioiden
- valaistus ja ilmanvaihto ovat riittävät,
- sähkökytkennät ovat kunnossa ja turvalliset
- mittaustasossa kanavassa mielellään ei suurta ylipainetta
- sisäpiipuista on suunnitelmat, välineistö ja/tai reitti hätäpoistumiselle
- vaarahälytykset kuuluvat myös korkealla mittaustasolla työskenteleville

B. Mittausten edustavuuden kannalta mittaustason (poikkileikkauspinta-ala, jolta näytteet otetaan) on:

- sijaittava kanavan pystysuoralla osalla,
- häiriöttömät etäisyydet mittaustason ja virtauksen häiriölähteen välillä tulee olla riittävät:
 - yleensä ennen mittaustasoa ja piipun päätä noin viisi kertaa kanavan hydraulinen halkaisija. Jos ennen piipun päätä on häiriötekijä mittaustason jälkeen, on etäisyys tasosta häiriötekijään oltava kaksi kertaa hydraulinen halkaisija.
- savukaasun virtausprofiili mahdollisimman tasainen:
 - suunta-poikkeama kanavan akselin suunnasta on oltava alle 15°
 - paikallista negatiivista virtausta ei saa olla mittaustasossa
 - virtauksen dynaamisen paineen tulee olla yli 5 Pa

- o mittaustasossa kaasuvirran suurimman ja pienimmän nopeuden suhde on oltava pienempi kuin 3:1.

C. Mittaus- ja työskentelytaso ovat mittaus- ja näytteenottotarpeisiin nähden riittävästi varusteltu

- Näytteenottoyhteitä on
 - o riittävästi sekä laitoksen omille mittalaitteille
 - o vertailumittauksia ja
 - o jaksottaisia mittauksia varten
- Näytteenottoyhteet ovat riittävän kokoisia,
 - o mittalaitetoimittajan vaateet huomioiden
 - o vertailu- ja jaksottaisiin mittauksiin 100 – 125 mm
 - o suorakaiteen muotoiset mahdollisia
 - o näytteenottomenetelmä vaikuttaa
- Yhteiden pituudessa on huomioitava, että kiinnityspulttien asentaminen on helppoa eristeet huomioiden.
- Yhteet on sijoitettu siten, että sondit on mahdollista saada kanavaan. Vapaata tilaa yhteiden edessä tarvitaan sondin mitan ja 0,5 m työskentelyvaran verran
 - o hiukkasmittauksissa käyttävät sondit ovat pituudeltaan joko kanava läpi yltäviä, yleensä maksimissaan 2,5 m käsiteltävissä oleva
 - o kaasumaisten yhdisteiden näytteenottosondit pituudeltaan lyhyempiä, vapaata työskentelytilaa oltava kuitenkin n. 1,5 m.
- Hiukkasmittaus on mahdollista tehdä kahdelta 90° toisiinsa nähden olevalta akselilta.
- Kaasumaisten yhdisteiden kiinteästi asennetun järjestelmän ja vertailumittausjärjestelmää varten yhteiden on hyvä olla lähekkäin
- Yhteet voivat sijaita rinnakkain ja työskentelytasoon nähden eri korkeuksilla kanavassa, mutta ei mielellään päällekkäin pystysuorassa kanavassa.
- Yhteiden asennuksissa huomioidaan materiaalien korroosiomahdollisuus ja sen minimoiminen ja yhteiden kunto tarkistetaan ajoissa ennen mittauksen toteutusta laitoksen toimesta.

D. Mittalaitteiden häiriöttömän toiminnan kannalta tarpeellista on

- siisti, tasalämpöinen sijoituspaikka kohtuullisen lähellä mittaustasoa
 - o kiinteästi asennettaville järjestelmille
 - o vertailumittauksissa jaksottaisten mittauksen kaasuanalysaattoreille,
- sähköä riittävästi saatavissa mittaustasolle ja analysaattoreiden sijoituspaikkaan,
 - o kuorma voi olla huomattava linjojen ja sondien lämmitysten takia
- paine-/instrumentti-ilma saatavissa niin mittaustasolle kuin analysaattoreiden sijoituspaikkaan,
- tarvittaessa läpiviennit näytelinjoille,
- mittaustasolla tai läheisyydessä on vesipiste, josta mahdollista saada vettä jäähdytykseen.

Mittauspaikasta ja sen arvioimisesta on esitetty menettelyt standardissa EN 15259 *Requirements for measurement sections and sites and for the measurement objective, plan and report*. Standardi sisältää em. lisäksi määrittelyn vastuiden jaosta toiminnanharjoittajan ja mittausten toteuttajan välillä sekä periaatteelliset menettelyt mittausten toteutuksen suunnittelulle ja raportoinnille. VTT on toimittanut ohjeistuksen päästömittauspaikalle ja mittausyhteille asetettavista vaatimuksista 2008. (Tutkimusraportti Nro VTT-R-11101-08).

3.2 Mittausmenetelmät ja -järjestelmät

BAT-päätelmissä on esitetty soodakattiloiden päästötarkkailuun jatkuvatoimista typen oksidien ja rikkiyhdisteiden pitoisuuksien mittausta. Hiukkasten mittausta voi olla joko jatkuvatoiminen tai jaksottainen. Mitattavia apusuureita tulosten laskentaa varten ovat happi, kosteus, virtaus, lämpötila ja kanavan paine/paine-ero. Edellä mainituista kaikki on mitattava, jos käytössä on yksikään in-situ mittausmenetelmä. Näytettä ottavien mittausjärjestelmien tulokset yleensä ovat tilavuusosuuspitoisuuksia (ppm tai %), jolloin oleellisia apusuureita ovat happipitoisuus ja kosteus, jos näytekaasu käsitetään analyysitilassa kosteaksi.

Jatkuvatoimiset mittausjärjestelmät jaetaan karkeasti näytettä ottaviin järjestelmiin ja kanavassa mittaaviin 'in-situ' järjestelmiin. Näytettä ottavat järjestelmät ovat Suomessa yleisimmin käytössä soodakattiloiden kaasumaisten yhdisteiden savukaasumittauksissa. Hiukkasten mittausjärjestelmät ovat yleensä 'in-situ' tilassa mittaavia, jos sähkösuotimen lisäksi ei ole savukaasupesuria.

3.2.1 Näytteen käsittely

Näytekaasun käsittely ennen mittausta on tärkeä vaihe ja siinä on otettava huomioon mitattavien yhdisteiden käyttäytyminen. Tavoitteena on, että käsittely ei vaikuta mitattavien yhdisteiden pitoisuuksiin.

Ensimmäinen näytteenkäsittelyn osa on sondi, joka voi olla lämmittämätön tai lämmitetty. Sondissa on syytä olla hiukkasten esierotus, että näytelinjastoon ei joudu hiukkasaainesta, joka voisi tukkia linjan tai reagoida kaasujen kanssa. Sondiin on mahdollista saada suodattimen puhdistusta varten paineilmauhuuhtelu, mikä auttaa ylläpitoa, jos savukaasun hiukkaspitoisuus ovat merkittäviä. Näytelinja tiiveyden tarkistusta varten on sondiin mahdollista liittää testikaasun syöttömahdollisuus.

Laimennussondimenetelmää käytettäessä sondissa toteutetaan näytekaasun laimennus kaasun kosteuden pienentämiseksi niin, että näyte voidaan siirtää analysaattoreille ilman kondensoitumisvaaraa. Ko. näytteenkäsittely on käytössä Yhdysvalloissa ja ollut Suomessakin käytössä ensimmäisissä selluteollisuuden kiinteissä päästömittausjärjestelmien asennuksissa 1990-luvulla. Euroopassa järjestelmä ei ole kovin yleinen ja ko. näytteenkäsittelyä tuskin on toistaiseksi sertifioitu kovinkaan moneen mittausjärjestelmään.

Jos kosteutta ei alenneta sondissa, on näyte siirrettävä riittävän lämpimänä yleensä vähintään 20 °C happokastepisteen yläpuolelle lämmitettynä seuraavaan käsittelyvaiheeseen, kosteuden poistoon tai etälaimennukseen. Perusvaatimukset näytelinjan osalta ovat, että linja on tiivis, materiaali ei reagoi mitattavan yhdisteen kanssa. Asennuksessa on huomioitava, että linjaan ei muodostu kiintoainesta johtuvia tukkeumia tai kylmäsiltojen takia kosteudesta johtuvia pisaroita. Linjojen ylläpito huollot ovat oltava mahdollisia, koska linjat on hyvä puhdistaa säännöllisesti.

Ennen kuivausta tai ns. etälaimennusta voi järjestelmässä olla hienosuodattimia, joiden materiaalit eivät saisi reagoida mitattavien yhdisteiden kanssa ja lämpötilan suodattimilla tulisi pysyä happokastepisteen yläpuolella. Suodattimet ovat säännöllisesti tarkkailtavia ja vaihdettavia osia.

Näytekaasun kuivaukseen suositellaan käytettäväksi menettelyä, jossa mitattava vesiliukoinen yhdiste ei pääse liukenemaan kaasusta erotettavaa kondenssiveteen. Kondenssiveden pH vaikuttaa yhdisteiden liukenevuuteen. Yleensä neutraali ja lievästi emäksinen liuos sitovat rikkidioksidia, hieman rikkivetyä ja typpidioksidia. Näytekaasun nopeaan jäähtytykseen perustuvien kuivainten käytössä on varmistettava kondenssin poiston riittävyys ja lämpötilan pysyminen riittävän alhaalla ($<4\text{ }^{\circ}\text{C}$), että näyte analysaattorille johdettaessa on riittävän kuivaa.

Permeaatiokuivain koostuu ioninvaihtomembraaniputkista, jotka päästävät vesimolekyylit lävitseen. Ko. kuivaustekniikka on käytetty mitattaessa pieniä rikkiyhdisteiden pitoisuuksia, koska kuivaus tapahtuu kaasufaasissa ja veteen liukenevia yhdisteitä (SO_2 , NO_2) ei menetä kondenssiveteen. Permeaatiokuivainta ennen näyte on oltava hyvin suodatettu, että ohuet membraaniputket eivät tukkeudu. Membraaniosa on säännöllisesti vaihdettava ja kohtuullisen arvokas osa, minkä takia kuivain on koettu kalliiksi ylläpitää. Kohteissa, joissa kaasun kosteus on yli 40 til-%, putken kuivauskapasiteetti ei välttämättä ole riittävä. Ammoniakki kaasussa voi vaikuttaa putken toimintaan ja häiritä typenoksidien mittausta.

Laimennus perustuu kriittisten aukkojen avulla näytekaasun sekoittamiseen puhtaaseen kuivaan instrumentti-ilmaan. Laimennuksessa näytettä ei kuivata, vaan kosteuspitoisuus lasketaan tasolle, jolla ei ole kondensoitumisen vaaraa vallitsevissa ympäristölämpötiloissa. Laimennusta käytettäessä päästösuureen mittaustulos on aina kostea ja se on muunnettava kuivaksi mitatun tai epäsuorasti määritetyn kosteuden avulla. Mittausjärjestelmän viritys tapahtuu laimennusjärjestelmän kautta. Laimennusilma ei saa sisältää mitattavia yhdisteitä. Laimennusilman puhdistusjärjestelmä voi olla tarpeen ja sitä on ylläpidettävä. Kriittiset aukot voivat myös tukkeutua, mikäli suodatus ei ole riittävä, kaasussa on kiteytyviä yhdisteitä tai näytekaasu pääsee kondensoitumaan ennen laimennusta. Säännöllinen järjestelmän tarkistus on välttämätön.

Näytteen siirtämiseen järjestelmässä käytetään mekaanisia kaasupumppuja tai ejektoripumppuja. Pumput vaativat säännöllisen huollon ja tiiveystarkistuksen.

Mittaus on periaatteessa mahdollista myös kosteasta ja kuumasta näytteestä ilman laimennusta. Soodakattilan savukaasuille menetelmiä ei ole käytetty johtuen savukaasun suolayhdisteistä, jotka voivat kuivuessaan kivettyä kuumille mittauskammion pinnoille, joiden puhdistus ei välttämättä onnistu kunnossapidon toimin.

3.2.2 Jatkuvatoiniset mittalaitteet ja menetelmät

Jatkuvatoimisissa mittausjärjestelmissä käytettävien analysaattoreiden toimintaperiaatteita on useita jopa samalle päästökomponentille. Uusien mittalaitteiden hankintaa suunniteltaessa on hyvä selvittää, onko mittalaite sertifioitu päästömittauksiin ja minkälaisella näytteenkäsittelyllä. Tämä antaa viitteitä siitä, voiko laite soveltua kohteeseen. Huomioitava on kuitenkin, että testejä ei välttämättä ole toteutettu soodakattila ympäristössä, koska testeissä ensisijaisesti on keskitytty suurten kattilalaitosten ja jätteenpolton tarkkailun vaateiden täyttymisen todentamiseen. Taulukkoon 6 on koottu soodakattilan savukaasuista määritettävien yhdisteiden eri analysaattoreiden mittausperiaatteita. Yleisimmin soodakattiloiden savukaasumittauksissa käytössä olevat on lihavoitu. Taulukossa on esitetty myös standardoitu vertailumenetelmä QAL-2 ja AST mittauksissa, joista osa perustuu samoihin menetelmiin.

*Hajurikkien kokonaispitoisuus (TRS) määritetään rikkidioksidianalysaattorilla termisen hapetuksen jälkeen joko ennen hapetusta SO₂ pestystä näytekaasusta tai ennen hapetusta mittaavan SO₂ analysaattorin ja hapetuksen jälkeen mittaavan analysaattorin pitoisuuksien erotuksena. Termisen hapetuksen takia näyte on laimennettava puhtaalla ilmalla hapettumisen varmistamiseksi. Laimennusilmassa ei saa olla rikkiyhdisteitä.

Rikkidioksidin (SO₂) mittauksessa on yleisimmin käytetty UV-fluoresenssiin perustuneita analysaattoreita, koska menetelmä on ollut riittävän herkkä ja spesifinen pienillä pitoisuusalueilla. Mittaus on toteutettu laimennetusta näytekaasusta joko kosteana tai kuivauksen jälkeen. NDIR menetelmää on käytetty SO₂ mittaukseen, jos TRS yhdisteiden mittauksen näytteenkäsittelyssä on SO₂ voitu poistaa näytekaasusta erillisellä pesurilla.

Typen oksidien (NO_x) mittausjärjestelmissä soodakattiloilla yleisimmät mittausperiaatteet ovat kemiluminesenssi ja NDIR. FTIR menetelmää ei ole Suomessa soodakattiloilla käytössä. Menetelmässä on omat riskinsä, joista on mainittu edellisessä luvussa kuumien ja kosteiden kaasujen käyttäytymisessä mittauskyvetissä.

Kun savukaasun kosteus on savukaasussa varmasti kokonaan kaasumaisessa muodossa, hiukkaset mitataan yleensä kanavaan sijoitetulla mittalaitteella valon sirontaan tai sähkövaraukseen perustuvilla tekniikoilla.

Savukaasupesureiden jälkeen hiukkasten mittalaitetta ei voida asentaa kanavaan vaan tuolloin hiukkasmittaus toteutetaan kanavan ulkopuolella mittakammiossa, josta kaasu palautetaan savukanavaan. Näytekaasu joko kuumennetaan pisarakosteuden kuivattamiseksi ennen mittakammiota tai näytekaasu laimennetaan lämmitetyllä kuivalla ilmalla pisarakosteuden poistamiseksi. Suurille energiatuotannon kattilalaitoksille (LCP) on tällaisia asennuksia toteutettu. Vertailumittauksista kokemuksena on havaittu, että järjestelmällä mitatut pitoisuudet ovat yleensä pienempiä kuin manuaalimenetelmällä sondidepositio huomioon ottaen on saatu. Kuumennettaessa osa kaasun sisältämistä suolamaisista yhdisteistä voi kuivua kertymiksi kammioon johtavaan linjaa tukkien sen tai kuivua mittauskyvetin pinnoille, minkä takia puhdistustarve voi olla tiheä. Laimennukseen perustuvan järjestelmän herkkyyks on oltava todella hyvä pieniä pitoisuuksia mitattaessa. Näytehäviöt ennen mittakammiota ovat myös mahdolliset. Savukaasupesuri jälkeen mittalaitteiden kalibroinnissakin ovat omat vertailumenetelmästä johtuvat haasteensa.

Taulukko 6. Jatkuvatoimisten mittausten sertifioituja analyysi/mittausmenetelmiä sekä kiinteästi asennettujen järjestelmien vertailumenetelmät että jaksottaisten mittausten menetelmät.

Yhdiste	Menetelmä	Vertailumenetelmä (R) / Jaksottainen menetelmä
NOx	kemiluminesenssi, NDIR, FTIR, NDUV, DOAS	EN 14792:2017 Determination of mass concentration of nitrogen oxides – (R) - Chemiluminescence
SO₂	NDUV, NDIR, FTIR, DOAS	EN 14791:2017 Determination of mass concentration of sulphur dioxide – (R) manual CEN/TS 17021:2017 Determination of the mass concentration of sulphur dioxide by instrumental techniques ISO 7935:1992 Determination of the mass concentration of sulfur dioxide – performance characteristics of automated measuring methods
TRS*	Konvertteri+ UV-fluoresenssi/FTIR	CEN/TS 17021:2017 sovelletusti ISO 7935:1992 sovelletusti Pussinäytteistä kaasukromatografisesti
H₂S*	NDUV, sähkökemialliset kennot	ISO 7935:1992 sovelletusti SFS 5293 Ilmansuojelu. Päästöt. Rikkivedyn massakonsentraation määrittäminen jodometrisellä titrausmenetelmällä Pussinäytteistä kaasukromatografisesti
Hiukkaset	valon sammuminen valon sironta tribosähköinen	EN 13284 Determination of low range mass concentration of dust Part 1: Manual gravimetric method. Part 2: Automated measuring system
PM10	-	EN ISO 23210:2009 Determination of PM10/PM2,5 mass concentration in flue gas Part: Measurement at low concentrations by use of impactors
CO	NDIR, FTIR	EN 15058:2017 Determination of carbon monoxide in emissions by means of the NDIR method (R)
O₂	paramagneettinen sähkökemiallinen kenno zirkonium kenno	EN 14789:2017 Determination of volume concentration of oxygen (R) - paramagnetism
H₂O höyry	NDIR GFC, FTIR kuiva O ₂ / kostea O ₂ * lämpötila pesurin jälk.*	EN 14790:2017 Determination of water vapour in the ducts (R) Cox-Antoine's funktio pesurin jälkeen T perustuen
Virtausnopeus	ultraääni, paine-ero (Pitot-putki)	EN ISO 16911 Determination of velocity and volume rate in ducts, Part 1: manual method, Part 2: automated measuring system
CO₂	IR	ISO 12039 Determination of carbon monoxide, carbon dioxide and oxygen – Performance characteristics and calibration of automated measuring systems
VOC	FID, FTIR	EN 12619:2013 Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon – Continuous flame ionization detector method
HCl	IR, FTIR	EN 1911:2010 Determination of mass concentration of gaseous chlorides expressed as HCl (R) EN/TS16429:2013 Sampling and determination of hydrogen chloride content in ducts and stacks with IR technique
HF	FTIR	ISO 15713 Sampling and determination of gaseous fluoride content, manual method
NH₃	FTIR, IR	ISO 17179:2016 Determination of the mass

		concentration of ammonia in flue gas - Performance characteristics of automated measuring systems (VDI 3878 Messen von Ammoniak (und gas- und dampfförmigen Ammoniumverbindungen))
N₂O	NDIR	EN ISO 21258 Determination of the mass concentration of dinitrogen monoxide (N ₂ O) - NDIR (R)
Hg	AAS, DOAS näytteenotto ja analyysi laboratoriossa	EN 13211:2001 Manual method of determination for the concentration of total mercury
Metallit*	näytteenotto ja analyysi laboratoriossa	EN 14385:2004 Determination of the total emission of As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti and V
PCDD/F*	näytteenotto ja analyysi laboratoriossa	EN 1948:2006 Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs Part 1: Sampling of PCDDs/PCDFs; Part 2 Extraction and clean-up of PCDDs/PCDFs; Part 3 Identification and quantification of PCDDs/PCDFs; Part 4 Sampling and analysis of dioxin-like PCBs
PAH*	näytteenotto ja analyysi laboratoriossa	ISO 11338-1: Sampling by the dilution method, the heated filter/condenser/adsorber method, or the cooled probe/adsorber method EN 1948-1 sovelletaan näytteenottoon

* ei QAL-1 sertifioituja menetelmiä

3.2.3

Jaksottaiset mittaukset

Jaksottaisia mittauksia toteuttavat usein kolmannet osapuolet ts. päästömittauksia toteuttavat yritykset. Jaksottaisin mittauksin toteutetaan kiinteästi asennettujen mittausjärjestelmien laadunvarmennusmittauksia (QAL-2 ja AST) sekä määritetään päästösuureita, joista toiminnanharjoittaja raportoi viranomaiselle Euroopan päästö- ja siirtorekisteriin (E-PRTR) välitettäväksi. Osa tarkkailun piiriin kuuluvista mittauksista voidaan toteuttaa myös jaksottaisesti, jos päästön vaikutus ympäristöön on vähäinen tai sen jatkuva mittaaminen on kohtuuttoman kallista sen vaikutuksiin nähden.

Soodakattiloiden savukaasuista yleisimmin määritetään ulkopuolisen mittaajan toimesta jaksottaisin mittauksin: rikkidioksidin (SO₂), hajurikkiyhdisteiden (TRS), typen oksidien (NO_x), hiilimonoksidin (CO), hiukkasten, hapen (O₂), hiilidioksidin (CO₂) ja kosteuden pitoisuutta. E-PRTR seurantaan liittyviä mahdollisesti raportoitavia muita yhdisteitä ovat mm. PM₁₀, N₂O, NMVOC, PCDD/F I-TEQ, PAH, metallit (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn), HCl, HF.

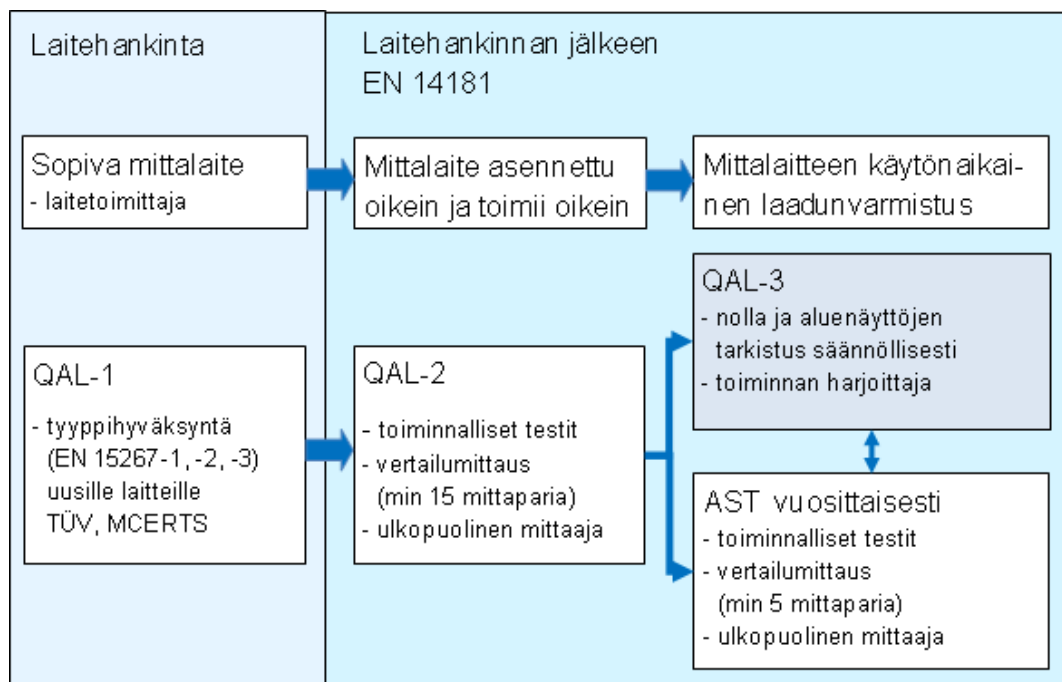
Taulukkoon 6 on koottu eri yhdisteille käytettävissä olevia menetelmiä ja tällä hetkellä käytettävissä olevia standardeja tai teknisiä spesifikaatioita. Kaikille yhdisteille ei ole olemassa vielä CEN-, ISO- standardia tai edes spesifikaatiota.

Haisevien/pelkistyneiden rikkiyhdisteiden (TRS) mittaamiseen savukaasuista ei toiseksi ole olemassa standardoitua mittausmenetelmää. Edellä esitettyä rikkidioksidin instrumentaalimenetelmän sovellukseen perustuvaa jatkuvatoimista menetelmää, on Suomessa käytetty jaksottaisissa mittauksissa 1990-luvulta lähtien. Menetelmän laatua on testattu metsäteollisuuden tutkimuskeskuksissa ja valtakunnallisissa vertailumittauksissa em. vuosikymmenenä. Mikäli rikkivety on määrällisesti merkittävin haisevista yhdisteistä, menetelmä on riittävän tehokas. Raskaampien hajurikkiyhdisteiden osuuden kasvaessa terminen hapettuminen voi olla epätäydellisempää ja saadut tulokset jäävät todellista pienemmiksi. Hetkelliseen näytteenottoon perustuva menetelmä haisevien rikkiyhdisteiden määrittämiseksi on kaasukromatografinen määrittäminen liekkifotometrillä detektorilla käyttäen, joka perustuu Yhdysvaltojen EPA 16 menetelmään. Menetelmällä on mahdollista määrittää haisevat yhdisteet yhdisteittäin.

3.3 Laadunvarmennus

Kiinteästi asennettujen mittausjärjestelmien laadun varmennuksesta on laadittu on standardinsa EN 14181 ”Quality Assurance of Automated Measuring Systems”, jossa esitetään, miten:

- vertailumittauksin osoitetaan laitoksen päästömittalaitteiden toimivan direktiivin/asetuksen esittämien vaatimusten mukaisesti ja
- mittausten laatu varmistetaan myös vertailumittausten välillä.



Kuva 3. Laadun varmennus laitehankinnasta, käyttöönotossa ja käytönaikana

Kiinteästi asennettujen mittausjärjestelmien laadun varmennus jaetaan neljään vaiheeseen:

- QAL-1: mittalaitteiden sertifiointimenettely, jossa todetaan täyttääkö mittausjärjestelmä sille asetetut vaatimukset mittausepävarmuuksien osalta
- QAL-2: kiinteästi asennettujen mittausjärjestelmien (AMS) asennuksen toimivuuden tarkistus, kalibrointi ja validointi vertailumenetelmien (SRM) avulla
- QAL-3: käytönaikainen laadunvarmistus;

- AST: vuosittainen valvonta ja vertailu AMS toiminnan ja kalibrointisuorien pätevyyden toteamiseksi.

Uutta mittalaitteiston hankintaa suunniteltaessa on laitetoimittajalle hyvä esittää realistiset toimintaolosuhteet mittauskohteessa, että toimittaja pystyy valitsemaan kohteessa toimivan mittalaitteen valikoimastaan. Uusilta mittalaitteilta edellytetään tyyppihyväksyntää. Ennen IE-direktiivin voimaan tuloa käyttöön otetuille mittalaitteille ko. menettelyitä ei ole tehty, mutta laitteita voi edelleen käyttää, mikäli ne läpäisevät standardin EN 14181 mukaiset laadunvarmennuksen testit (QAL-2 ja AST).

Tyyppihyväksyntöjä on toteutettu lähinnä suurten kattilalaitosten ja jätteenpolton tarkkailuun liittyville mittausjärjestelmille, joille on olemassa standardoitu menetelmä. Hajurikkiyhdisteiden (TRS) mittaukselle ei ole ollut standardoitua menetelmää, minkä takia ko. järjestelmille ei tyyppihyväksyntä järjestelmiä ole ollut toistaiseksi saatavilla.

Kiinteästi asennettujen mittausjärjestelmien (AMS) osalta vastuut ja roolit laadunvarmennuksessa on esitetty mm. standardissa SFS-EN 14181 ja sen tulkintaa koskevassa VTT:n selonteossa:

Mittalaittevalmistaja/ -toimittaja	- Mittalaitteen asianmukainen asennus mittauspaikalle - Yhteistyö toiminnanharjoittajan kanssa ennen vertailumittauksia ja niiden aikana tarvittaessa - Toiminnallisten testien toteutus osittain tai kokonaan - QAL-1 dokumenttien toimittaminen mittalaitteen tilaajalle
Päästömittausten toteuttaja yritys	- Akkreditoidut mittausmenetelmät vertailumittauksissa - QAL-2 ja AST vertailumittausten tekeminen - Toiminnalliset testit joko toteutus tai toisen tahon tekemien testien raporttien auditointi
Toiminnanharjoittaja	- QAL-2, QAL-3, AST raporttien toimittaminen viranomaiselle ja tarvittaessa vertailumittausten toteuttajalle - Kalibrointisuorien käyttäminen tulosten käsittelyssä - Käytössä olevista kalibrointisuorista ilmoittaminen vertailuja tekeväälle, oikeiden kalibrointifunktioiden pätevyyden tarkistamiseksi AST vertailuissa - Toiminnallisten testien tekemisen varmistus ennen QAL-2 ja AST tarkastelua - QAL-3 tarkastelun toteuttaminen
Viranomainen	- Toiminnanharjoittajan esittämän päästöjen seurannan, raportointiohjelman hyväksyminen, ohjelmatoimien toteuttamisen valvonta laitoksella, raporttien tarkastus ja mahdollisiin toimenpiteisiin ryhtyminen

3.3.1 Vertailumittaukset

Ulkopuolisen mittausryhmän toteuttamat vertailumittaukset QAL-2 ja AST poikkeavat hieman laajuudeltaan ja tarkoitukseltaan. Alla on esitetty kootusti vertailumittausten sisältöä. Standardin uudistuksen jälkeen toiminnalliset testit ovat yhtäläiset.

Erot / tehtävät	QAL-2	AST
Toteutusryhmä	5 v välein ellei AST osoita tarvetta tai pätevä alue ylity	Edellisten välivuosina
Mittausten tarkoitus	asennuksen tarkistus, testaus, kalibrointisuoran määrittäminen	testaus, kalibrointisuoran pätevyyden tarkistus
Mittausten kesto	vähintään 3 pv	vähintään 1 pv
Päästösuureiden vertailuparien määrä	vähintään 15	vähintään 5
Apusuureiden tulosten vertailu	x	x

Raportointi	x	x
Mittausjärjestelmän auditointi	visuaalisesti	visuaalisesti
Toiminnallisten testien raporttien auditointi	x	x
Toiminnalliset testit ennen mittauksia:	Testaus/audit	
- In-situ laitteiden puhtaus ja suuntaus	x	
- Näytteenkäsittely ekstrakt. järjestelmillä.	x	
- Dokumenttien audit	x	
- Huollettavuus	x	
- Tiiveystestit ekstraktiivisillä järjestelmillä	x	
- Lineaarisuus	x	
- Häiriövaikutukset	x	
- Vasteaika	x	
- Nolla- ja span audit ylläpidon dokumenteista	x	
- Nolla ja span tarkistus ennen mittauksia	x	
- Raportointi	x	

Toiminnalliset testit voi toteuttaa mittausten toteuttaja, mikäli tällä on pätevyys ja kalusto testien tekemiseen. In-situ järjestelmät vaativat usein erityislaitteistoja, minkä takia laitetoimittaja voi toteuttaa toiminnalliset testit. Myös näytettä ottaville järjestelmille laitetoimittaja voi toteuttaa testit esim. vuosihuoltojen yhteydessä.

Kiinteästi asennetun mittausjärjestelmän ja vertailumenetelmän tulokset vertaillaan kiinteästi asennetun mittausjärjestelmän tulosten tilassa, missä tilassa myös kalibrointisuorat esitetään. Kalibrointisuora lasketaan lineaarisena sovitteena joko vakion kanssa tai ilman riippuen mittausparijoukon pitoisuuksien vaihteluvälistä suhteesta raja-arvopitoisuuteen. Mittaparien keskinäinen vastaavuus testataan normitetussa referenssitiilassa, mihin tilaan tulokset lasketaan apusuureiden tulosten mukaan. Tarvittaessa voidaan käyttää laitoksen kosteusmäärityksen tuloksia.

Tarkkailun luotettavuuden varmistamiseksi mittaukset, näytteenotto ja analysointi on velvoitettu luvissa tehtäväksi standardien mukaisin menetelmin. Siltä osin, kun haitta-aineille ei ole standardoituja analyysimenetelmiä voidaan käyttää muita yleisessä käytössä olevia menetelmiä. Kiinteästi asennettujen mittausjärjestelmien (AMS) laadunvarmennukseen liittyvät vertailumenetelmät (SRM) tulee olla EU standardien mukaiset ja akkreditoidut.

Akkreditointi eli pätevyyden toteaminen, on kansainvälisiin kriteereihin perustuva menettelytapa, jonka avulla toimijan pätevyys ja sen antamien todistusten uskottavuus voidaan luotettavasti todeta. Akkreditointipäätöstä edeltävässä arviointiprosessissa osoitetaan, että toimija täyttää akkreditointivaatimuksena olevassa standardissa ISO/IEC 17025 kuvatut vaatimukset esitetyllä pätevyysalueella. Tulosten oikeellisuus ja vertailukelpoisuus on voitava osoittaa. Akkreditointitoiminnassa noudatetaan maailmanlaajuisesti yhtenäisiä toimintatapoja ja vaatimuksia. Suomessa akkreditointeja myöntää FINAS-akkreditointipalvelu. Heidän nettisivuiltaan löytää mm. päästömittauksia toteuttavien tahojen akkreditoinnin pätevyysalueet eli mille määritysmenetelmille yrityksellä on todettu pätevyys.

3.3.2 Mittausjärjestelmän ylläpito

Mittaustulosten laadukkuuteen eivät riitä kerran vuodessa tehtävät vertailumittaukset tai toiminnalliset testit. Järjestelmät vaativat säännöllistä ylläpitoa ja tarkistustoimenpiteitä. Ylläpitotoimien taajuus riippuu prosessista ja järjestelmästä. Huolto- ja ylläpitovapaata järjestelmää ei ole olemassa. Laitetoimittajan tulee esittää laitteiden ylläpitotoimien taajuus, kriteerit säätöjen toteutukselle ja opastaa niitä suorittaville toimenpiteet. Mittalaitteiden säädöistä tulee pitää kirjaa, myös huollot tulee dokumentoida. Nämä edellä mainitut dokumentit auditoidaan vertailumittausten ja/tai toiminnallisten testien yhteydessä, kun arvioidaan käytönaikaista mittausjärjestelmien toimintaa.

Mittausjärjestelmän toimintavarmuuteen vaikuttaa myös laitetoimittajan kyky tukea toiminnanharjoittajaa laitteiden ylläpidossa. Jos jatkuvatoimisten mittausten tuloksista joudutaan hylkäämään mittaukset vuoden aikana yli kymmenenä päivänä, on ryhdyttävä toimiin mittausjärjestelmän luotettavuuden parantamiseksi. Tämän takia huollon ja varaosien saanti pikaisesti on yksi merkittävä tekijä mittalaitteiden valinnoissa. Eräillä laitetoimittajilla on uusiin mittausjärjestelmätoimituksiin liitettävissä (SMART optio) on-line yhteydet laitetoimittajan huoltoon, jolloin huolto voi selvittää järjestelmä vian etäyhteydellä ja hankkia/ottaa mukaansa tarvittavat varaosat huoltoa toteuttamaan lähtiessään.

3.3.3 Vertailumittauksista käytännössä

Kun mittausjärjestelmälle määritetään kalibrointisuoraa, tavoitteena olisi määrittää suora, joka pätee mahdollisimman laajalla alueella. Kalibrointisuora pätevyysalue määrittyy vertailumittauksen aikana määritetyn suurimman pitoisuuden mukaan siihen lisäten 10 % tai 20 % raja-arvosta, jos jälkimmäinen arvo on suurempi kuin maksimiin lisätty 10 %. Toivottavaa on, että mittaparit edustaisivat eri pitoisuustasoja. Soodakattilalla tämän toteuttaminen vaatii arviointia olemassa olevien mittaustietojen perusteella, saadaanko ja onko yleensä tarpeen toteuttaa prosessin tai lipeän kuiva-aineen säätöjä vertailua varten. Vertailut tulisi toteuttaa kuitenkin tilassa, jossa ympäristölle ei aiheudu haittaa tai häiriötä.

Nykyaikaisella parasta tekniikkaa vastaavilla soodakattiloilla tavallista on:

- Typen oksidien osalta pitoisuuksien vaihtelu on usein hyvin vähäistä tasaisissa prosessiolosuhteissa. Suora joudutaan laatimaan usein yhteen tasoon sijoittuvan pistejoukon läpi, olettaen että suora ei sisällä vakiota.
- Rikkidioksidin ja hajurikkiyhdisteiden (TRS) pitoisuudet ovat hyvin alhaiset alle vertailumenetelmien määritysrajojen. Mittausalueet jäävät hyvin kapeiksi tai niitä ei voida määrittää ollenkaan.
- Hajurikkiyhdisteiden raja-arvot ovat matalat, jopa alle käytettävissä olevien menetelmien määritysrajojen, jos rikkidioksidipitoisuudet määräävät mittausalueen laajuuden. TRS mittaamiselle ei ole olemassa standardoitua menetelmää. Kansallisessa ohjeistuksessa on esitetty, että TRS mittaukselle ei tehdä QAL-2 menettelyä, vaan laitteistolle tehdään sen sijaan säännölliset kalibrointien tarkastukset (nolla/span) vähintään kerran kuussa.
- Mittausjärjestelmien huollot ja testaukset tehdään kerran vuodessa. Uuden standardiversion mukaan toiminnalliset testit tulisi olla tehtynä korkeintaan kuukausi ennen vertailumittauksia. Käytäntö vaatii aikataulujen tarkastelua ja yhteensovittamista laajemmalla yhteistyöllä.
- Mittausjärjestelmille toteutetaan määräaikaistarkastukset sovitun aikataulun mukaan. Ennen vertailumittausten aloittamista laitoksen kiinteästi asennettujen

mittausjärjestelmien sekä apusuureiden mittalaitteiden säädöt tulisi tarkistaa aikataulusta huolimatta.

- Hiukkasmittalaitteet kalibroidaan manuaalisen gravimetrisen menetelmän avulla. Manuaaliseen menetelmään kuuluu isokineettinen näytteenotto kattavasti mittaustasosta useasta pisteestä. Soodakattilalla harvoin päästään mittaustason kattavaan näytteenottoon kanavan laajan pinta-alan sekä työtilojen rajoitteiden takia.
- Jos hiukkaspitoisuudet ovat pieniä, mutta kuitenkin lähellä 30 % raja-arvosta, luotettavan vertailunäytteen saamiseksi näytteenoton kestoa joudutaan pidentämään, jolloin standardin velvoittamien 15 näytteen ottamiseen menee yli kolme työpäivää ja kustannukset nousevat.
- Jos hiukkaspitoisuudet ovat alle 30 % raja-arvosta, voidaan kalibrointimittauksissa näytteenottoaikaa pidentää ja näyteparien vähentää. AST vertailua tehtäessä näytemäärää voidaan laskea myös.
- Mikäli päästötasoa keinotekoisesti nostetaan kalibrointia varten suodattimien tehoa alentamalla, häiriötilanteiden järjestäminen on syytä sopia yhteisymmärryksessä valvovan viranomaisen kanssa. Luotettavan kalibrointisuoran määrittämiseksi mittauksia tulisi voida toteuttaa ainakin kolmella eri pitoisuustasolla.
- Hiukkasmateriaalin kokojakaumasta ja/tai väristä johtuen kalibrointisuorien kulmakertoimet ovat alle 0,5, mikä usein herättänyt hämmennystä. Soodakattilan hiukkaset ovat väritään vaaleita ja kooltaan hyvin hienojakoista. Koska valon sirontaan perustuvien mittalaitteiden tehdaskalibrointi on tehty toisenlaisella standardimateriaalilla, kalibrointifunktion kulmakerroin on usein huomattavasti alle yhden (1).
- Mikäli savukaasussa on mitattavia määriä hiukkasia, näytteitä on otettava enemmän kuin vertailuissa riittäväksi esitetty minimimäärä mahdollisten outlierien takia. Jos hetkelliset pitoisuudet ylittävät laitoksen mittausjärjestelmän mittausalueen, on ko. jakson tulos usein poikkeava vertailunäytteen tuloksesta.
- Koska hiukkasmittaus toteutetaan kanavan lämpötilassa, paineessa ja kosteudessa, tulisi ko. parametreille olla mittaus/määritys mittaustasossa.
- Savukaasupesurin jälkeen toistaiseksi ei ole kokemuksia vertailuista kiinteästi asennettuun mittausjärjestelmään. Huomioitavaa on, että pesurin jälkeen mittauksissa vertailumenetelmän määritysraja ja epävarmuus ovat suuremmat. Jaksottaisissa mittauksissa on havaittu haasteelliseksi näytteenottosondiin kertyvä kiintoaine, sen käsittely ja vaihteleva osuus kokonaishiukkaspäästöstä. Myös kiintoaineen koostumus tai määrä savukaasupesurin jälkeen voi poiketa kiintoaineesta ennen pesuria. Tähän voi vaikuttaa mm. pesurin vesikierto, veden alkuperä, pisaraerotuksen kunto.

Edellä esitetyt havainnot ovat myös haasteita lähitulevaisuuden mittauksilla. Markkinoille ei juuri ole toistaiseksi tullut merkittäviä uusiin tekniikoihin perustuvia mittalaitteita, jotka pystyisivät herkemmin tai tarkemmin määrittämään pieniä pitoisuuksia savukaasun merkittävästi suuremmassa pitoisuustasossa esiintyvien tavanomaisten yhdisteiden (H_2O , CO_2) joukosta saatuun hyötyyn nähden kustannustehokkaasti. Mitä pienempiä pitoisuuksia määritetään sitä herkempää, monimutkaisempaa ja kalliimpaa tekniikkaa joudutaan yleensä käyttämään.

3.4 Mittausepävarmuus

Mittaaminen on parhaimman arvion määrittämistä. Absoluuttista arvoa ei muuttuvassa tilanteessa voida määrittää, mikä on otettava huomioon esimerkiksi mittaustuloksia verratessa raja-arvoihin. Tämän takia päästömittausten tuloksiin liittyvä mittausepävarmuus ja sen oikeellisuus ovat päästöraja-arvon noudattamisen ja noudattamisen valvonnan näkökulmasta tärkeää.

Kaasumaisten yhdisteiden jatkuvatoimisissa mittauksissa epävarmuuslähteitä ovat mm:

- näytteenotossa sondi sekä linja, niiden materiaali, pituus, tiiveys,
- näytteenkäsittelyssä tekniikka voi vaikuttaa häviöihin, reaktioihin, vääriin tuloksiin
- näytekäasun suodatus häviöihin
- analysaattorin toiminta: epälineaarisuus, häiritsevät komponentit, ympäristöolosuhteiden vaikutus (lämpötila-, paine-, jännitevaihtelu), virityssäätöjen ryömintä, toistettavuus
- viritykseen käytettävien kalibrointikaasujen pitoisuus ja sen epävarmuus.

Näytteen keräykseen perustuvissa mittauksissa kuten hiukkasten näytteenotossa tai absorptioon perustuvissa näytteenotoissa epävarmuuslähteitä ovat:

- kaasumittarin tarkkuus, kalibrointi ja sen epävarmuus
- lämpötilan ja paineen vaikutus mitattuun kaasumäärään
- näytteenottojärjestelmän tiiveys
- mitattavien yhdisteiden häviöt näytteenottojärjestelmään
- absorptioluostien ja suodatinten erotustehokkuus
- analyysin havainto- ja määritysrajat

Standardoiduille menetelmille on nykystandardeissa esitetty menettelyn epävarmuuden määrittämiseksi. Mittausepävarmuus sisältää yleensä vain mittausjärjestelmälle lasketun epävarmuuden, eikä huomioi mittaustason tai tekijän vaikutusta tuloksen edustavuuteen, koska näiden osuutta kokonaisuuteen on vaikea pisteyttää yksiselitteisesti.

VTT on laatinut EN-standardeihin perustuvat Excel-laskentapohjat päästömittaustalaboratorioille epävarmuuksien laskemiseksi 2017 – 2018 MECE-projektissa, jota rahoittivat mm. Ympäristöministeriö, VTT, osa päästömittauksia harjoittavista toimijoista sekä toiminnanharjoittajista. Tavoitteena on ollut yhtenäinen ja läpinäkyvä laskentatapa kaikille toimijoille sekä työkalu valvovalle viranomaiselle helpottaa ja tehostaa valvonnan toteuttamista. Projektin tulosaaineisto on julkinen ja pyydetävissä käyttöön VTT:ltä.

Laskentapohjien käyttö edellyttää laskennassa käytettävien epävarmuustekijöiden arvojen selvittämistä joko testipenkissä tai tyyppihyväksyntä dokumenteista. Kiinteästi asennettaville uusille mittausjärjestelmille mittausepävarmuus esitetään QAL-1 dokumentissa.

4 MITTAUSTULOSTEN KÄSITTELY JA RAPORTOINTI

Sellutehtaan käytön aikaista tilaa ja toimintaa valvotaan automaatio- ja informaatiojärjestelmän avulla. Kiinteästi asennettujen mittausjärjestelmien tulokset sekä mittalaitteiden ja prosessin toimintatilan syötteet kerätään automaatiojärjestelmään ja tietokantaan. Päästölaskenta ja raportointi toteutetaan informaatiojärjestelmässä usein erillisellä sovelluksella, jossa huomioidaan laitoskohtaiset raportointivaateet, lupaehdot.

4.1 Tiedon keräyksen ja käsittelyn standardointi

Tietojen keräämisestä ja käsittelystä on Euroopan unionin standardointi elimessä ollut tekeillä yleiset standardit tietojen keräilyn ja käsittelyn laadun yhtenäistämiseksi. Standardiehdotukset ovat kommentointikierroksella. Standardiehdotuksessa on esitetty, että datan keräys- ja käsittelyjärjestelmän tulisi pystyä tuottamaan kaikista mittauskomponenteista päivä-, viikko, kuukausi ja vuositasolla. Kaikkien raporttien tulisi sisältää laitos ja päästökohteen tunnisteet, raportointi jakson, päästöyhdisteet ja päästöraja. Negatiiviset päästöarvot tulisi esittää nolla-arvoina. Liitteessä 1 on esitetty standardiehdotuksessa listatut aiheet, joita eri aikataason raporteissa tulisi olla.

4.2 Mittaustulosten käsittely ja muunnokset

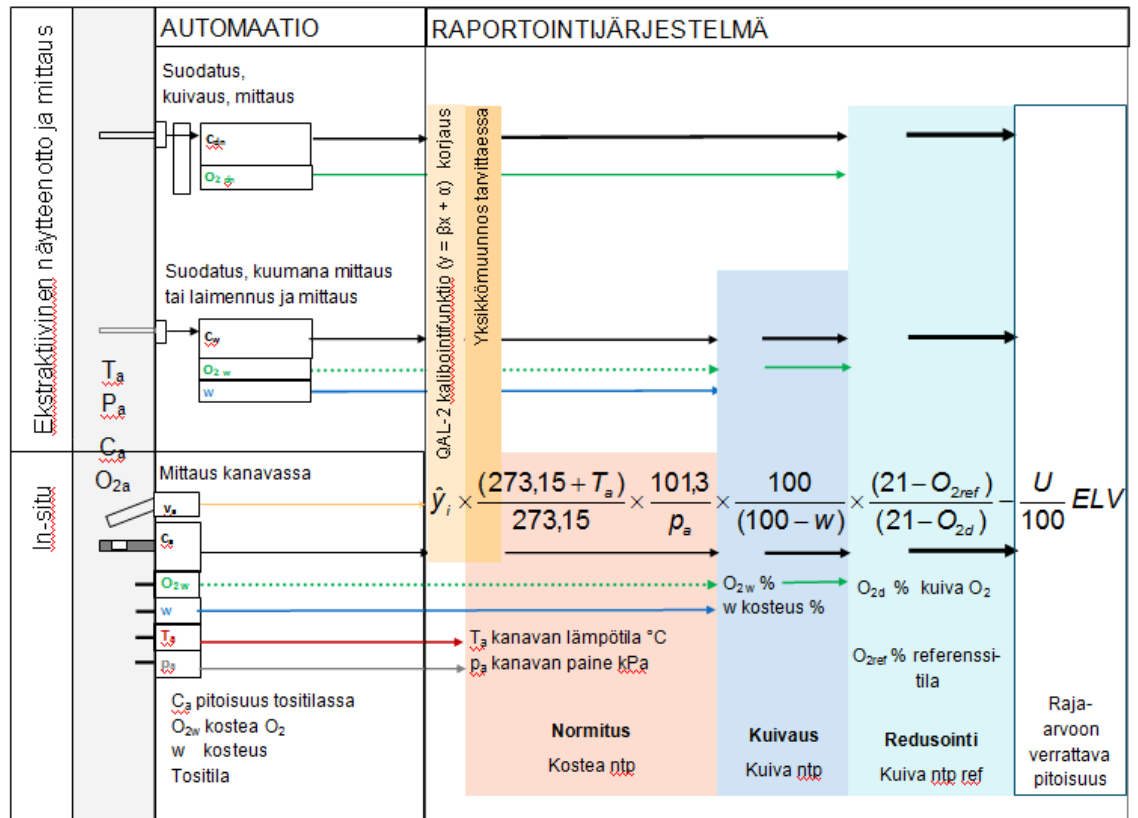
Uusissa ympäristölupapäätöksissä soodakattilan kiinteästi asennettujen mittausjärjestelmien tuloksille on esitetty samanlaista käsittelyä, kuin suurten polttolaitosten mittausjärjestelmien tuloksille. Raja-arvoon verrattavasta keskiarvo saadaan vähentämällä mitatusta arvosta raja-arvopitoisuudesta laskettu mittaustuloksen 95 prosentin luotettavuutta kuvaava osuus. Raja-arvoon verrattava pitoisuuskeskiarvo määritetään prosessin normaalin käynnin ajalta, mukaan ei lueta siis alas- ja ylösajojaksoja.

Periaatetasolla tiivistetysti datan mittausravojen käsittelyssä raja-arvoon verrattaviksi luvuiksi on seuraavat vaiheet, jossa mittausravojen ohelle kulkee mukana prosessin tila ja datan ehtojen toteutumisen tarkastelu sekä aika:

1. Arvioidaan mittalaitteen raakatuloksen järkevyyt eli onko mittalaitte mittaustilassa ja onko tulos mittausalueella. Jos näin on, voidaan laskea raaka-arvolle keskiarvo (min tai 10 min), joka kirjautuu validina arvona tietokantaan.
2. Keskiarvotettu raaka-arvo tai lyhimpään raportoitavaan ajanjaksoon keskiarvotettu raaka-arvo korjataan kalibrintifunktiolla (QAL-2) yleensä mittalaitteen yksikössä ja tilassa. Tämän jälkeen toteutetaan mahdolliset muunnokset tilavuusosuuspitoisuudesta (ppm) massakonsentraatioiksi (mg/m^3). Tuntikeskiarvon laskemiseksi vähintään 2/3 lyhyen ajanjakson keskiarvoista tunnin ajalta on oltava päteviä. Sama 2/3-sääntö pätee mm. vuorokausikeskiarvojen laskennassa.
3. Kalibrintisuoralla korjatut keskiarvot lasketaan standardiolosuhteisiin (normitilaan) tarvittavia apusuureita käyttäen. Apusuureilla on myös pätevyys-/tila-arvio. On mahdollista, että epäpätevien apusuureiden sijalla käytetään korvausarvoa, joka edustaa mahdollisimman hyvin normaalia tilaa.
4. Standarditilaan lasketusta keskiarvosta vähennetään tämän jälkeen kokonais-epävarmuus. Tästä saatu tulos on raja-arvoon verrattava keskiarvopitoisuus.

Ominaispäästöraja-arvoon verrattavien ominaispäästöjen laskennassa käytetään päästömittausten arvoja ja todellisia toteutuneita tuotantomääriä. Massapäästöä laskettaessa huomioidaan yleensä sekä ylös- että alasajojaksot sekä muut häiriötilanteet.

5. Massapäästön laskennassa käytetään samassa olotilassa olevia kalibroituja pitoisuuskeskiarvoja ja virtausmittauksen arvoja. Esim. tositilan korjattu pitoisuus voidaan kertoa tositilan virtauksella. Jos pitoisuusmittauksen arvo on kuiva standarditilassa, on virtausmittauksen arvo laskettava ensin samaan tilaan ennen päästön laskentaa.



Kuva 4. Tiivistetysti eri toimintaperiaatteeseen perustuvien mittausjärjestelmien pitoisuustulosten muuntaminen raja-arvoon verrattavaksi pitoisuudeksi tarvittavine apusuureineen ja laskentavaiheineen.

Mittausjärjestelmän toimintaperiaatteesta riippuu kuinka paljon apumuuttujia on mitattava ja huomioitava tulosten laskennassa. Kuvaan x on koottu niin kanavassa tositilassa mittaavan järjestelmän tulosten muunnokseen tarvittavat vaiheet kuin kanavasta näytettä ottavien erilaisten näytteen käsittelyiden jälkeen tarvittavat laskentavaiheet. Tositilan mittaustuloksia tuottavan järjestelmän tulosten laskemiseksi vertailtavaan tilaan, on savukaasusta mitattava kosteus, lämpötila, paine, happi.

Mittaustulosten korjaus kalibrointifunktiolla

Vertailumittauksissa kalibrointifunktio määritetään mittalaitteen raakatuloksen olotilaan. Funktio voi olla muotoa:

$$y = \beta x + \alpha \quad \text{tai} \quad y = \beta x$$

y = korjattu mittaustulos

x = kiinteästi asennetun mittausjärjestelmän mittaustulos

β = kulmakerroin

α = vakio

Yksikkömuunnokset

Jos mittalaite mittaa ja se kalibroidaan tilavuusosuuspitoisuuden (ppm) mukaan kerrotaan korjattu tilavuusosuuspitoisuus yhdisteen tiheydellä. Soodakattilalta mitattavien yhdisteiden muunnoskerroin on:

NO _x	2,053
SO ₂	2,926

TRS S:nä	1,463
CO	1,25

Standarditilaan laskenta

Standarditila tai normaalitila (NTP) päästöjä koskien on 101,3 kPa ja 273,15 K (0 °C). Tositilassa mitatut **pitoisuustulokset** muunnetaan normaalitilaan seuraavasti:

$$C_n = C_a \times \frac{(273,15 + T_a)}{273,15} \times \frac{101,3}{p_a}$$

Kostean pitoisuuden muunnos kuivaksi

Raja-arvot on ilmoitettu kuivan kaasun pitoisuuksina. Siksi kosteat pitoisuudet on muunnettava kuivaksi mitatuin tai muutoin määritetyn kosteuden avulla.

$$C_{dn} = C_{wn} \times \frac{100}{(100 - w)}$$

Referenssi happipitoisuuteen laskeminen

Soodakattilan pitoisuuspäästörajoille on referenssi happipitoisuudeksi sulfaattisellutehtaalla BAT-päätelmissä esitetty 6 % ja sulfiittisellutehtaan soodakattiloilla 5 %. Referenssihappipitoisuuteen laskeminen tapahtuu mitattua kuivaa happipitoisuutta käyttäen:

$$C_{ref} = C_{dn} \times \frac{(21 - O_{2ref})}{(21 - O_{2d})}$$

Raja-arvoon verrattava pitoisuus

Mitatusta, korjatusta, normitetusta, kuivasta, referenssitilan keskiarvopitoisuudesta voidaan vähentää yhdisteelle sallittu prosenttiosuus laskettuna raja-arvosta. Typen oksideilla ja rikkidioksidilla sallittu prosenttiosuus on 20 %, hiukkasilla 30 %. Etelä-Suomen aluehallintoviraston myöntämissä luvissa TRS:lle vastaava prosenttiosuudeksi on ilmoitettu 30 % ellei pätevästi voida esittää muuta arvoa.

$$C_{refv} = C_{ref} - \frac{U}{100} \times ELV$$

Virtausmittauksen muunnos tositilasta normitetuksi kuivaksi tarvittaessa toteutetaan:

$$f_n = f_a \times \frac{273,15}{(273,15 + T_a)} \times \frac{p_a}{101,3} \times \frac{(100 - w)}{100}$$

Massapäästö lasketaan kalibroidun samassa tilassa olevan pitoisuuskeskiarvon ja tilavuusvirran keskiarvon huomioiden keskiarvotusaika

$$e_t = \bar{C}_a \times \bar{f}_a \times t = \bar{C}_{wn} \times \bar{f}_{wn} \times t = \bar{C}_{dn} \times \bar{f}_{dn} \times t$$

C_n	standarditilan pitoisuus
C_a	pitoisuus kanavan tilassa
T_a	kanavan lämpötila
p_a	kanavan paine
f_n	standarditilan virtaus
f_a	virtaus kanavan tilassa

C_{ref}	kuiva referenssitilan pitoisuus
O_{2ref}	referenssi happipitoisuus
O_{2d}	mitattu kuiva happipitoisuus
C_{refv}	raja-arvoon verrattava pitoisuus
U	95 % luotettavuutta kuvaava osuus
ELV	pitoisuusraja-arvo

C_{dn}	kuiva standarditilan pitoisuus	e_t	keskiarvotusajan massa päästö
C_{wn}	koste standarditilan pitoisuus	t	keskiarvotus jakso
w	kosteus		

4.3 Raportointi

Informaatiojärjestelmään kytketty päästölaskennan raportointi tuottaa usean aikataason sekä tarpeen mukaisia raportteja päästöyhdisteistä. Liitteessä 1 on esitetty datan keräystä ja käsittelyä ohjeistavasta standardiehdotuksessa listatut eri aikatasojen raportteihin sisällytettävät tiedot.

Jaksottaisten mittausten raportoinnista on esitetty vaateet mittausten menetelmien standardeissa. Raporttien tulee sisältää mm. tiedot mittauskohteesta ja -olosuhteista, prosessin tila mittausajankohtana, mittausmenetelmät, tulokset, mittausepävarmuudet ja tulosten vertailu raja-arvoihin.

Toiminnanharjoittajan on kuukausittain toimitettava valvontaviranomaiselle ja vaikutusalueen ympäristöviranomaiselle raportti päästöistä ja poikkeustilanteista. Toiminnanharjoittajan on myös YSL 77§ 2 momentin mukaisesti toimitettava ympäristöluvassa tarkemmin määrätyllä tavalla valvontaviranomaiselle vähintään kerran vuodessa yhteenveto päästöjen tarkkailun tuloksista samalta ajanjaksolta ja samojen vertailuolosuhteiden mukaisina kuin päästötasoissa. Raportin tulee sisältää mm.

- tuotanto- ja käyntitiedot
- energiankäyttö
- polttoaineiden laatu- ja kulutustiedot prosessiyksikkökohtaisesti
- päästöt ilmaan ominaispäästöinä, kokonaispäästöinä ja pitoisuuksina lupamääräyksien mukaisilla ajanjaksoilla ja vertailuolosuhteilla
- ilma- ja vesipäästöjen vertailu lupamääräyksiin ja toimiala BAT-päätelmien ominaispäästöjen ja päästöpitoisuuksien vaihteluväleihin
- tiedot kertaluoteisista mittauksista ja selvityksistä sekä niiden raportit
- laskennalliset vuosipäästöt ja laskentaperusteet sisältäen Euroopan parlamentin ja neuvoston asetuksen (EY) Nro 166/2006 (E-PRTR) raportointia edellyttämät aineet, yhdisteet sekä jätteet
- yhteenveto jatkuvatoimisista savukaasumittauksista ja mittalaitteiden toiminta-ajoista
- puhdistinlaitteiden, pesureiden ja suodattimien käyttö- ja toimintatiedot
- yhteenveto pitkäkestoisista alasajoista, poikkeus- ja häiriötilanteista, niiden ajankohdista, kestoajoista, niiden aiheuttamista päästöistä ja toimenpiteistä, joihin niiden johdosta on ryhdytty
- yhteenveto ympäristöpäästöihin, jätteiden määrän vähentämiseen ja hyödyntämiseen, meluun sekä energiatehokkuuteen vaikuttavista toimenpiteistä
- veden käyttöön ja kierrätykseen, jätevesien käsittelyyn liittyvät päästö- ja käsittelytiedot ja vesistöön johdettujen jäähdytysvesiä koskevat tiedot
- käytetyt raaka- ja apuaineet sekä kemikaalit.

Päästötiedot syötetään ympäristönsuojelun tietojärjestelmään. Vuoden 2018 alusta vuoden 2017 tiedot on kirjattu uuteen järjestelmään YLVA, joka korvaa aiemmin käytössä olleen VAHTI järjestelmän. Ympäristönsuojelun tietojärjestelmä määrittää ympäristönsuojelulaissa (222 §). Tietojärjestelmää käytetään ympäristönsuojeluun liittyvien tietojen hallintaan ja käsittelyyn, ympäristölainsäädännön valvonnan toteuttamiseen, ympäristön tilan seurantaan sekä ympäristöön liittyvään tutkimukseen ja suunnitteluun. Järjestelmä uudistus on toteutettu lainsäädäntömuutoksen takia, koska aiemman järjestelmän tietosisältö on suurelta osin vanhentunut ja kuntien tietojen tallentaminen tulee samaan järjestelmän piiriin. Lisäksi teknisesti VAHTI järjestelmän ohjelmistoalusta on saavuttanut elinkaarensa pään, tietosisältövaatimukset sähköiselle asioinnille ovat muuttuneet ja tietoturva vaatimukset tiukentuneet.

Lähteitä

Lainsäädäntö ja vastaava

IE-direktiivi 2010/75/EU

Ympäristönsuojelulaki (YSL 527/2014)

Ympäristönsuojeluasetus (YSA 713/2014)

Komission täytäntöönpanopäätös 26.9.2014, Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivin 2010/75/EU mukaisten parhaita käytettävissä olevia tekniikoita (BAT) koskevien päätelmien vahvistamisesta massan, paperin ja kartongin tuotantoa varten

BREF-dokumentit

Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board (2015)

JRC Reference Report on Monitoring of Emissions of Air and Water from IED installations (Revised final draft)

YM ohjeistus

Ympäristöministeriön raportteja 13/2007, Metsäteollisuuden päästöjen raportointi Euroopan päästö- ja siirtorekisteriin

VTT julkaisut

Tutkimusraportti NRO VTT-R-11101-08 15.12.2008 Ohjeistus päästömittauspaikalle ja mittausyhteille asetettavista vaatimuksista

VTT Technology 289 Ohjeistuksia päästömittausten laadunvarmistukseen Suomessa SFS-EN 14181:n tulkinta ja raskasmetallien näytteenotto

Päästömittausten Käsikirjat osat 1 – 3

CEN standardit ja standardiehdotukset

Lueteltu tekstissä kohta 2.5 ja taulukko 6.

Julkisen hallinnon internet-sivut

<http://www.ym.fi/fi-FI>

<http://www.ymparisto.fi/fi-FI>

<http://www.syke.fi/fi-FI>

<https://tietopalvelu.ahp.fi/Lupa/>

<http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/>

Mittalaitteiden sertifiointielinten internet-sivut

TÜV (<http://www.gal1.de/en/index.htm>) ja

MCERTS (<http://www.csagroupuk.org/services/mcerts/mcerts-product-certification/mcerts-certified-products/>)

Standardiehdotuksessa EN 17255:1 esitetyt päivä-, viikko-, kuukausi- ja vuosiraportteihin sisällytettävät asiat:

Nro	Asia	D	W	M	A
1	Raportoitavien lyhyen jakson keskiarvojen lukumäärä	x	x	x	x
2	Hylättyjen lyhyen jakson keskiarvojen lukumäärä	x	x	x	x
3	Lyhyiden keskiarvojaksojen määrä raportointijaksossa	x	x	x	x
4	Lista referenssitilan lyhyen jakson keskiarvot ja tagit	-	-	-	-
5	Lista kaikista raja-arvoon verrattavista lyhyen jakson keskiarvoista ja tagit	x	-	-	-
6	Raja-arvon ylittäneiden raja-arvoon verrattavien keskiarvojen lukumäärä	x	x	x	x
7	Lista päivittäisistä pitkän ajan keskiarvoista	x	x	x	-
8	Epäkelpojen päivin lukumäärä	x	x	x	x
9	Lista laitehäiriö tai -rikko ajoista tai kun mittaus ei käynnissä	x	-	-	-
10	Lista päivää pidemmistä pitkän ajan keskiarvoista	-	x	x	x
11	Päästöraja-arvon ylittävien pitkän jakson keskiarvojen lukumäärä	-	x	x	x
12	Epäkelpojen päivien lukumäärä vuodessa 1.1. alkaen	x	x	x	x
13	Pätevän alueen ylittäneiden standardoitujen lyhyenjakson keskiarvojen lukumäärä	-	x	x	x
14	Häiriö- ja rikkotuntien määrä 12 kuukauden periodissa	x	x	x	x
15	Sallitun ylittäneiden mittaushäiriö-/rikkotuntien määrä 1.1. alkaen	-	-	-	x
16	Pätevän alueen yli 5 % ajasta ylittäneiden viikkojen määrä viimeisen QAL-2 tai AST jälkeen	-	x	-	-
17	Pätevän alueen yli 40 % ajasta ylittäneiden viikkojen määrä viimeisen QAL-2 tai AST jälkeen	-	x	-	-
18	Raja-arvon ylittäneiden raja-arvoon verrattavien lyhyen ajan keskiarvojen osuus 1.1. alkaen	-	-	x	x
19	Päästöraja-arvon ylittäneiden päiväkeskiarvojen osuus 1.1. alkaen	-	-	x	x
20	number of STA containing capped FLD	-	-	x	-
21	Lyhyen jakson keskiarvojen määrä sisältäen mittausalueen ylityksiä	-	-	-	x
22	Referenssitilan arvojen määrä sisältäen korvausarvoja	-	-	x	x
23	Kokonaismassapäästö	-	-	-	x
24	Käytettyjen korvausarvojen lukumäärä massapäästöjen laskennassa	-	-	-	x

LIITE 2

NCG-järjestelmien turvallisuusauditointi, syntyvät hajukaasumäärät ja koostumukset, tyypilliset onnettomuuteen johtavat syyt – prosessikonseptitarkastelut, LUT – alustava raportti 28.3.2018



Open your mind. LUT.
Lappeenranta University of Technology

PROJEKTIRAPORTTI

**NCG-järjestelmien turvallisuusauditointi, syntyvät
hajukaasumäärät ja koostumukset, tyypilliset onnettomuuteen
johtavat syyt - prosessikonseptitarkastelut**

Soodakattilayhdistys ry

27.03.2018

Lappeenrannan Teknillinen Yliopisto
professori Esa Vakkilainen
nuorempi tutkija Kirsi S. Hovikorpi



SISÄLLYSLUETTELO

1	Johdanto	3
2	Tavoitteet	3
3	Perusteet hajukaasumäärien syntyyn, rikkipitoisuuksiin ja analyysihin sellutehtaan eri prosessiosastoista	4
4	Tyypilliset hajukaasujen keräily- ja käsittelyjärjestelmät	6
5	Kirjallisuudesta löytyneet erilaiset hajukaasuonnettomuudet	6
6	Hajukaasukattiloiden ja soihtujen toiminnan selvittäminen	6
7	Sytä miksi ja mistä hajuja on päässyt ”karkuun” tehtailta	6
7.1	Keittämö	7
7.2	Avoin laimeiden keräily	7
7.3	Yli- ja alipainesuojat sekä lauhteenpoistot	7
7.4	Haihduuttamon tyhjökaivo	8
7.5	Likaislauhteiden käsittely	8
7.6	Haihduuttamon likaislauhdesäiliö	8
7.7	Lipeän paisunta haihduuttamoalueella	9
7.8	Polttolipeäsäiliö ja vahvamustalipeäsäiliö	9
7.9	Sellutehtaan jätevedenpuhdistamo	10
7.10	Soodakattilan liuottajan höngät	10
7.11	Laimeat hajukaasut soodakattilan eri ilmatasoille	10
7.12	Hajukaasujen esilämmittimien lämmönsiirtopintojen likaantuminen	10
7.13	Lauhteiden pääsy soodakattilaan	11
7.14	Hajukaasulauhduuttimien pesukiertonesteen lämmönsiirrinten likaantuminen	11
7.15	Kaustistamon laimeat hajukaasut	12
7.16	Kuitulinjan laimeat hajukaasut	12
7.17	Mäntyöljykeittämön höngät	12
7.18	Hakesiilon höngät	12
7.19	Tärpätti	13
7.20	Laimeiden hajukaasupesureiden lauhheet	13
7.21	Haihduuttamon käyntiinajo	13
7.22	Soodakattilan väkevien polttimen ongelmat	14
7.23	Varapolttopaikkojen häiriöt	14
8	Haastatteltavien toiveita	14
	LIITE 1: ENV9281 Burgess Tom and Young Randy, 1992, Explosive Nature of Noncondensable Gases	16
	LIITE 2: 10APR06 LAUTKASKI, RISTO, REAPPRAISAL OF ROLE OF TURPENTINE VAPOR IN NONCONDENSIBLE GAS EXPLOSIONS, APRIL 2010 TAPPI JOURNAL	16
	LIITE 3: 2017 ICRC Estimation of Amounts and Collection Degrees of Modern Pulp Mill NCG Flows presentation	16
	LIITE 4: 2017 ICRC Estimation of Amounts and Collection Degrees of Modern Pulp Mill NCG Flows Final	16
	LIITE 5: SKY päivät LUT Hovikorpi 02112017	16
	LIITE 6: Finnish Recovery Boiler committee days LUT Hovikorpi 02112017 in English	16



1 JOHDANTO

Suomen Soodakattilayhdistys on aiemmin laatinut ohjeen ”Hajukaasujen polttosuositus, revisio B 29.10.2013”. Ohjeen tarkoitus on ollut edistää väkevien ja laimeiden hajukaasujen turvallista polttoa ja käsittelyä soodakattiloilla.

Raportin laatimisen jälkeen on eri tehtaissa tullut ilmi vakavia tilanteita mm.

- ”Stora Enson Kemin tehtaalla hajukaasuräjähdyks – kuului kilometrien päähän.” Kaleva 29.6.2016
- ”Stora Enson Veitsiluodon tehtaalla rikkivetyvuoto, viisi kaasulle altistunutta sairaalaan”. Kaleva 07.11.2016

On selvää, että nykyiset pelkät poltto-ohjeet, jotka käsittelevät vain normaalikäyttöä eivät ole riittäviä estämään poikkeustilanteista tai toimintahäiriöistä johtuvia vaaratekijöitä.

Lappeenrannan Teknillinen Yliopisto/Energiatekniikan osasto on tässä projektissa avustanut Soodakattilayhdistystä hajukaasujärjestelmien turvallisuuden parantamiseen tähtäävässä projektissa. Projektin johtoryhmänä on toiminut yhdistyksen Ympäristötyöryhmä joita kiitämme kommentteista ja tuesta.

2 TAVOITTEET

Työssä oli tarkoitus luoda pohja jatkoprojektille jossa Soodakattilayhdistyksen valitseman, tehtaiden edustajista ja alan toimijoista koostuvan ryhmän valvonnassa voitaisiin luoda suositus tavasta käydä läpi koko sellutehtaan käsittävien hajukaasujärjestelmien mahdolliset vaaraa aiheuttavat tilanteet, niin että hajukaasujärjestelmälle tehtävässä turvallisuusauditissa muistetaan ottaa huomioon erilaiset tyypilliset ongelmat. Samalla oli tarkoitus selvittää mistä, miten paljon ja millä pitoisuuksilla moderneilla tehtailla hajukaasuja syntyy ja miten eri osastoilla hajukaasuja käsitellään ennen polttoon johtamista. Lisäksi oli tarkoituksena miettiä onko erilaisilla keräilytavoilla keräilyprosessista syntyviä, niille tyypillisiä vaaratyyppisiä.

Tässä loppuraportissa luodaan yhteenveto työssä tehdyistä hajukaasutarkasteluista. Erityisesti tarkoituksena oli selvittää tarvittavin osin

1. Esitetään perusteet hajukaasumäärien syntyyn, rikkipitoisuuksiin ja analyysihin sellutehtaan eri prosessiosastoista.
2. Kartoitetaan tyypilliset hajukaasujen keräily- ja käsittelyjärjestelmät.
3. Dokumentoidaan kirjallisuudesta erilaisia hajukaasuonnettomuuksia.
4. Selvitetään hajukaasukattiloiden ja soihtujen toimintaa.
5. Dokumentoidaan syitä miksi ja mistä hajuja on päässyt ”karkuun” tehtailta.



Suomen soodakattilayhdistyksen hajukaasujen polttosuosituksessa 29.10.2013, rev B sanotaan:

”Tämä suositus ei yritä yhtenäistää hajukaasujärjestelmien rakennetta tai pakottaa käyttäjiä tai valmistajia samanlaisiin laitteisiin tai prosessiratkaisuihin. Suosituksessa esitetään perustietoutta, jota voidaan käyttää suunnittelun, valmistuksen ja käytön apuna.

Tarkoituksena on kehittää suositusta edelleen ja tästä syystä mahdolliset huomiot virheistä, parannusehdotuksista ja kokemuksista pyydetään lähettämään Soodakattilayhdistyksen sihteeristölle.”

Myös tämän raportit selvityksissä pyrittiin katsomaan tehtaita ja toteutettuja prosessiratkaisuita hyvin avoimin mielin. Haasteeksi sellutehtaiden hajukaasujen käsittelyssä ja polttojärjestelmissä osoittautui tehtaiden mahdollisesti eri vuosikymmenien aikana toteutetut hajukaasukeräilyjärjestelmien suunnittelut ja toteuttaminen.

Etenkin, kun aletaan vanhaa olemassa olevaa hajukaasujärjestelmää, oli se sitten vanhaa tai uudempaa suunnittelua, modifioimaan esim. tehtaan kapasiteetin nousun tarpeesta tai ympäristövaatimusten tuomien suljetumpaan keräilyyn tarvittavien vaatimusten mukaan.

3 PERUSTEET HAJUKAASUMÄÄRIEN SYNTYYN, RIKKIPITOISUUKSIIN JA ANALYYSEIHIN SELLUTEHTAAN ERI PROSESSIOSASTOISTA

Uusia mittauksia Suomalaisilla tehtailla ei ole juurikaan tehty. Tätä ei ollut rahoitussuunnitelmaankaan sisällytetty. Julkaistua dataa ei uusista korkean polttolipeän kuiva-ainepitoisuuden omaavista 2000-luvun tehtaista ole. Kirjallisuustietous perustuu pääosin 1960-80 luvulla suoritettuihin mittauksiin ja osalta tehtaista löytyy 1990-luvulla suoritettuja mittaustuloksia, jolloin polttolipeän kuiva-ainepitoisuudet ovat olleet 65 ... 75%. Ainoastaan yhdeltä tehtaalta on saatavana mittausdataa 2010-luvulla toteutettuna, mutta sitäkin on vain rajalliselta osalta tehtaan hajukaasujen keräilykohteista.

Tehtailla suoritettujen vanhojen mittaustulosten perusteella on työstyetty järjestelmällistä hajukaasujen mittaushaastavien mahdollisesti toteutettaville hajukaasumittauksille, jotta saataisiin mahdollisimman samoista prosessikohdista mitattavaa dataa ja analyysia tutkimuksia varten. Yhdelle projektiin osallistuvalla tehtaalla käytiin merkitsemässä laimeiden hajukaasujen mahdollisia keräilykohteita eri tehdasosastoilta, tarkoituksena suorittaa mittauksia vuoden 2018 ... 2019 aikana.

Syksyllä 2017 lähetettiin apuraha-anomus 30.000€ (tutkimustyö) ja 66.000€ (ulkopuoliset mittaukset) Maj ja Tor Nessling säätiölle ympäristötekniikan tutkimus ja kehitys –kategoriaan, jonka rahoituksen avulla olisimme suorittaneet kolmelle sellutehtaalle keräiltäviin hajukaasuihin liittyviä mittauksia. Pääosa rahasta olisi mennyt alihankintamittauksiin. Hakemuksemme ei valitettavasti kuulunut valituiksi tulleeisiin.

Soodakattilayhdistyksen hajukaasujen ohjeistukseen tulee korjata väärä tärpätin liekinetenemisnopeus 154 m/s → 0.62 m/s. Tärpätistä on tehty selvitys (LIITE 2), jossa selvityksen tekijä löysi virheellisesti ilmoitetun tärpätin liekinetenemisnopeuden lähteen (LIITE 1) juurisyyt.



Parametrit, joita hajukaasumittauksien lisäksi tulisi mm. kerätä mittaustilanteissa:

- mittausajankohdan keittämön sellutuotanto
- puulaji/t ja suhde
- kappa
- sulfiditeetti
- metanolisaanto
- tärpättisaanto
- mitattavien lipeäsäiliöiden lipeän analyysit ja prosessiarvot
- likaislauhteista analyysit
- metanolista analyysi
- mustalipeän kuiva-ainepitoisuus

Prosessista tarvittavat tiedot, joita tarvitaan tarkentavina lähtötietoina mm.:

- keitin/met tyyppi
- hakesiilon tyyppi, hakesiilon hönkien käsittely ja onko laimeiden keräilyssä
- paisunnan höyryjen johtaminen ja käsittely
- paisunnan/pasutuksen höyryjen lauhduttimen tyyppi ja toiminta
- tärpätindekantointi ja sen toimivuus, tärpätindekantoinnin likaislauhteiden keräily ja johtaminen minne eri tilanteissa, prosessilämpötilat
- muuta keittoon liittyvää, millä merkitystä TRS-jakeiden syntyyn, tärpätin irtoamiseen, metanolin muodostumiseen
- onko likaislauhteiden käsittelyä
- onko metanolin nesteytyslaitosta
- minne hyödynnetään eri lauhdejakeita (A-, B- ja C- eli likaislauhde) eri osastoilla, kytkennät
- onko tarvetta minkäänlaiselle lipeän lämpökäsittelylle korkeamman kuiva-aineen omaavan mustalipeän viskositeetin laskemiseksi?
- onko paineellinen vai vapaasti hengittävä polttolipeäsäiliö
- onko happivaiheen puskusäiliö kuitulinjan laimeiden keräilyssä



4 TYYPILLISET HAJUKAASUJEN KERÄILY- JA KÄSITTELYJÄRJESTELMÄT

Projektiin liittyen pidettiin kansainvälisessä ICRC2017 konferenssissa esitys nykyaikaisen sellutehtaan hajukaasujen keräily- ja käsittelyjärjestelmistä, joka toimii myös runkona tarkemmille ja syvällisemmille hajukaasuihin liittyville tutkimuksille Kirsi Hovikorven jatko-opintoihin liittyen. Raportin liitteenä seminaariesitys (LIITE3) ja siihen tehty englanninkielinen julkaisu (LIITE4).

Projektissa tehtyjen tehdaskäyntien myötä kartoitettiin tehtaiden nykyisiä hajukaasukeräily- ja käsittelyjärjestelmiä. Joidenkin tehtaiden osalta käytiin useamman kerran ja syvällisemmin nykyiset ratkaisut ja myös ajo- ja seurantatavat läpi.

5 KIRJALLISUUDESTA LÖYTYNEET ERILAISET HAJUKAASUONNETTOMUUDET

Varsinaisesti tieteellisestä kirjallisuudesta ei ole vielä löytynyt hajukaasujen onnettomuuksista kerrottua aineostoa. Onnettomuustietoa on löytynyt Soodakattilayhdistyksen Hajukaasujen polttosuosituksista, eri yhdistyksien seminaarien ja Suomen soodakattilayhdistyksen soodakattila- ja konemestaripäivien esiintymisaineistoista sekä TUKES:n julkisista onnettomuusraporteista. Onnettomuustiedoista pidettiin esitys yhdistyksen soodakattilapäivillä 02.11.2017 (LIITE 5). Englanninkielinen esitys lähetettiin myös Sweden Norway Recovery boiler committéen sihteeri Kajsa Fougnerille (LIITE 6).

6 HAJUKAASUKATTILOIDEN JA SOIHTUJEN TOIMINNAN SELVITTÄMINEN

Tehdaskäynneillä käytiin läpi olemassa olevien hajukaasukattiloiden ja soihtujen toimintaa, toimittajina useampi eri laitetoimittaja. Tuli esille, että jotkut tehtaasivat välttämättä halua omista prosesseistaan kertoa syvällisesti.

Soihtujen osalta tehtailla, joilla on soihtu, toimii soihtu joko pelkille väkeville hajukaasuille varapolttopaikkana tai väkevien lisäksi myös tehtaas laimeille hajukaasuille varapolttopaikkana. Soihtu ei ole koko ajan päällä. Joissakin tehtaissa on minimoitu käynnistyksen ja hajukaasujen käännön aikaa pitämällä soihtu palamisilmapuhallin koko ajan minimikierroksilla, jotta pitkäkestoinen tuuletussekvenssiosio voidaan hypätä yli käynnistyksessä (automatoitu) ja nopeuttaa näin soihtu tulille saantia ja minimoidaan hajukaasujen ulosajoaika. Joillakin tehtailla väkeviä hajukaasuja myös pantataan putkistossa sen aikaa, kun kääntö soihtulle on mahdollista. Tämä edellyttää koko väkevien keräily suunnittelua siten, että kaasun panttaus on koko keräily- ja siirtoputkiston ja laitteiston mahdollisena paineen nousuna huomioitu.

7 SYITÄ MIKSI JA MISTÄ HAJUJA ON PÄÄSSYT ”KARKUUN” TEHTAILTA

Tehdaskäyntien yhteydessä keskusteltiin hajukaasupäästöistä, taajuudesta, mahdollista syistä ja pyrittiin myös kartoittamaan ja tekemään ajotapaan/asetusarvoihin muutoksia tehdaskäyntien aikana tilanteen parantamiseksi.



7.1 Keittämö

Pääsääntöisesti nousi muutamalla tehtaalla selkeäksi päästöjen juurisyyn aiheuttajaksi keittämön väkevien hajukaasujen keräilystä tulevat painepiikit. Paineputkijä syntyy mm. keittimen paisunta/pasutushöyryjen lauhdutuksen riittämättömyydestä, säätöpiirin hitaudesta, lauhduttimen lauhdelastiin joutumisesta ja riittämättömän lauhteenpoiston vuoksi. Tällainen painepiikki kumuloituu muihin väkevien hajukaasujen keräilyn prosesseihin. Etenkin, jos on vanhakantaista yli/alipainesuojaratkaisua keittämön ja haihduttamon alueen väkevien hajukaasujen keräilyssä ja nämä on viety ensin yhteiseen vesilukkoastiaan, pääsee painepiikki purkautumaan näistä keittämön ja haihduttamon tyhjökaivon vesitoimisista yli/alipainesuojista taivaalle aiheuttaen ympäristöön merkittäviäkin hajuhaittoja.

7.2 Avoin laimeiden keräily

Joidenkin tehtaiden laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmät ovat ns. avoimella keräilyllä toteutettuja. Tällöin esim. laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmää on alettu toteuttamaan olemassa olevaan tehtaaseen siten, että kaasujen keräily-yhteet on kytketty etenkin säiliöalueilla säiliöiden keskeltä kattoa lähtevän huokausputken kyljestä, ja keräilyyn lähtevään linjaan on asennettu käsiventtiili, jolla on käyntiinajon yhteydessä säädetty käsiventtiilin asento sopivaan asentoon riittävän alipaineen asettamiseksi kohteeseen niin, että säiliö ei höngi ulos ajon aikana, eli vedetään tarkoituksella koko ajan hieman ilmaa huokauslinjan kautta keräilyyn.

Paljon on keskusteltu, onko suljettu laimeiden keräily etenkin haihduttamoalueen lipeäsäiliöiltä ja tuhkan sekoitussäiliöltä aina alle LEL:n pitoisuuksissa. Tutkimuksissa haluttaisiin todentaa mittauksin niin keräilylähteenä olevan lipeäsäiliön kaasuakeen kuin siinä sillä hetkellä olevan lipeän analyysit. Ei ole vielä tietoa, onko tehtaita, joissa olisi samanaikaisesti tehty kaasuakeiden ja lipeän analyysit.

7.3 Yli- ja alipainesuojat sekä lauhteenpoistot

Yli/alipainesuojien nestetäyttyiset suojaukset perustuvat tiettyyn hydrostaattisen paineen muodostamaan painesuojaan yli- ja alipainetta varten joka aikaansaadaan vesipatsaan korkeudella. Tehtaiden välillä ja tehtaan osastojen välillä vesipatsaiden korkeudet voivat vaihdella suurestikin eri yli/alipainesuojissa.

Esim. tehtaan alkuperäinen väkevien hajukaasujen keräily on suunniteltu alkujaan ilman yli/alipainesuojia, mutta järjestelmään on lisätty jossain vaiheessa yli/alipainesuojia, jolla on saatu esim. joku aiemmin paineastiaksi luokiteltu astia ei-paineastia luokitteiseksi. Jos olemassa oleva väkevien hajukaasujen keräily (perustuen 1980 ja 2000 luvun alun välisiin tavanomaisiin suunnittelun perusteisiin) halutaan modifioida nykyaikaista, suljetumpaa suunnittelua mukaillen (täysin suljettu ilman yli/alipainesuojia, paineastialuokitukset kaikille laitteille) ja poistaa yli/alipainesuojia päästölähteiden kohteena, tulee koko keräilyprosessi ja laitteiden paineenkestot (yli/alipaineet) käydä kauttaaltaan tarkasti läpi, jotta ei tahtomatta aiheuteta prosessiin ongelmia ja laiterikkoja.



Sama koskee laimeiden hajukaasujen keräilyä, joka uusimmissa sellutehdasratkaisuisa pyritään suunnittelemaan ja toteuttamaan täysin suljettuna (minimoimaan turhat kanavisto- ja laitekokoja kasvattavat vuotoilmat ja myös hajuhaittoja aiheuttavat hönkimiset taivaalle). Etenkin, jos tehtaas haluavat modifioida olemassa olevaa ns. avointa laimeiden hajukaasujen keräilyä suljetummaksi/suljetuksi, tulee etenkin olemassa olevien keräilyssä olevien säiliöiden yli/alipaineenkestot tarkistaa, onko edes mahdollista ja järkevästi toteuttaa keräilyä suljetummaksi, ettei aiheuteta säiliöiden lommahtamista.

7.4 Haihduttamon tyhjökaivo

Joillakin tehtailla on vanhaa suunnittelutapaa olevia tyhjökaivoja, joissa on ns. putkivesilukko ylikaaadolle. Riippuen putkivesilukon vesilukkokorkeudesta ja ajettavasta väkevien hajukaasujen alipaineesta tyhjökaivon kaasuille, on syytä tarkastaa tällaisissa tyhjökaivoissa vesilukon pinnankorkeus vs. ajettava alipaine, että ei vedetä ilmaa väkevien hajukaasujen järjestelmään ja aiheuteta mahdollisuutta hajukaasuräjähdyksille. Alipaineensäädön säätöparametrit on myös syytä tarkistaa.

7.5 Likaislauhteiden käsittely

Jollakin tehtaalla ei käsitellä haihduttamon likaislauhteita vielä ollenkaan, vaan osa syntyneistä likaislauhteista johdetaan tehtaas jätevesien käsittelyyn ilman metanolin ja mahdollisen tärpätin talteenottoa.

7.6 Haihduttamon likaislahdesäiliö

Vielä 1980...1990 –luvun suunnittelussa etenkin haihduttamoalueen likaislahdesäiliö on joillain tehtailla ollut laimeiden hajukaasujen keräilyssä, vapaasti hengittävänä avoimena keräilylähteenä.

Jos tämän tyyppinen olemassa oleva vapaasti hengittävä likaislahdesäiliö halutaan ottaa laimeiden keräilystä väkevien hajukaasujen keräilyyn, tulee säiliö modifioida täysin suljetuksi ja varustaa tarvittavilla yli/alipaineenkestoilla (mm. vahvistaa säiliötä tyhjörenkailla, varustaa yli/alipainesuojalla, tiivistää miesluukut, ylikaato modifioida väkevien keräilyyn soveltuvaksi, tehtävä ATEX-tilaluokitustarkastelu, jne.).

Lisäksi tulee huomioida, oli uusi tai vanha tehdas, olemassa olevan likaislahdesäiliön tyyppi, eli onko varustettu mahdollisesti dekantoivalla väliseinällä, joka havupuuajossa on perusedellytys. Yhden tehtaas osalta oli jouduttu modifioimaan olemassa ollut likaislahdesäiliö väliseinälliseksi, koska likaislauhteen pinnalle kevyempänä jakeena dekantoitunut tärpätti pääsi tiettyssä säiliön ajotilanteessa sekundäärilauhteen joukkoon, jota taasen käytetään kuitulinjalla massan pesussa. Tätä tärpätin kulkeutumista muilla tehdaskäynneillä ei ehditty käydä vielä läpi.

Yhdellä tehdaskäynnillä keskusteltiin likaislahdesäiliölle tulevista likaislauhteista (keittämöltä, haihduttamolta). Yhdessäkään likaislahdesäiliölle tulevassa linjassa ei ole suodattimia, joilla varmistettaisiin, ettei itse säiliöön kertyisi kiintoainetta, esim. mahdollista hienoainesta keittämöltä. Likaislahdesäiliöltä pois pumpattavassa likaislahdelinjassa on suodin, josta kyseisellä tehtaalla on löydetty mm. haketta.



Nykypäivän suunnittelussa haihduttamoalueen likaislahdesäiliö tulee olla aina väkevien hajukaasujen keräilyssä ja täysin suljettuna, mm. omalla kaasunkeräilylinjan alipaineensäädöllä varustettuna, sekä varustettuna esim. mekaanisella yli/alipainesuojalla (jos ulkona, talviolosuhteet) ja säiliön ylikaato lisäksi varustettu joko mekaanisella läpällä tai nestetäyttöisellä vesilukolla (joko säiliön sisään rakennettuna tai säiliön ulkopuolella riittävällä nestekorkeudella varustettuna).

7.7 Lipeän paisunta haihduttamoalueella

Haihduttamoalueen lipeäsäiliöiden keräilyssä on joillakin tehtailla ilmennyt vahvamustalipeäsäiliöiden selkeää hönkimistä taivaalle ns. avoimen keräilyjärjestelmän omaavilla tehtailla. Yhdeksi syyksi runsasta hönkimistä juuri näistä säiliöistä aiheuttavaksi on ollut lipeän riittämätön paisunta haihduttamon sarjoilla, eli lipeä ei ole päässyt paisumaan syystä tai toisesta haihdutinsarjojen paisuntasäiliöillä vaan tullut liika kuumana vahvalipeäsäiliölle ja paisunut siellä aiheuttaen ympäristölle tuntuja hajuhaittoja ja myös kohonneita TRS-pitoisuuksia itse haihduttamon laimeissa hajukaasuissa, ja aiheuttanut joillakin tehtailla seisokkien jälkeisissä starteissa jopa hajukaasuräjähdyksiä.

7.8 Polttolipeäsäiliö ja vahvamustalipeäsäiliö

Jossain vaiheessa hajukaasujärjestelmien suunnittelun historiaa 1990-luvulla, johtuen kohonneesta polttolipeän kuiva-ainepitoisuudesta (>75%DS) ja sen tarvitsemasta lipeän lämpökäsittelystä viskositeetin alentamiseksi, on kytketty paineellisia polttolipeäsäiliöitä tehdasseisokin aikaisen kaasausmahdollisuuden takia laimeiden hajukaasujen keräilyyn. Tämä kytkentämalli on aiheuttanut laimeiden hajukaasujen väkevöitymisiä seisokin aikana putkistoihin ja laitteistoihin, ja tehtaan osastojen käynnistyksen yhteydessä pahimmillaan hajukaasuräjähdyksiä. Edelleen on tällaisia kytkentöjä joillakin tehtailla käytössä, vaikka vaaranpaikka on ehkä tiedostettu. Tällainen kytkentämalli on aiheuttanut lisäksi mm. lipeän kulkeutumista haihduttamon laimeiden hajukaasujen keräilyn pesurille ja sitä myötä aiheuttanut ongelmia lauhdutuksen nestekierrossa.

Paineellista polttolipeäsäiliötä ei tule koskaan kytkeä laimeiden hajukaasujen keräilyyn missään tilanteessa. Väkevät ja laimeat hajukaasut tulee aina pitää erillään niin kaasukuin likaislahdepuolilla.

Vahvamustalipeäsäiliöt ovat paineettomia, vapaasti hengittäviä säiliöitä, jotka otetaan laimeiden hajukaasujen keräilyyn. Kun puhutaan soodakattilaan polttoon menevän vahvamustalipeän varastosäiliöstä, on tärkeää tiedostaa hajukaasujen keräilyn osalta, että onko tehtaalla kyse paineellisesta polttolipeäsäiliöstä vai vahvamustalipeäsäiliöstä josta polttoon menevä lipeä pumpataan.

Normaali kytkentä paineellisesta polttolipeäsäiliöstä on haihduttamon 3. tai 4. yksikköön, ja tehtaan ylös- ja alasajotilanteita varten kytkentä väkevien hajukaasujen keräilyn vesilukkoastialle lauhdutuksen kautta.



7.9 Sellutehtaan jätevedenpuhdistamo

Harvemmin toteutettua suunnitteluratkaisua väkevien hajukaasujen käsittelyssä on johtaa väkevät hajukaasut sellutehtaan biologisen jätevedenpuhdistamon ilmastusaltaaseen ilmastusilman joukkoon. Tämä ei välttämättä sido kaikkea TRS- ja VOC-pitoista kaasujaetta, vaan hajupäästö laimenee suureen ilmamäärään. Häiriötilanteissa väkevät hajukaasut käännetään esimerkkitehtaalla olemassa olevalle vanhalle soihdulle jonka hapetusaste ei ole välttämättä riittävällä nykyaikaisella tasolla.

Nykyaikaisissa moderneissa sellutehtaissa pyritään täysin suljettuun hajukaasujen keräilyyn (hajukaasut, haisevat likaislahteet) ja mahdollisimman tehokkaaseen rikin talteenottoasteeseen. Hajukaasujen sisältämän rikin talteenotto tapahtuu joko soodakattilassa tai erillisessä hajukaasukattilassa rikkiyhdisteitä hapettaen ja rikkiä alkaliin sitoen. Joissakin tehtaissa väkevät hajukaasut alkalipestäjän ns. TRS-pesurissa ennen polttoon johtamista, jossa pyritään sitomaan alkaliin osa TRS-jakeiden sisältämästä rikistä ja vähentämään näin polttopaikassa syntyvän rikkidioksidin (SO_2) määrää.

7.10 Soodakattilan liuottajan höngät

Liuottajan hönkäpesurit ovat hajuhaittojen lähteenä silloin, kun tehtaan hönkäpesurin hönkiä ei ole kytketty soodakattilan palamisilmasysteemiin. Joillakin tehtailla liuottajan höngät ainoastaan johdetaan pölypesurin kautta taivaalle tai soodakattilan savukaasupesurin kautta taivaalle.

Nykyaikaisissa tehtaissa liuottajan, sekoitussäiliön ja dumpaussäiliön höngät käsitellään erityyppisillä lauhduttavilla pesureilla ja johdetaan soodakattilan sekundääri-ilmasysteemiin.

7.11 Laimeat hajukaasut soodakattilan eri ilmatasoille

Joillakin tehtailla laimeita hajukaasuja johdetaan tertiääri-ilmatasoille, jolloin tilanteissa joissa soodakattilan kuorma tippuu alemmaksi tasolle jossa tertiääri-ilmaa ei enää voida johtaa ollenkaan tai ei pystytä kattamaan laimeiden hajukaasujen tilavuusvirtauksen määrää tietyllä suhteella puhdasta tertiääri-ilmaa, joudutaan laimeat hajukaasut tällöin kääntämään aiemmin pois taivaalle (tai jos on varapolttopaikkaa) kuin jos olisi kytkentä sekundääri-ilman joukkoon.

Nykyaikaisessa soodakattilassa laimeat hajukaasut tuodaan aina sekundääri-ilmatasolle.

7.12 Hajukaasujen esilämmittimien lämmönsiirtopintojen likaantuminen

Joillain tehtailla on ajoittain ongelmana hajukaasujen esilämmittimen (höyrypatteri) tukkeentuminen, jolloin joudutaan johtamaan laimeat hajukaasut. Tukkeentuville esilämmittimille tulee mm. soodakattilan liuottajan ja sekoitussäiliön hönkiä tehtaan laimeiden hajukaasujen lisäksi.

Hajukaasupesureiden ja lauhduttimien jälkeisellä kaasun lämpötilalla on merkitystä kosteuspitoisuuteen. Onko tutkittu, paljonko pesureiden ja lauhduttimien jälkeiset

kosteat, kylläiset kaasut sisältävät esim. liuennetta suoloja, jotka kuivavat kiinni matalapainehöyrypattereiden otsapintaan tukkien patterin.

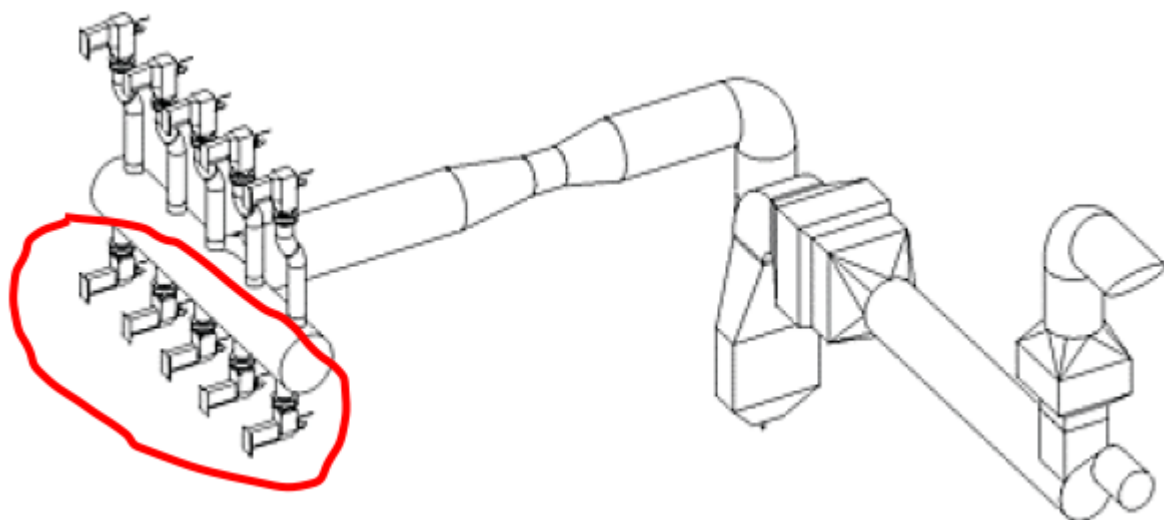
7.13 Lauhteiden pääsy soodakattilaan

Lauhteiden (hajukaasuista, käyttöhöyrystä) pääsystä hajukaasujärjestelmien kautta soodakattilaan ei käyty tarkemmin läpi tehdaskäynneillä. Ainoastaan kiinnitettiin aina huomiota ilmarenkasiin ja lay-outiin, joissa joillain tehtailla on hieman arveluttavia vientejä soodakattilaan.

Ohessa kuva, joka on otettu Suomen soodakattilayhdistyksen Hajukaasujen polttosuosituskirjasta, jossa on esimerkki laimeiden hajukaasujen kanavistosta.

Kun katsoo kuvaa, niin ilmarenkaasta otetaan niin yläpuolelta kuin alapuolelta ilma-aukkoihin palamisilmaa/laimeita hajukaasuja. Jos kanavistoon pääsee lauhdetta/vettä, jonka puhallin ”räkii” eteenpäin, niin kaikki vesitys tapahtuu ilmarenkaan alaosan alimmasta kohdasta eli ilma-aukoille johtavista ostoista.

Suosittelua olisi, että ilmarenkaasta otetaan lähdöt ilma-aukoille joko päältä ja/tai sivuilta, ja vesitykset ilmarenkaiden molemmista päistä pohjilta.



Kuva 5-1. Esimerkki laimeiden hajukaasujen kanavistosta

7.14 Hajukaasulauhduttimien pesukiertonesteiden lämmönsiirrinten likaantuminen

Hajukaasupesureiden lämmönsiirtimeiden pesukierron ja jäähdytyskierron puolilla ollut likaantumista/tukkeentumista.

Jäähdytysveden puolella likaantumista aiheuttanut mm. kesällä raakaveden lämpötilan nousun aikaansaama limoittuminen.

Pesukierron puolella tukkeentumista aiheuttaneet mahdolliset kiintoainepartikkelit.

Tehdaskäynneillä ei käyty tarkemmin läpi ajotapoja ja asetusarvoja, esim. onko liuottajan ja sekoitussäiliön hönkien keräily alipaineasetukset liika suurelle



alipaineelle, jolloin turhaan vedetään tuhkaa ja liuottajalta roiskepisaroita hönkien lauhdutusjärjestelmiin.

7.15 Kaustistamon laimeat hajukaasut

On vielä tehtaita, joissa laimeiden hajukaasujen keräilylähteet eivät ole 100% keräilyssä. Kaustistamon alueella on vielä kohteita jotka eivät ole keräilyssä tai kaustistamon hajukaasut on keräilty osittain mutta johdettu esim. lämmöntalteenoton jälkeen taivaalle.

Nykyaikaisilla moderneilla tehtailla kaustistamon laimeiden hajukaasujen keräily on täysin suljettua ja ne johdetaan joko muiden tehtaan laimeiden hajukaasujen kanssa soodakattilalle palamisilmaksi tai meesauunille sekundääri-ilman joukkoon.

7.16 Kuitulinjan laimeat hajukaasut

Jollain tehtaalla kuitulinjan laimeat hajukaasut eivät ole vielä keräilyssä ollenkaan, vaan aiheuttava hajukaasupäästöjä ympäristöön.

On tavanomaista käyttää eri puhdistusasteen omaavia lauhteita (A- ja B-lauhteet) kuitulinjalla ja kaustistamolla.

Tehdaskäynneillä ei ehditty käydä läpi näiden osastojen lauhneiden käyttökohteita ja mahdollisia hajukaasupäästökeräilykohteita.

7.17 Mäntyöljykeittämön höngät

Joillakin tehtailla on mäntyöljylaitos, joissa osalla on itse mäntyöljylaitoksella sijaitseva H_2S pesuri ja osalla tehtaista taas johdetaan mäntyöljykeittämön rikkivetytypitoiset kaasut laimeiden hajukaasujen pesurille esim, haihduttamon laimeiden pesurille, joka on varustettu pH:n säädöllä H_2S :n pesua varten.

Yhdellä tehtaalla ei aiemmin ollut H_2S pesuria, ja kun kytkentäkohta muiden laimeiden hajukaasujen kanssa on soodakattilarakennuksen sisällä laippaliitoksella, niin kyseisellä alueella haisi aina selkeästi. On syytä huomioda, että mäntyöljykeittämön suovan rikkihappopalstoituksessa syntyvä rikkivety (H_2S) ei ole räjähtävällä pitoisuudella vaan ainoastaan tappavalla tuhansia ppm:ia sisältävällä pitoisuudella, mm. tästä syystä mäntyöljykeittämön höngät on hyvä alkalipestä ennen kytkentää muiden laimeiden hajukaasujen joukkoon.

Myös putkiston materiaalivalinta mäntyöljykeittämön hönkälinjojen osalta on syytä tarkistaa, ettei kaasuputkisto pääse syöpymään ja aiheuttamaan etenkin sisätiloihin vuotovaaroja ennen kaasujen alkalipesua.

7.18 Hakesiilon höngät

On tehtaita joissa hakesiilon höngät johdetaan täysin käsittelemättömänä taivaalle ilman mitään esikäsitteilyä (pölyn/hakkeen poistoa) ja mahdollista tärpättilauhdutinta (alentaa tärpättisaantoa), jolloin hakesiilon höngät aiheuttavat hajuhaittoja ympäristöön prosessiratkaisussa jossa hakesiilolla hyödynnetään hakkeen pasutuksessa keittimen mustalipeän paisunnan hönkiä, jotka sisältävät TRS-pitoisia jakeita.



Nykyaikaisissa tehtaissa on alettu käyttämään keittimeltä poistuvan mustalipeän lämpöenergiaa hakkeen pasutuksessa käytettävän puhtaan tuorehöyryn valmistamiseen, toteutus erityyppisillä (höyry-neste, neste-neste) höyryn kiehuttimilla eli ns. reboilereilla sen sijaan, että johdettaisiin paisunnan TRS-jakeita sisältäviä höyryjä suoraan hakesiiloon.

Hakesiilolle hakkeen pasutusta varten johdettavat paisunnan höyryt ovat olleet pääsiallisina tekijöinä laimeissa hajukaasuissa tapahtuneisiin hajukaasuräjähdyksiin niin Suomessa kuin maailmallakin. Laimeiden hajukaasujen pitoisuudet ovat päässeet nousemaan yli alemman räjähdysrajan (LEL) mm. hakesiilon häiriötilanteissa.

7.19 Tärpätti

Tärpätin kulkeutumista likaislauhteiden käsittelyn kautta puhtaampien lauhteiden joukkoon tulisi tarkastella niin säiliökuvien (soveltuuko säiliö havupuutehtaille, onko väliseinää tärpätin dekantoinnille) kuin putkistokytkentöjen osalta (mahdollisia kääntöventtiileitä). Ainakin muutamalla tehtaalla havaittu tärpättijaetta kuitulinjan massan pesussa, ja ainakin yhdellä tehtaalla tullut vastaan tärpättijakeen pääsy sekundäärilauhteiden joukkoon ja sitä kautta muualle tehtaalle sekundäärilauhdetta hyödyntäviin prosesseihin. Onko tutkittu tärpättisaantojen vaihteluita ja mistä faaseista tärpättiä hajukaasujärjestelmissä on todennettu (neste- ja kaasufaasit). Tärpättijaettakaan kun ei voi seurata likaislauhteista esim. johtokykymittauksella.

7.20 Laimeiden hajukaasupesureiden lauhteet

Pääsääntöisesti laimeiden hajukaasujen pesureilta poistuvat lauhteet johdetaan haihduttamon likaislahdesäiliölle. Lauhteiden tarkempaa johtamista ei ehditty käydä läpi. Jollakin tehtaalla laimeiden hajukaasupesurin lauhteet johdetaan pääosin kanaaliin aiheuttaen hajuhaittaa.

Nykyaikaisissa tehtaissa kunkin osaston (kuitulinja, haihduttamo, kaustistamo, soodakattilan liuottaja) lauhdutusjärjestelmien lauhteet johdetaan kullakin osastolla takaisin prosessikiertoon.

7.21 Haihduttamon käyntiajo

Kun haihduttamoa ajetaan käyntiin, on lipeän kuiva-ainevahvuuksilla merkitystä etenkin havupuutehtaille haihduttamon peräpään kuohaamiselle ja sitä myötä väkevien hajukaasujen keräilylle haihduttamon tyhjöpumpun kautta. Havupuuajossa suopaa on päässyt väkevien hajukaasujen keräilyyn ja polttoon asti.

Lisäksi käyntiajon yhteydessä on tullut vastaan suuret keräilyyn tulevat kaasumäärät, ovatko ne väkevien määritelmän eli yli ylemmän räjähdysrajan alueella pitoisuuksiltaan vai räjähtävällä alueella. Näistäkin ajotilanteista olisi hyvä mahdollisesti tehdä edes jollain tehtailla kaasuanalyysijä todentamaan kaasupitoisuudet, ja löytämään turvalliset ajomallit käyntiajon ajaksi.



7.22 Soodakattilan väkevien polttimen ongelmat

Yhdellä tehtaalla on ollut soodakattilan väkevien hajukaasujen polttimella tukkeentumisongelmia liekinestimien otsapinnoilla ja itse polttimessa olevien hajukaasuaukkojen osalta tietyllä osaa aukkoja. Tukoksista on löytynyt jonkinlaista moskaa, jota ei ole tarkemmin analysoitu. Epäilyksenä haihduttamon tyhjökaivon kautta tuleva suopa tai keittämöltä tuleva kiintoaines.

7.23 Varapolttopaikkojen häiriöt

Useammalla tehtaalla on etenkin väkevien hajukaasujen poltossa soodakattilan väkevien hajukaasujen polttimen lisäksi varapolttopaikkana erityyppisiä varapolttimia, esim. soihtuja (luonnonvetojäähdytteinen tai pakkojäähdytteinen ulkovaippa, riippuen soihdun polttimen sijoittumisesta ulos tai rakennuksen sisälle), erillispolttokattiloita ja joillakin tehtailla väkevien hajukaasujen ja stripperikaasujen (SOG) varapolttopaikkana toimii meesauuni. Joillakin tehtailla väkevien hajukaasujen pääpolttopaikkana toimii erillispolttokattila/t ja varapolttopaikkana soihtu.

Varapolttopaikkojen hajukaasupäästöihin liittyviä syitä ehdittiin tehdaskäynneillä käydä vain pintapuolisesti. Yhdellä tehtaalla soihdulle polttoon käynnön yhteydessä olleet kaasunvirtaamattomuusongelmat johtuivat käytettävän matalapainehöyrylinjan lauhteenpoiston riittämättömyydestä/höyrynlauhteenpoistimen toimimattomuudesta, jolloin höyrynlauhde esti polttimelle menevän kaasuvirtauksen, ja polttimen vesityslinjan koko oli kyseiselle lauhdemäärän poistamiselle liian pieni (DN25). Soodakattilayhdistyksen suosituksissa minimi nimelliskoko hajukaasujärjestelmien lauhteenpoistolinjoille on DN50, koskien niin putkistoa kuin laitteitakin (polttimet, puhaltimet, jne.).

Lisäksi soihtupolttimelta eri kohdista lähtevien vesityksien yhteen viennit ja lopulta pumppausastiaan johtamisille on erilaisia putkivetomalleja. Tärkeää on tiedostaa, missä prosessipaineissa polttimelle tulevat eri väkevien hajukaasujen (jatkuvatoinen prosessi, eräkeitto, erillinen väkevöitin, likaislauhteiden strippauksen kaasut SOG) linjat ovat ja onko niiden vesitykset viety samaan lauhteenkeräilytুক্কiiin, onko tukissa aina riittävä nestepinta erottamaan eri ajopaineessa olevat kaasut ja palamisilmat (ettei paineta väkeviä esim. alhaisempipaineiseen palamisilmalinjastoon tai päinvastoin palamisilmaa laimentamaan väkevien tulolinjaa, jolloin kaasun palaminen voi tapahtua jo siirtoputkessa).

8 HAASTATTELTAVIEN TOIVEITA

Projektin aikana tuotiin tehtailla esiin jatkotoiveita joita voitaisiin yhdistyksen piirissä miettiä, mm.:

- BAT ja BREF vertailu, miten kohtaa tänä päivänä tehtaalla
- Tärpättidekantterin toiminta ja oikeat lämpötilat
- kaikkien TRS –jakeiden tarkastelua turvallisuusmielessä
- Tärpätin kulkeutuminen



- Metanolin analyysit ja typpipitoisuudet
- LEL-pitoisuudet ja mittaukset
- Miten hallita haihduttamon käynnistyksessä tyhjökaivon kaasujen määrää väkevien hajukaasujen keräilyyn, että ei aiheuteta valtavaa kaasumäärää ja turvallisuusriskiä väkevien hajukaasujen polttopäässä



LIITE 1: ENV9281 BURGESS TOM AND YOUNG RANDY, 1992, EXPLOSIVE NATURE OF NONCONDENSIBLE GASES

LIITE 2: 10APR06 LAUTKASKI, RISTO, REAPPRAISAL OF ROLE OF TURPENTINE VAPOR IN NONCONDENSIBLE GAS EXPLOSIONS, APRIL 2010 TAPPI JOURNAL

LIITE 3: 2017 ICRC ESTIMATION OF AMOUNTS AND COLLECTION DEGREES OF MODERN PULP MILL NCG FLOWS PRESENTATION

LIITE 4: 2017 ICRC ESTIMATION OF AMOUNTS AND COLLECTION DEGREES OF MODERN PULP MILL NCG FLOWS FINAL

LIITE 5: SKY PÄIVÄT LUT HOVIKORPI 02112017

LIITE 6: FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE DAYS LUT HOVIKORPI 02112017 IN ENGLISH

LIITE 1

Explosive Nature of Noncondensable Gases

Burgess Tom and Young Randy

THE EXPLOSIVE NATURE OF NONCONDENSIBLE GASES

Tom Burgess, P.Eng.
Regional Manager, Technical Sales
Chemetics International Company Ltd.
MoDo-Chemetics Division
1818 Cornwall Avenue
Vancouver, B.C.
Canada V6J 1C7

Randy Young
Lab Supervisor, Analytical Sciences
International Paper Company
Technology-Corporate Research Center
Long Meadow Road
Tuxedo, N.Y.
U.S.A. 10987

ABSTRACT

Reduced sulfur gases (TRS), are components of noncondensable gases (NCG), and are released from digesters and evaporators. They are generally collected and incinerated in order to meet environmental regulations. The TRS gases, along with turpentine, methanol and other organic components found in NCG, are explosive under certain conditions and the industry has experienced explosions in many systems handling NCG.

Recent data from an operating NCG system shows that NCG are normally not explosive. Using this knowledge, new NCG systems can be built that rarely experience explosions.

KEYWORDS

TRS, NCG, turpentine, explosion, UEL, LEL

INTRODUCTION

Kraft pulp mills are normally characterized by a distinct foul odor. This odor is caused by sulfur compounds, referred to as TRS (Total

Reduced Sulfur), that are generated in pulp digesters when wood is cooked with Kraft liquor. The TRS gases involved are hydrogen sulfide (H_2S), methyl mercaptan (CH_3SH), dimethyl sulfide (CH_3SCH_3) and dimethyl disulfide (CH_3SSCH_3).

TRS gases are contained in Noncondensable Gases (NCG). These are emitted from digesters, evaporators, turpentine systems, strippers, brown stock washers and liquor storage tanks.

NCG also contains other organic components such as methanol (MeOH) and turpentine, (a $C_{10}H_{16}$ terpene, predominantly alpha- and beta-pinene) as well as water vapor, usually at saturation.

Attempts to collect and burn NCG were first tried in the late 1950's. The initial systems collected the gases in pipelines, using fans as motivators to move the gases. These systems usually diluted the gases with air to bring the TRS concentrations below their explosive limits. This was not always successful, especially with concentrated gases coming from digesters and evaporators, and many early systems experienced fires or explosions.

In the early 1970's, a system was developed in Sweden that kept the NCG undiluted and that used steam ejectors as motivators. This system has virtually eliminated explosions in NCG systems, and is now the accepted method for handling NCG.

Recent test data from an operating system shows that the gases are normally not explosive and that the steam from the ejectors used reduces their explosivity.

COMPOSITION OF NCG

NCG can be broken down into four separate categories, depending upon composition. These are: high concentration, low volume (HCLV) gases; low concentration, high volume (LCHV) gases; chip bin gases and stripper gases. In this work, only HCLV gases are studied.

HCLV gases come from blow heat recovery systems, turpentine recovery systems, continuous digester flash steam condensers, evaporator vacuum systems and hotwells.

It should be noted that in HCLV gas, the TRS gases generally make up from 2% to 60% of the volume. Data from this study showed TRS concentrations from 0.07% to 70.2% on a dry gas basis. The other major component of NCG is air which has been depleted of part of its oxygen. Although some air enters the system by dissolving in white and black liquors and then stripping back out of them, most air enters through leaks in the system. The oxygen is depleted by reacting with reducing agents, such as Na_2S , in the liquors that it contacts. It is this lack of oxygen that makes NCG non-explosive.

The actual composition will vary widely from system to system, and with equipment condition and operating conditions in the same system.

COMBUSTION PROPERTIES OF NCG

TRS, methanol and turpentine are flammable in the presence of sufficient oxygen, and if contained in a pipeline or vessel, can be explosive. Table I shows the combustion properties of the main components of NCG. The Lower Explosive Limit (LEL) is the lowest concentration of gas, by percent volume, that, when mixed with air, will burn. At lower concentration there is insufficient gas to sustain combustion. Similarly, the Upper Explosive Limit (UEL) is the highest concentration of gas that, when mixed with air, will burn. At higher concentrations there is insufficient oxygen to sustain combustion. The terms LEL and UEL only hold true when sufficient oxygen is present, and other factors are correct to initiate combustion. For a given mixture, a Limiting Oxygen Concentration (LOC) exists which governs

whether gases between the LEL and UEL will actually sustain combustion and possibly explode. LOC can be calculated, but a default value between 10 and 15% O_2 is often used for convenience.

Figure I illustrates this situation. It is based on some test data and the assumption that mixed TRS gases, which also contain other combustibles such as MeOH and turpentine, are flammable over the range of 2% to 50% for all combustibles. The exact shape of this curve has not been determined and will vary depending on the TRS and organic components present.

Point A on Figure I is the pure air case with 21% oxygen, 0% combustible. Point B is the pure combustible case with 100% combustible and 0% oxygen. The two points, C and D, on Line AB represent the LEL and UEL respectively.

The shaded area under CD represents the range of mixtures that are explosive. Point E represents a typical HCLV NCG mixture, which is outside the explosive range.

Another characteristic of flammable gases is flame propagation speed. This is a measure of how fast the flame will travel through the pipeline or vessel once a fire is started. (See Table I). The flame propagation speed for sulfur gases is relatively slow. However, the flame propagation speed for turpentine is extremely fast. Hence, explosions caused by TRS are usually minor, with minimum damage, while explosions caused by turpentine can be catastrophic.

It should be noted that the flame propagation speeds listed in Table I are based on pure compounds in pure air.

The final characteristic is autoignition temperature. This is the temperature at which the gases will start to burn as they are heated up in the presence of oxygen, but in the absence of an ignition source.

TEST MILL INFORMATION

The subject mill is Hammermill Papers, a subsidiary of International Paper Company at Selma, Alabama. The mill produces approximately 1,375 tons per day in eight batch digesters. Both hardwood and softwood are pulped. Blow heat gases are condensed in a conventional direct contact primary condenser, and further cooled by an indirect secondary condenser. Digester relief gases go to a conventional turpentine recovery system. The mill has two multiple effect evaporator lines. Thus, there are four gas streams (blow heat collection, turpentine collection, evaporator hotwells No. 1 and 2, making up this HCLV system.

The gases are individually transported through either 4 inch or 6 inch pipelines. The draft for the turpentine and two evaporator lines is effected with a single steam eductor, while the blow heat collection system has a dedicated eductor. The output of the two eductors is combined, passes through a mist eliminator, and then incinerated in a lime kiln.

TEST METHOD

Gas concentrations, flow rates and explosive condition determinations, were measured and performed using International Papers Mobile Emissions Research Laboratory (MERLAB).

In this study, gases from a batch digester blow heat collection system, a turpentine collection system and two multi-effect evaporator systems were sampled individually and after combining prior to incineration in a lime kiln.

MERLAB is a self-contained gas analysis laboratory custom built on a school bus chassis in 1978. The 29' laboratory section is climate controlled and instruments are rack mounted. A gas sample is pulled continuously from the source to be sampled, conditioned

(particle filtration and moisture removal) at the source, and transported to the lab through heat traced Teflon lines. Nafion membrane gas driers from Perma-Pure Products are employed to remove moisture without condensation. (Methanol is also removed from the sample by the driers, thus actual explosive conditions may be higher than stated here).

Gas velocities at the sample location were estimated using an S-type pitot tube and a pressure transducer/transmitter. Gas temperature was also monitored using a K-type thermocouple and transmitter. These signals were continuously collected by the data acquisition system on MERLAB and used to compute volumetric flow rates for each system and the combined gases to the kiln.

TRS, oxygen (O₂) and total hydrocarbons (THC) were all measured on a continuous basis in MERLAB. TRS was measured using a custom dilution system, an STI quartz furnace, and a TECO pulsed-fluorescence SO₂ monitor. O₂ was measured using a Beckman (now Rosemount) paramagnetic O₂ monitor. THC were measured using a Horiba continuous flame ionization detection system.

Data were acquired on a 24 hour a day basis using a Nelson-Analytical (now PE/Nelson) lab automation system, an IBM compatible personal computer and custom BASIC programming. The custom sample handling system is interfaced to the computer so that periodic, automatic instrument calibration (zero and span gases) is performed. In order to detect short term changes in concentration, the instrument output signals were averaged for two minutes to yield a time weighted average concentration every two minutes (approximately 700 times daily). One second minima and maxima during the two minute averaging period were also recorded. All processed data are printed on a line printer and saved in an ASCII file. PC-SAS language custom programs are used to further analyze the data on-site and produce extensive reports in the field.

Alpha- and beta-pinene concentrations were estimated based on on-site analysis with a (experimental application) Fourier-Transform Infrared (FT-IR) spectrometer equipped with a long path gas cell. Results from this instrument were compared with various special tests and standard MERLAB results to arrive at estimated concentrations consistent with all experimental data.

Explosive condition classifications were performed using literature values for LEL and UEL (see Table 1) and an assumed LOC of 13% O₂. It should be noted that the observed data are all reported in units of "% by volume, dry gas basis". For explosion limit calculations, the concentrations were adjusted to saturation moisture at the observed temperature of each gas stream to reflect actual conditions in the pipe. The following types of gas mixtures were considered "Non-Explosive": those containing flammable gas compounds less than 70% of the LEL, those containing compounds at greater than the UEL, and any mixture containing less than 13% oxygen. Concentrations labelled "Close" are those between 70 and 99% LEL with at least 13% O₂. "Explosive" mixtures are those with at least 13% O₂ and greater than LEL, but less than UEL flammable gas concentrations.

TEST RESULTS

The test results are shown in Table II and Table III and in Figures II, III, IV, V and VI.

The results indicate the wide variability in concentrations of TRS and oxygen. The results show that gases from the turpentine system are in a potentially explosive range about 7% of the time, while evaporator gas blow heat recovery gases, and the combined gases are rarely in an explosive range.

The test results indicate that the blow heat gases, the No. 2 evaporator hotwell gases and the combined gases, were always well outside the explosive range.

In the case of the turpentine gases, these appear to frequently have a lot of air with very little TRS. This mixture occasionally falls into the explosive range.

For the No. 1 evaporator hotwell gases, 99% of the data falls in a small area, well outside the explosive range. All the data outside this normal range occurred on two occasions of about five minutes each, when it appeared that air leaked into the system, possibly due to a vacuum breaker opening up. This diluted the gases and put them near or into the explosive range.

SAFE DESIGN AND OPERATION OF NCG SYSTEMS

Before an explosion can occur, three things must be present. These are a fuel, oxygen and an ignition source. Since we have no control over the TRS, which is our fuel, it then becomes necessary to eliminate or reduce the other two components.

Reducing Oxygen Content

The test data show that under normal operating conditions, NCG is not explosive due to lack of adequate oxygen to support combustion. It is necessary therefore, to design, maintain and operate an NCG system so that no air enters the system, in order to keep the oxygen content low.

This is done by sealing all parts of the system to make them air tight. However, a sealed system can be exposed to high pressure or vacuum under upset conditions. Most storage tanks or evaporator hotwells are not designed to withstand pressure or vacuum. Therefore they must be protected by both pressure and vacuum relieving devices in order to prevent damage to the vessel during upset conditions.

When using a steam ejector to motivate NCG, it is possible to pull a high vacuum under low flow

conditions. In that case, a vacuum breaker could open, allowing air into the system. To overcome this problem, a pressure controller is used on the ejector suction.

Steam ejectors can also reduce the effective concentration of TRS and oxygen. Steam is an inert gas and it is possible to design the ejector such that the steam flow will dilute the NCG to a point outside the explosive range.

Refer to Figure VII. If, for some reason, the NCG coming to the ejector is in the explosive range, Point E, the steam flow will dilute the resulting steam - NCG mixture to Point F, which is outside the explosive range.

For the reasons discussed above, it is necessary to keep the steam in the system from condensing. This requires that all steam lines and all NCG lines after the ejector, be properly insulated to ensure the steam does not condense. If a condenser or scrubber is used after the ejector, and the steam does condense, then some other means of ensuring dilution should be provided. If not, then the NCG will burn back into the transport line whenever the gases get into the explosive range.

Eliminating Ignition Sources

The final item of concern is an ignition source. Fans have traditionally provided an ignition source for NCG system fires. This could be from static sparks, hot spots on the casing if rubbed by the impeller, by a hot impeller shaft due to a bearing failure, or by sparks created by foreign material hitting the impeller. The use of steam ejectors eliminates this ignition source.

Another potential cause of fire is welding. Welding torches have ignited many NCG fires. Lines and vessels containing NCG should be clearly labelled so that they are not

accidentally touched by welding flames or arcs. If welding is necessary, all lines or vessels thought to contain NCG should be thoroughly purged and then checked for combustibles before welding is permitted. Care must also be taken to ensure that welding sparks are not drawn in through vacuum relief devices.

As TRS is known to adsorb onto and then desorb from metal walls, welding should be done immediately after purging and testing for combustibles.

Static electricity can also provide a spark to ignite NCG. All lines and vessels containing NCG must be properly grounded. Otherwise, a static charge may build up, eventually leading to a spark or static discharge. Several explosions have been traced to this mechanism.

Turpentine can provide a second mechanism for static discharge. If sufficient turpentine vapor enters an NCG system, such as during loss of water flow to a turpentine condenser, then some of that turpentine will condense in the piping along with the water vapor also present. As water and turpentine are immiscible, they will decant in the pipeline. At this point, if the interface between the two immiscible liquids is subjected to a shear force, the friction between the two liquids can generate a static spark which will ignite the turpentine. Such a shear force can occur if these liquids enter a fan, or if they cascade from a horizontal piperun down a vertical piperun. As before, several explosions have been credited to this mechanism.

TURPENTINE

Turpentine also has the potential to form explosive mixtures in NCG systems. Table IV shows the turpentine concentrations in the various NCG streams. Under normal conditions, the turpentine concentration is low enough that it rarely creates an explosive mixture.

as much turpentine as possible be removed in the blow heat system and turpentine recovery systems, in order to minimize the risk that an increased concentration of turpentine in the NCG system will create an explosive mixture.

CONCLUSION

The TRS and turpentine components of HCLV NCG systems have the potential to create explosions under certain circumstances. As these gases are normally not combustible due to lack of oxygen, it is necessary to prevent ingress of air into NCG systems in order to reduce the risk of explosion. Modern HCLV NCG systems are designed to keep the NCG outside the explosive range. Consequently, explosions in modern NCG systems are rare.

BIBLIOGRAPHY

1. Burgess, T.L., Kjerulf, E.B., and Tenn, T.I., Tappi, 67 (9):92 (1984)
2. Beckwith, W.F., Tappi, 57 (12):147 (1974)
3. Beckwith, W.F., Tappi, 58 (6):130 (1975)
4. Manufacturing Chemists Association, Chemical Safety Data Sheet SD-22, Methanol, July 1970
5. Manufacturing Chemists Association, Chemical Safety Data Sheet SD-36, Hydrogen Sulfide, February 1968
6. Perry, R.H., Chilton, C.H., and Kirkpatrick, S.D., Perry's Chemical Engineers Handbook, Fourth Edition, McGraw-Hill, 1963
7. Burgess, T.L., 1990 Kraft Recovery Operations Short Course, p.133, Tappi Press
8. Sax, N.I., Dangerous Properties of Industrial Materials, Fourth Edition, Van Nostrand Reinhold, 1975
9. NCASI Report "Special Technical Session on Ring Formation in Lime Kilns Burning Noncondensable Gases", NCASI, January 1989
10. Burgess, T.L., Chapter 3, Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Processes, Second Edition, Tappi Press, Atlanta, GA., 1991

TABLE I
COMBUSTION PROPERTIES OF NCG IN AIR

Compound	Explosive Limits		Flame	Auto Ignition
	Lower	Upper	Speed	Temp
	(Vol.%)	(Vol.%)	(ft/sec (m/s))	°F (°C)
H ₂ S	4.3	45.0		500 (260)
CH ₃ SH	3.9	21.8	1.8 (0.55)	
CH ₃ SCH ₃	2.2	19.7		403 (206)
CH ₃ SSCH ₃	1.1	16.1		572 (300)
Alpha-Pinene	0.8	6.0	505 (154)	487 (253)
Methanol	6.7	36.5	1.6 (0.50)	867 (464)

TABLE II
NONCONDENSIBLE GAS ANALYSIS

Source	Date 1991	% TRS				% O ₂			
		Avg	Min	Max	Data Points	Avg	Min	Max	Data Points
Blow Heat	Sep. 9	49.0	19.1	70.2	104	2.0	0.4	5.0	109
Turpentine	Feb.19-20	2.1	.1	8.3	482	12.1	3.7	20.0	531
Hotwell No. 1	Feb.18-19	59.9	.6	68.4	411	6.0	0	20.5	408
Hotwell No. 2	Jan. 24	59.1	57.7	61.5	20	4.4	4.2	4.6	20
Combined	Sep. 9	49.4	36.2	64.6	112	2.7	1.6	4.6	11.2

TABLE III
EXPLOSIVE POTENTIAL OF NONCONDENSIBLE GAS

Source	% Time		
	Non-Explosive	Close	Explosive
Blow Heat	100.00	0	0
Turpentine	66.42	26.79	6.79
Hotwell #1	99.13	0.65	0.22
Hotwell #2	100.00	0	0
Combined	100.00	0	0

TABLE IV
TURPENTINE CONCENTRATIONS IN NCG

Source	Data Points	Alpha Pinene % Concen.			Beta Pinene % Concen.			Total		
		Avg	Min	Max	Avg	Min	Max	Avg	Min	Max
Turpentine	517	0.16	0	0.45	0.04	0	.10	.20	0	0.55
Hotwell #1	337	0.08	0	0.33	0	0	.01	0	0	.34
Hotwell #2	33	0.15	.08	0.25	0	0	0	0.15	.08	.25

Figure I Explosive Range of NCG

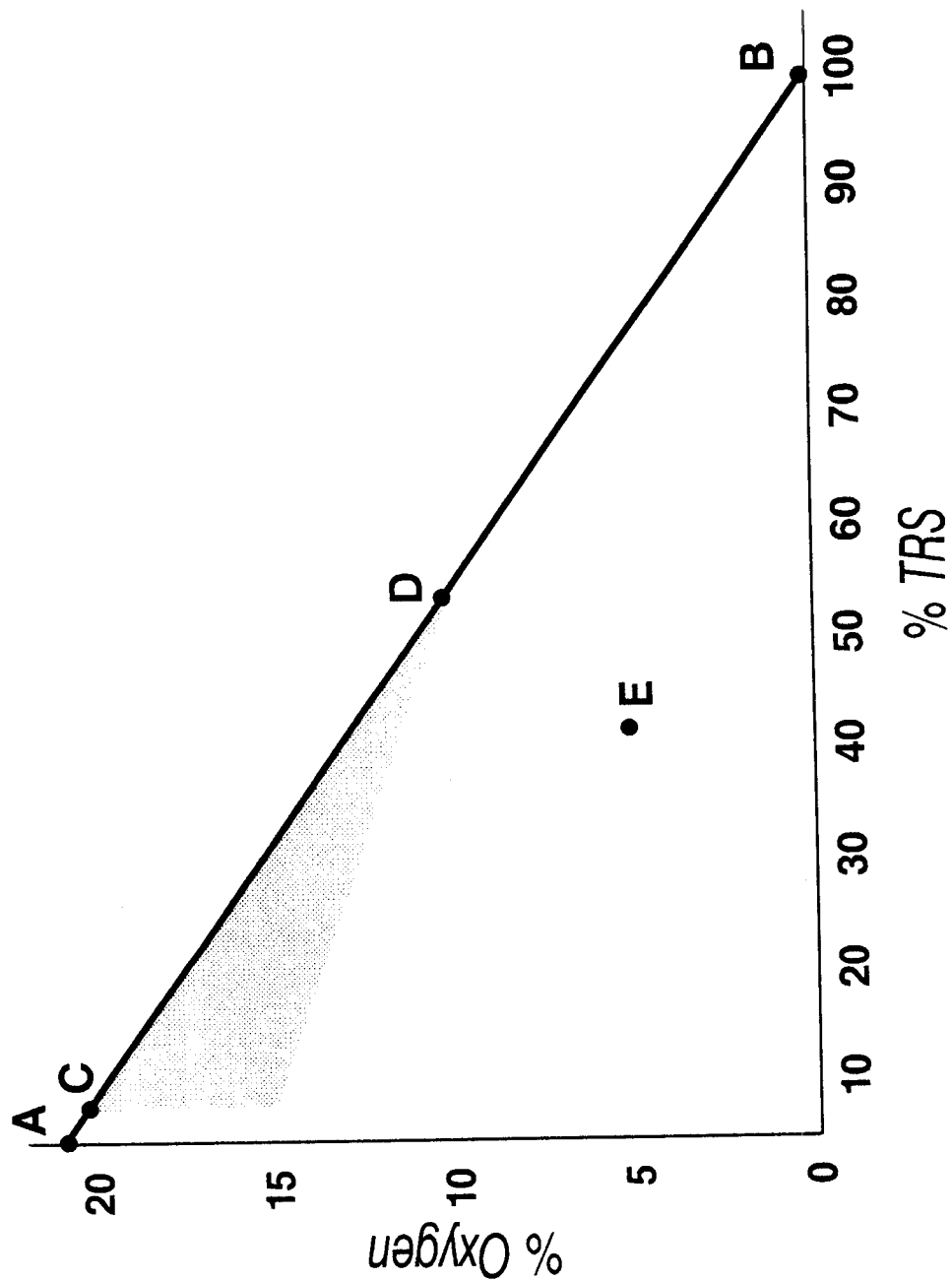


Figure II Explosive Range of NCG

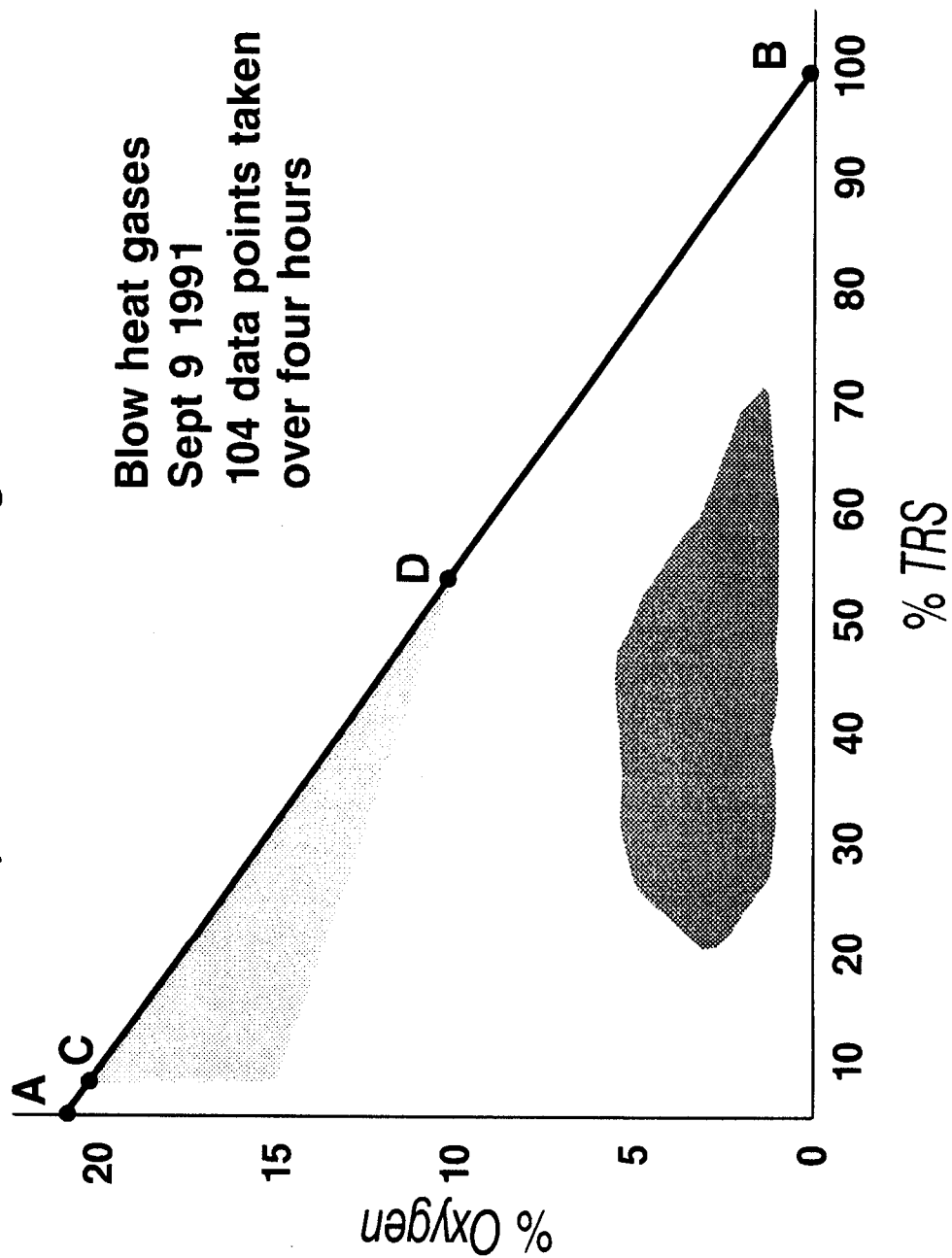


Figure III Explosive Range of NCG

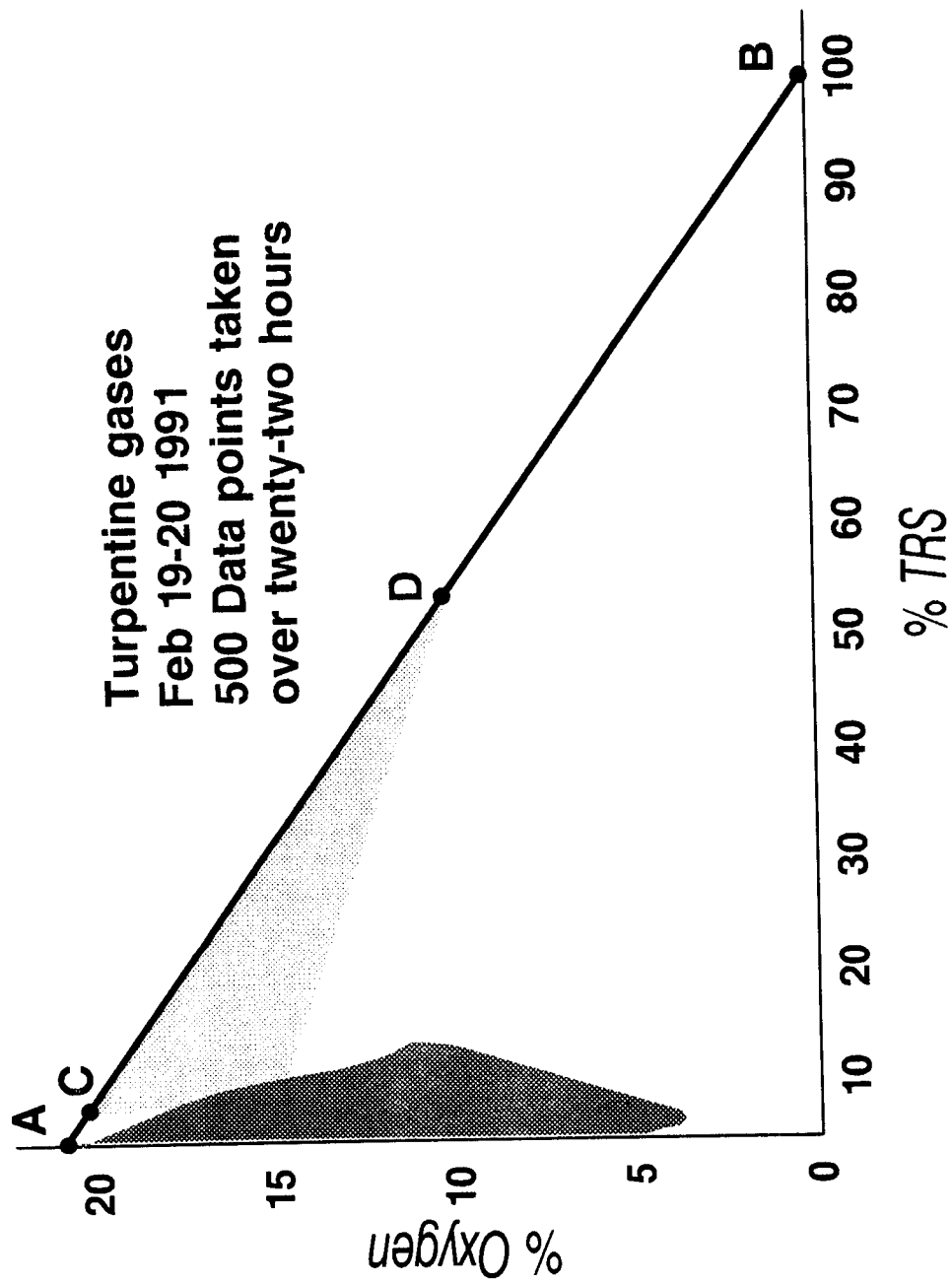


Figure IV *Explosive Range of NCG*

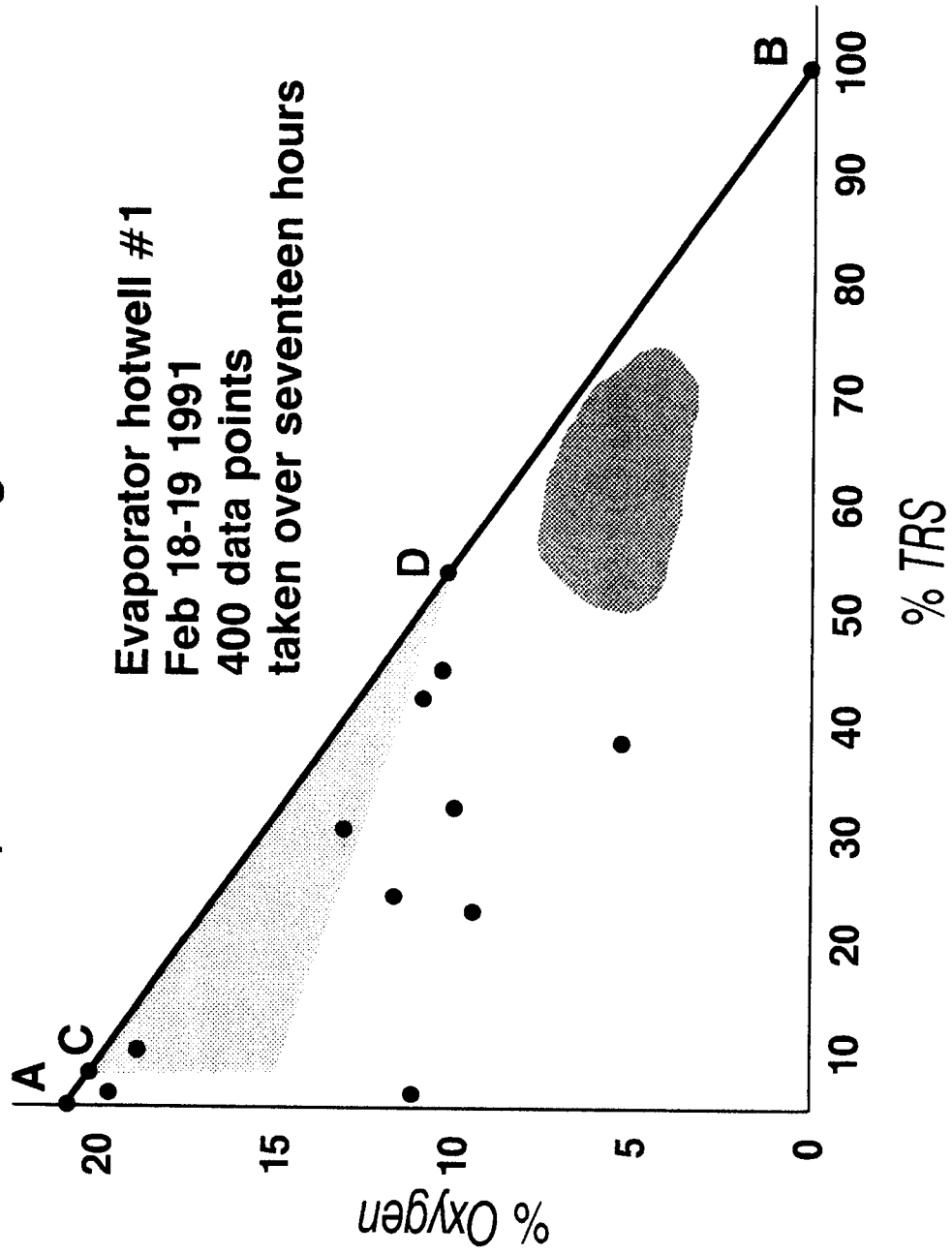


Figure V Explosive Range of NCG

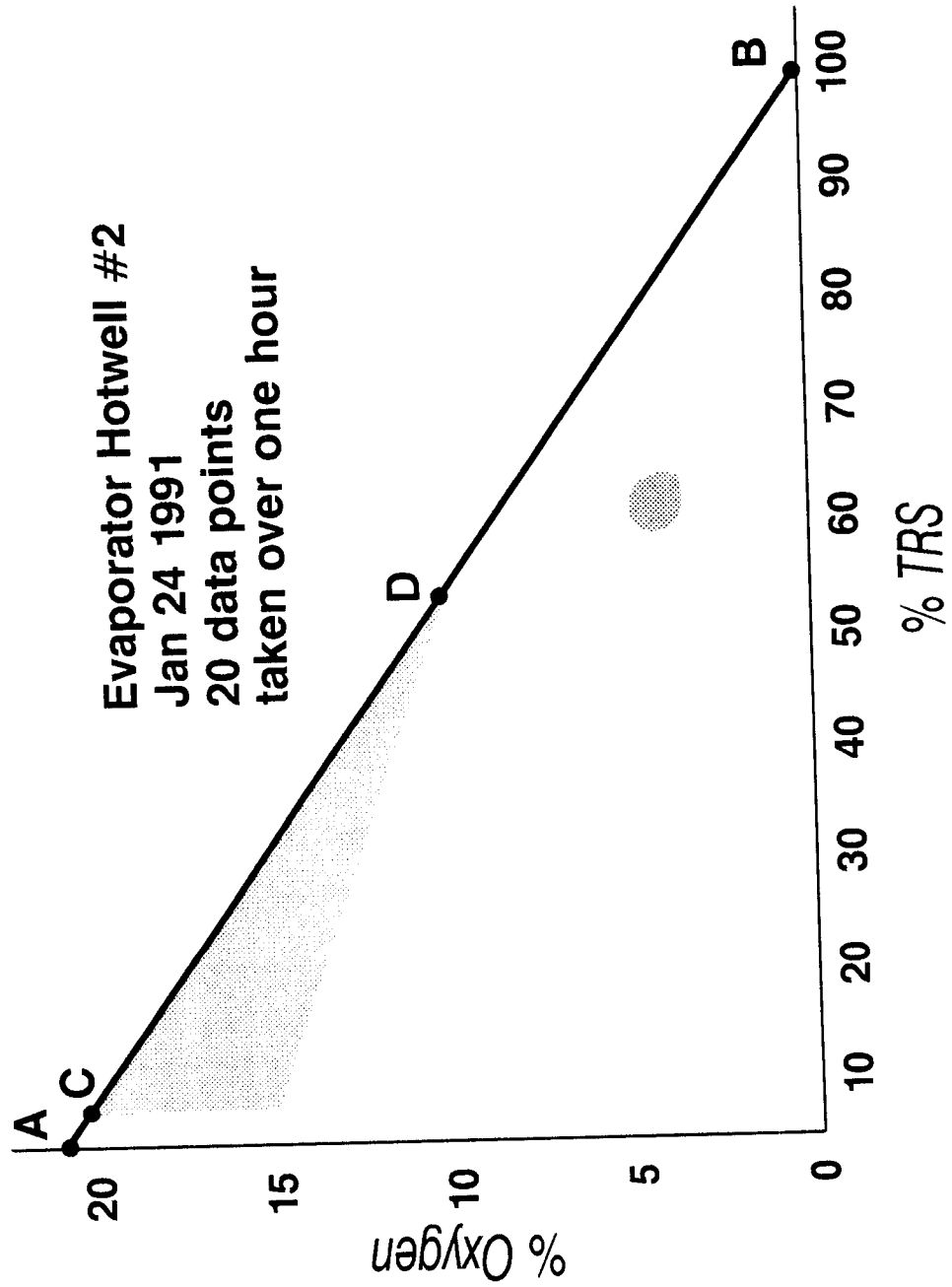


Figure VI Explosive Range of NCG

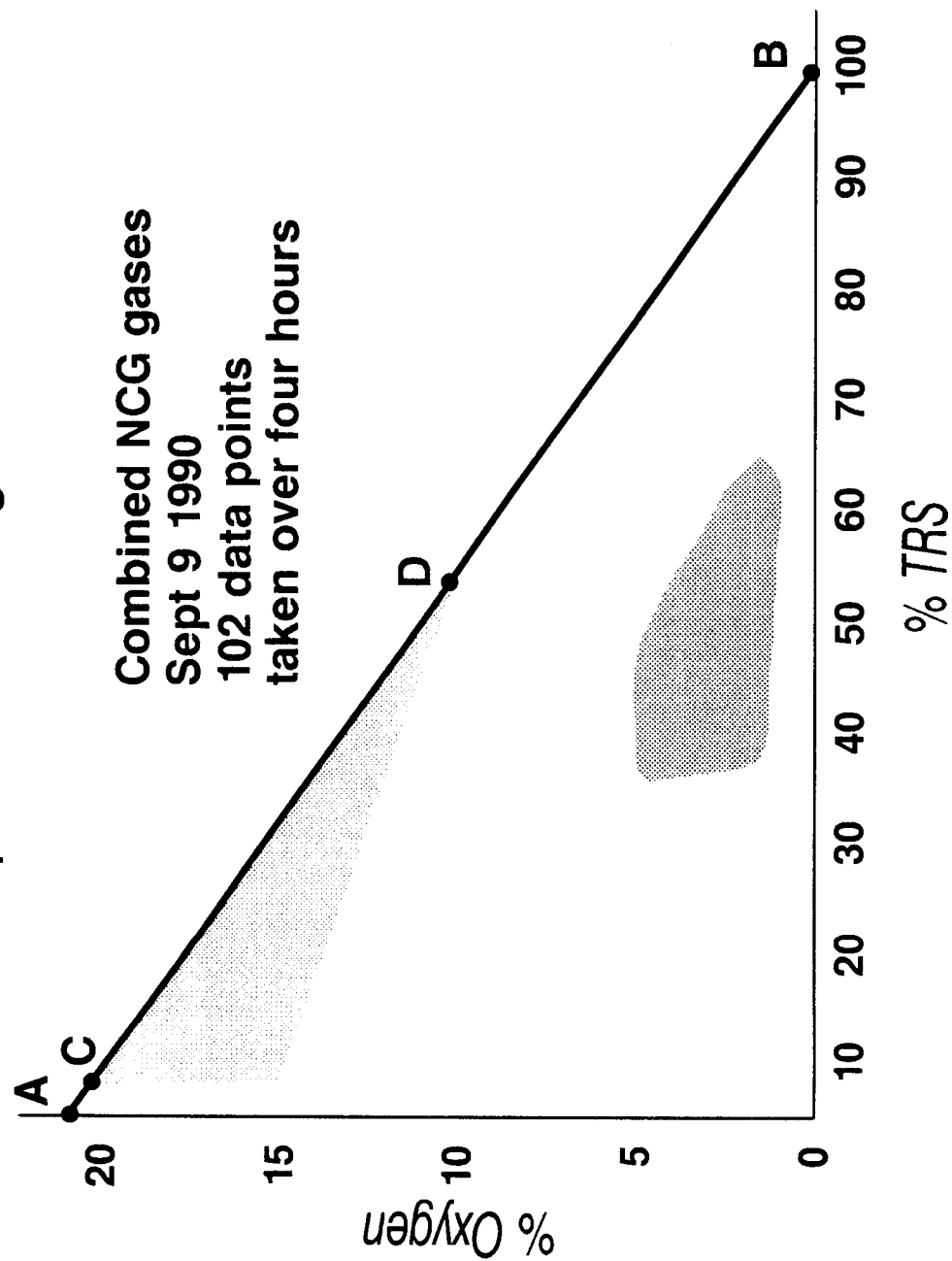
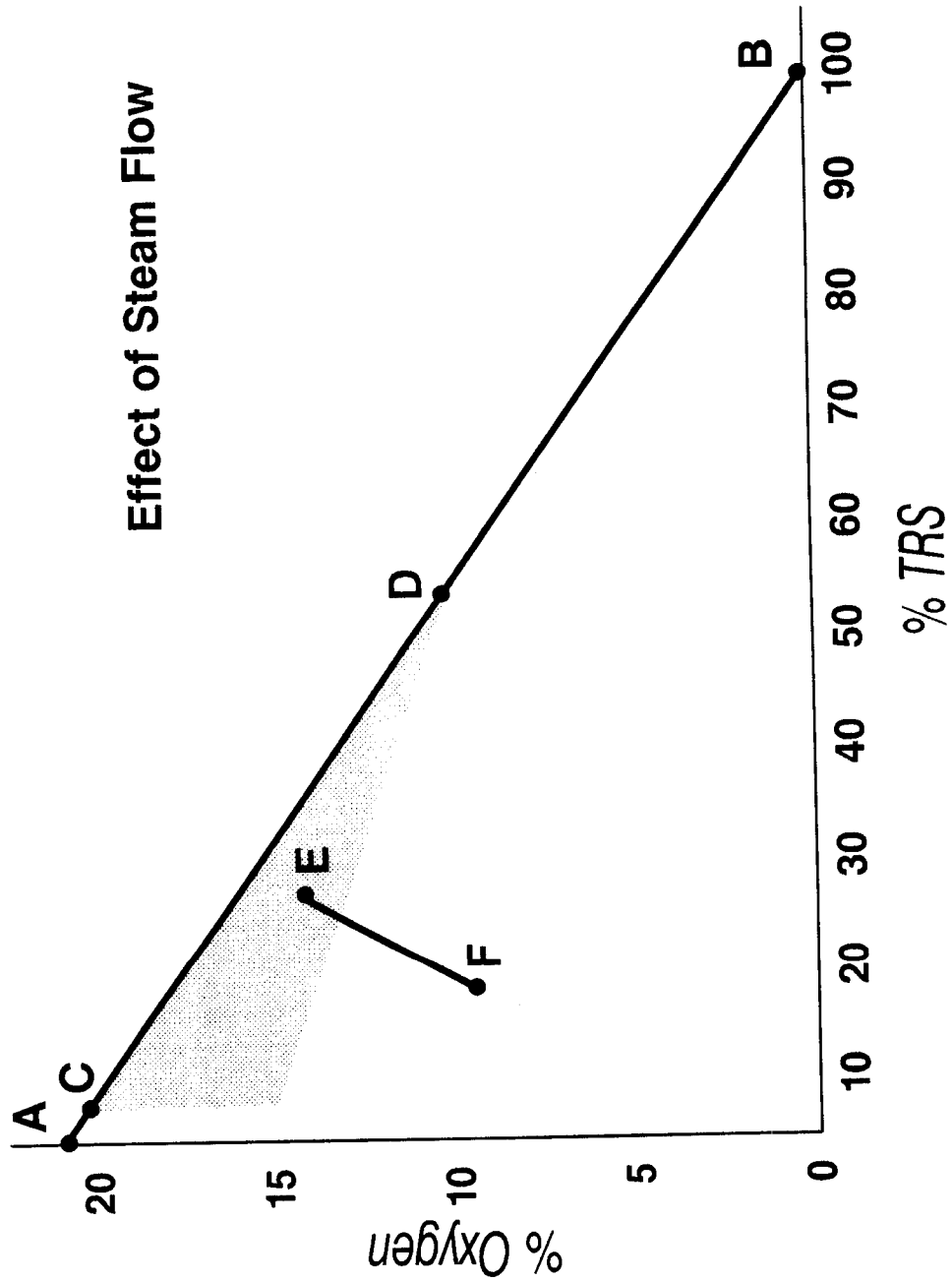


Figure VII Explosive Range of NCG



LIITE 2

**Reappraisal of the role of turpentine vapor in noncondensable gas explosions –
TAPPI Journal April 2010**

Lautkaski Risto

Reappraisal of the role of turpentine vapor in noncondensable gas explosions

RISTO LAUTKASKI

ABSTRACT: Turpentine has been identified as the cause of numerous fires and explosions within the pulp and paper industry. Explosions in the noncondensable gas (NCG) collection systems caused by total reduced sulfur (TRS) compounds have usually been minor and caused minimal damage, but explosions caused by turpentine could be catastrophic. When flammable conditions have been created by insufficient dilution, air leakage into the system, or accumulation and breakthrough of TRS gases or turpentine vapor at a chip bin, it is conceivable that turpentine vapor created near-optimum flammable mixtures more often than TRS gases did. In these cases, the burning velocity would have been close to the maximum. On the other hand, when flammable conditions were created due to insufficient dilution of a stream of high volume, low concentration gases (HVLCs) or due to air leakage into a stream of low volume, high concentration gases (LVHCs), then the flammable mixture formed would be expected to have been off-stoichiometric: lean in the former case and rich in the latter case. In both cases, the burning velocity could have been much lower than in the near-stoichiometric mixture. The violence of explosions caused by turpentine is attributed to its capability to form near-stoichiometric mixtures more easily than the other components of NCGs.

Application: Information in this paper will give designers and users of NCG collection systems insight into the nature of fires and explosions caused by turpentine.

To meet air quality requirements, noncondensable gases (NCGs) generated in the kraft pulping process are collected and disposed of by incineration at the recovery boiler. Noncondensable gases consist of sulfur compounds, referred as total reduced sulfur (TRS) compounds; turpentine (mainly α -pinene); and methanol. **Table I** presents the combustion properties of kraft mill NCGs in air (lower flammability limit [LFL], upper flammability limit [UFL], autoignition temperature [AIT], and fundamental burning velocity S_u).

The data in Table I — except the fundamental burning velocity of hydrogen sulfide [1] — are presented in a number of sources [2–8]. However, the value of the burning velocity of α -pinene — 154 m/s or 506 ft/s — was erroneous in all the sources. This value had already come under criticism: “The value reported for turpentine [154 m/s] is currently being

disputed by some experts in the field, who claim that the velocity is much slower” [5].

According to Allen [9], the value 506 ft/s had been taken from a table of combustion properties of hydrocarbon fuels in Perry and Chilton [10]. That table was adapted from the National Advisory Committee for Aeronautics (NACA) [11], where the number 506 was given as the autoignition temperature of α -pinene in degrees Fahrenheit (506°F = 263°C). During the adaptation, this number was entered in the wrong column. It should be noted that NACA gave no value for the fundamental burning velocity of α -pinene. The correct value is 0.62 m/s [12].

EXPLOSION RISKS OF NCGS

Pulp mill NCG sources are divided into four categories [8]:

1. Low volume, high concentration (LVHC) gases, or concentrated NCGs
2. Overhead vapors from foul condensate steam stripping systems, or stripper-off gases
3. High volume, low concentration (HVLC) gases, or dilute NCGs
4. Chip bin vent gases

LVHC gases consist of relatively high concentrations of TRS compounds and air depleted of nearly half of its oxygen content. The TRS compounds are typically present at concentrations between LFL and UFL, which would be flammable in mixtures with air. Because these gases do not contain sufficient oxygen to allow for ignition, LVHC systems are designed to minimize air ingestion and thus reduce the hazard of flammability.

Compound	LFL, %	UFL, %	AIT, °C	S_u , m/s
Hydrogen sulfide	4.3	45	260	0.46
Methyl mercaptan	3.9	21.8	--	0.55
Dimethyl sulfide	2.2	19.7	206	--
Dimethyl disulfide	1.1	8.0	300	--
α -pinene	0.8	6.0	253	(154) 0.62
Methanol	6.7	36.5	464	0.50

I. Combustion properties of kraft mill NCGs in air.

Component	Liquid, mass%	Vapor, mole%	LFL-UFL, %
Methyl mercaptan	0.0227	10.9	3.9–21.8
Ethyl mercaptan	0.0714	8.4	2.8–18.0
Dimethyl sulfide	0.408	44.9	2.2–19.7
α -pinene	37.0	18.6	0.8–6.6
β -pinene	62.5	17.4	0.8–6.7

II. Liquid and vapor phase compositions of turpentine.

Stripper-off gases are a mixture of methanol, water vapor, and TRS compounds. Methanol is present at higher concentrations than in LVHC gases. The combustible components in HVLC gases typically are present at levels well below their individual lower flammability limits. Oxygen levels in HVLC gases approach the oxygen level of ambient air.

The combustible components in chip bin vent gases are also present at concentrations below their respective LFLs. However, chip bin vent gases at softwood pulp mills differ from other HVLC gases because they have the potential to contain significant quantities of turpentine, sometimes at concentrations approaching its LFL [8].

Attempts to collect and burn NCGs were first tried in the late 1950s with systems that collected the gases in pipelines and used fans to move the gases. These systems usually diluted the LVHC gases with air below their flammability limits. This approach was not always successful, especially with concentrated gases that came from digesters and evaporators; many early systems experienced fires and explosions.

In the early 1970s, a system was developed in Sweden that kept the LVHC gases undiluted and used steam ejectors to move the gases. This system virtually has eliminated explosions in LVHC systems, and is the accepted method for handling LVHC gases [5].

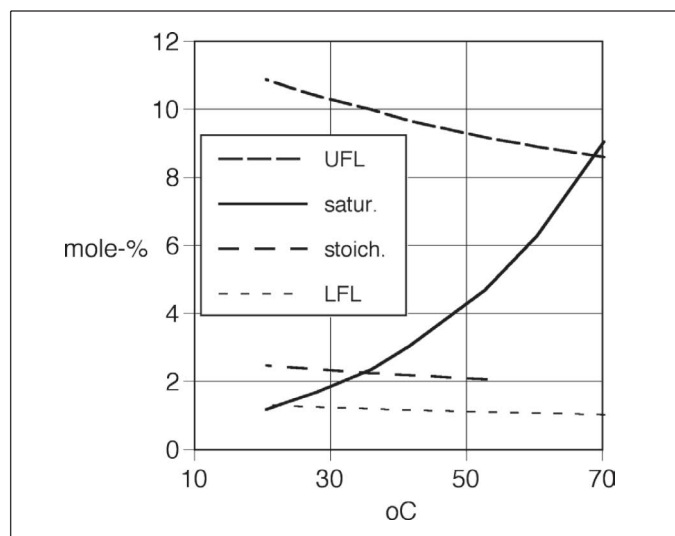
Flammability of turpentine vapors

Woodward and Lygate [12] investigated an explosion in a vapor collecting manifold of three storage tanks for crude sulfate turpentine that occurred in 1995. They made a five-component model in which all heavier components were represented by β -pinene. **Table II** presents the compositions of liquid and vapor phases in equilibrium at 21°C and the flammability range of each component.

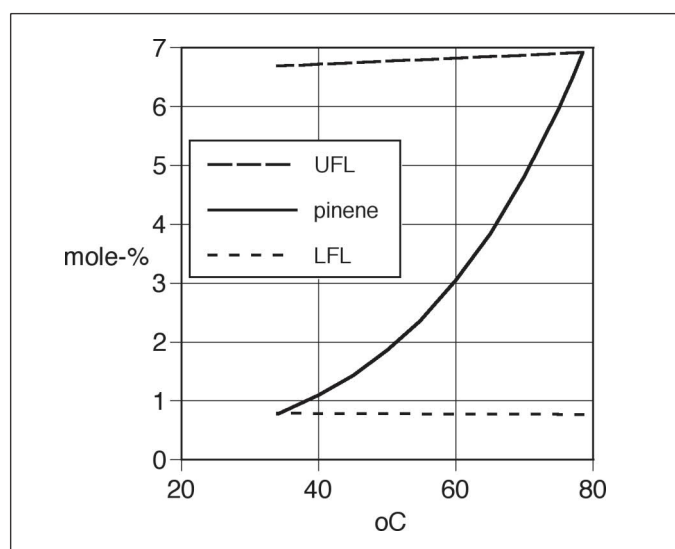
Mashuga and Crowl [13] estimated the flammability limits of crude sulfate turpentine using the Le Chatelier rule (Eq. 1):

$$\frac{1}{LFL} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{LFL_i} \quad (1)$$

where y_i is the mole fraction of the i th component and LFL_i is the lower flammability limit of this component. Equation 1 was also used to estimate the upper flammability limit. The



1. Saturated vapor pressure, stoichiometric concentration, and flammability limits of crude sulfate turpentine [12].



2. Saturated vapor pressure and flammability limits of turpentine containing no TRS.

flammability range at 21 °C was estimated to be 1.3%–10.9%. **Figure 1** shows that both flammability limits and the vapor concentration corresponding to stoichiometric mixture decreased with increasing temperature, due to an increase in the mole fractions of the pinenes in the vapor. Figure 1 also shows the saturated vapor pressure curve. In addition, saturated vapor was flammable between 22°C and 69°C and formed stoichiometric mixture with air at 35°C.

The lower temperature limit of flammability LTL (upper temperature limit of flammability UTL) of a flammable liquid is defined as the temperature at which the vapor content of a saturated vapor-air mixture is equal to the lower (upper) flammability limit [14]. Thus, the LTL and UTL of crude sulfate turpentine are 22°C and 69°C, respectively.

In Table II, TRS compounds constituted about 64 mole% of the vapor phase. It is instructive to perform the same calculation for turpentine with no dissolved TRS. According to

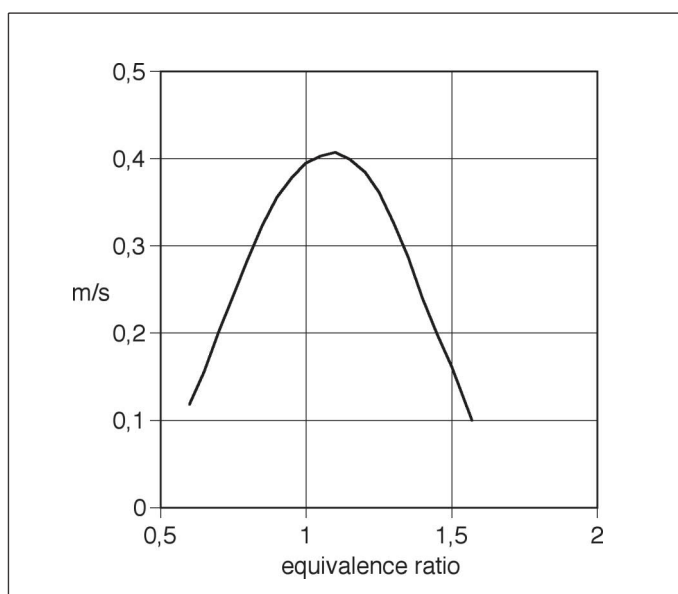
Bodurtha [15], relative decrease of the LFL with increasing temperature is 0.0008/K. This number is also the relative increase of the UFL. The vapor pressures of α -pinene and β -pinene were calculated using information from Hawkins and Armstrong [16].

Figure 2 shows the plots of the resulting flammability limit and saturated vapor pressure curves. From Fig. 2, it can be concluded that the saturated vapor is flammable between 34°C and 78.5°C. Equivalently, the LTL and UTL of pinene are 34°C and 78.5°C, respectively. The stoichiometric concentration of pinene $C_{10}H_{16}$ is 1.86% and corresponds to the saturated vapor pressure at 50°C.

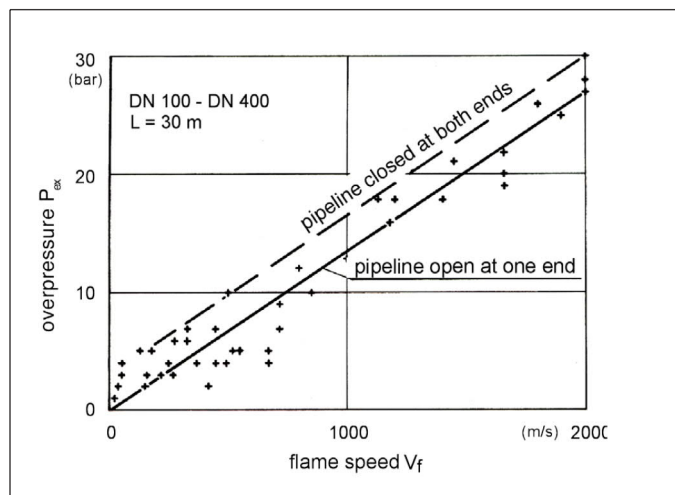
Normal temperatures in a HVLC collection system are 50°C–90°C before cooling or condensing and 40°C–50°C after cooling. Most of the time, temperatures in an HVLC collection system are between the LTL and UTL of turpentine. However, in climates where softwood pulp mills operate, temperature on the top of a chip bin, where gases are collected, is usually below the LTL.

Abnormal situations with temperatures outside these ranges include shutdowns and process failures. During a shutdown, collection system temperature can decrease below normal, and turpentine condensate formation in the system will increase. When the system is started or heated up again, turpentine condensate will evaporate and increase the concentration of turpentine vapor in the HVLC gas stream above LFL.

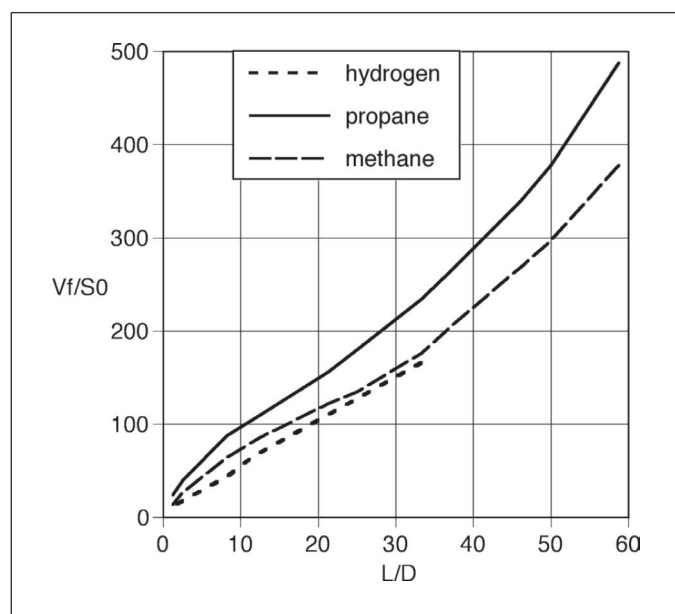
In many installations, the chips in a chip bin are steamed with flash steam. The most critical process failure in a chip bin system is when flash steam passes through the chip layer and finds its way to the HVLC collection system. At that time, turpentine concentration will increase dramatically. The situation becomes even worse when gases are cooled down in an HVLC condensing system, where most of the moisture is condensed away from the gas stream [17].



3. Effect of fuel concentration on burning velocity of propane [18].



4. Explosion overpressure in a pipe of diameter 100 mm–400 mm and length 30 m [20, Fig. 1–63].

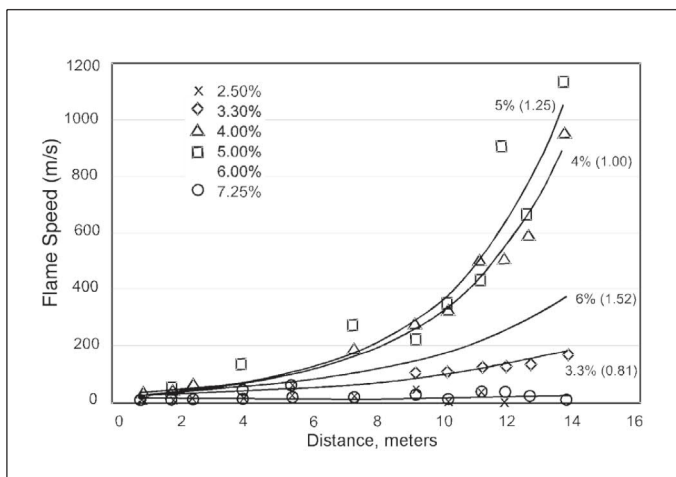


5. Flame speeds in a 400-mm pipe ignited at the closed end by a spark gap [20] for methane, propane, and hydrogen divided by the respective laminar burning velocities.

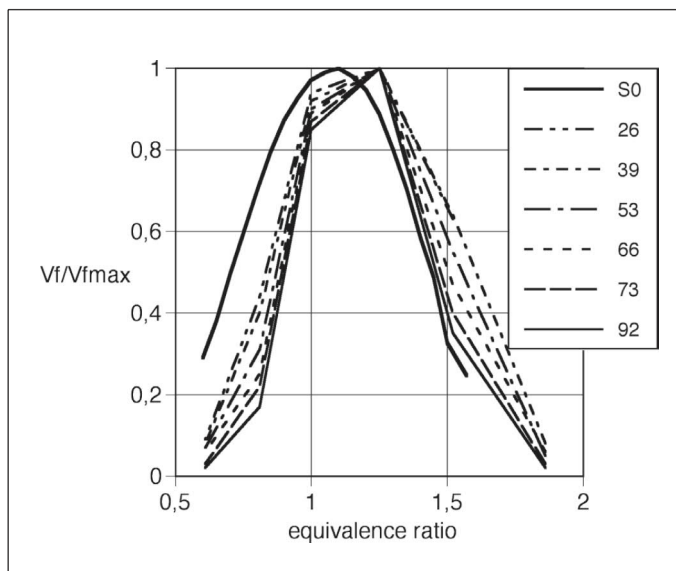
Flame speed and burning velocity in pipe explosions

The laminar burning velocity of a flammable mixture S_0 is defined as the velocity at which the flame zone propagates relative to the velocity of the unburned gas ahead of it. The maximum value of laminar burning velocity corresponding to the so-called optimum mixture is found on the fuel-rich side of the stoichiometric mixture. This value (fundamental burning velocity) S_u is given in Table I for the NCGs.

Laminar burning velocity goes to zero when the fuel concentration approaches either flammability limit. **Figure 3** shows the laminar burning velocity of propane plotted as a function of the equivalence ratio ϕ [18]. The value of the equivalence ratio ϕ is found by dividing the value of the ratio of fuel moles to air moles in the mixture by the correspond-



6. Effect of fuel concentration on flame speed of propane in a 152-mm pipe [21, Fig. 6].



7. Flame speeds at equidistant points of propane-air mixtures with different equivalence ratios in a 152 mm pipe [21] divided by the maximum values of the flame speed. The ratio of burning velocity S_0 [18] to fundamental burning velocity is drawn with a thick line.

ing value of the stoichiometric mixture. For propane, the maximum value of S_0 is 0.41 m/s at $\phi = 1.1$. The LFL (2.2%) and UFL (9.5%) of propane [19] correspond to the values $\phi = 0.54$ and $\phi = 2.50$, respectively.

In fact, the laminar burning velocity of any flammable gas or vapor as a function of ϕ behaves qualitatively the same way as that of propane. When the concentration is near either flammability limit, the burning velocity is much lower than at the optimum mixture.

The speed with which the flame front travels through a flammable mixture, measured with respect to some fixed position, is called the flame speed v_f . In practice, flame speed is not usually the same as burning velocity. During combustion, the flame front is often pushed forward by the effect of gases trapped behind it. This is the case when a flammable mixture is confined in a pipe and ignited at a closed end. The

flame speed v_f is the (vector) sum of the burning velocity and the flow velocity u (Eq. 2):

$$v_f = \frac{A_f}{A_0} S_f + u \quad (2)$$

where A_f is the area of the flame, A_0 is the pipe cross section, and S_f is the burning velocity of the mixture. When the flow of unburned mixture is laminar, $S_f = S_0$. In a turbulent flow, the mixing of fuel and air is more effective because of turbulent eddies, and S_f is higher than S_0 . The turbulent burning velocity, however, depends upon the degree of flow turbulence, which also increases the flame area A_f .

In practice, there are many difficulties in taking into account the flame area correction in Eq. 2 even when $u = 0$. Because of these difficulties, different fuels and flammable mixtures are compared on the basis of their laminar burning velocities [19].

When a pipe is closed at the ignition end and open at the other, the flow velocity u is parallel to the burning velocity. The flow velocity is high, at 80%–90% of the flame speed. Bartknecht [20] performed flame propagation experiments in straight pipes with diameters of 100 mm, 200 mm, 400 mm, and 1,600 mm. The pipes were filled with optimum propane-air mixtures. Bartknecht concluded that the explosion overpressure acting perpendicular to the pipe wall will change linearly with the flame speed v_f independent of the pipe diameter and the flammable mixture, as illustrated in Fig. 4.

Figure 5 shows the flame speeds measured in a 400-mm pipe filled with optimum mixtures of methane, propane, and hydrogen with air [20] divided with the respective fundamental burning velocities (methane 0.37 m/s, propane 0.41 m/s, hydrogen 3.1 m/s). The curves are plotted as functions of the ratio L/D where L is the length and D is the diameter of the pipe. The scaled flame speed curves in Fig. 5 have similar forms and lie close to each other.

Chatrathi and others [21] used straight pipes with a diameter of 152 mm, 254 mm, or 406 mm and an L/D ratio of approximately 98. Experiments were performed with mixtures of propane, ethene, and hydrogen with air. Flame speed as well as flame acceleration changed in order of increasing laminar burning velocities: propane (0.41 m/s) < ethene (0.70 m/s) < hydrogen (3.1 m/s). Experiments in the 152-mm and 406-mm pipes also showed similar behavior, thus this behavior was found to be independent of pipe diameter.

Chatrathi and others [21] also investigated the effect of fuel concentration on the flame speed in a pipe ignited at the closed end. Figure 6 presents the results from tests in a 152-mm pipe filled with different propane-air mixtures [21]. At compositions nearest the optimum one of 4.0% and 5.0% ($\phi = 1.0$ and 1.25, respectively), the flame speed accelerated rapidly and exceeded sound velocity at L/D of about 75. The next fuel concentrations of 3.3% and 6.0% ($\phi = 0.81$ and 1.52, respectively) were approximately midpoint between the flam-

mability limits and the optimum level. Although the flame speeds were reduced by about 75%, the flame propagation was still rapid. Changing the fuel concentration from stoichiometric to 2.5% and 7.25% ($\phi = 0.61$ and 1.86 , respectively), caused the flame speed to drop significantly and not accelerate. It should be noted that the flame did propagate, although slowly. Arrival times at the end of the 15-m-long pipe exceeded 1 s.

The flame speeds of propane-air mixtures in Fig. 6 at equidistant points of the 152-mm pipe have been divided by the maximum flame speed at each point. The maximum flame speeds were measured for the 5% mixture with an equivalence ratio of 1.25. **Figure 7** presents the resulting curves plotted with the burning velocity of propane from Fig. 3. The curves of the scaled flame speeds lie close to one another. This means that the ratio of the flame speed corresponding to a given value of equivalence ratio ϕ to the flame speed of an optimum mixture does not change much as the flame propagates along a pipe.

Figure 7, however, does not show the behavior of flame speed near the optimal mixture since no experiments were performed between $\phi=1.0$ and $\phi=1.25$. The curves of scaled flame speeds have the same form as the curve of burning velocity, but are shifted to higher values of ϕ .

These conclusions can be extended to any flammable mixture burning in a pipe closed at one end or at both ends. The consequences of a pipe explosion can be predicted based on the equivalence ratio ϕ of the mixture and length to diameter ratio L/D of the pipe. Provided that the ratio L/D is large enough, rapid flame acceleration will occur at near-optimal compositions ($\phi \approx 1$), leading to high flame speeds and explosion overpressures. If, however, the pipe fails, combustion gases are vented and explosion overpressure is reduced. On the contrary, if the mixture is near either flammability limit, the flame will propagate slowly with only a small overpressure, causing little or no damage to the pipe.

Explosion risks of turpentine

The following are some observations from several authors who have discussed the explosion risks caused by turpentine contained in the NCGs:

“Most explosions or fires in foul-gas systems can be traced to turpentine collecting in the system by condensing in low spots or to a slug of turpentine vapor entering the system because of an upset in the turpentine condensing system” [2].

“Many of the flashbacks that are attributed to noncondensable gas systems may actually be fine aerosols of turpentine that ignite in the line just prior to the incineration point” [22].

“Turpentine has been identified as the cause of numerous fires and explosions within the pulp and paper industry. One of the main concerns with turpentine is its immiscibility with water and thus its ability to decant as a floating layer on foul condensates. Any reheating or excessive splashing, such as in a fan casing, of a system containing pools of turpentine can immediately create high levels of combustibles. ... It is nor-

mally assumed that turpentine will be present in saturation concentrations at the collected temperatures. This may not always be the case, but for a safe design the conservative assumption should be taken” [23].

“The burning velocity of sulfur gases is relatively slow. However, the burning velocity for turpentine ... is extremely fast ... Explosions caused by TRS are usually minor, with minimum damage, while explosions caused by turpentine can be catastrophic. While noncondensable gas systems are designed to handle the burning velocity of TRS, it is not practical to design against the burning velocity of turpentine. For this reason, it is very important to minimize the amount of turpentine entering the NCG system” [5].

CONCLUSIONS

Burgess attributes the violence of explosions caused by turpentine vapor to the erroneous value of the burning velocity of α -pinene [5]. As concluded by Chatrathi and others [21], flame speed and, consequently, the overpressure in pipe explosions depend significantly on the fuel concentration. Indeed, explosions of NCGs can be violent if the equivalence ratio ϕ is close to the optimum one. The conclusion by Burgess [5] can be explained if the presence of turpentine vapor caused the content of flammable gases to be near the optimum one.

This is related to process conditions in the collection systems. In the actual explosion incidents, flammable conditions were created by insufficient dilution, air leakage into the system, changes of temperature during shutdown and startup, or accumulation and breakthrough of turpentine vapor at a chip bin.

When the flammable conditions were created due to insufficient dilution of a stream of HVLC gases, or due to air leakage into a stream of LVHC gases, the flammable mixture formed is expected to have been off-stoichiometric: lean in the former case and rich in the latter case. In both cases, the value of burning velocity could have been much lower than in the near-stoichiometric mixture case.

On the other hand, changes of collection system temperature during shutdowns and startups, as well as accumulation and breakthrough of turpentine vapor at a chip bin, are expected to have created near-optimum mixtures more often than in the two situations mentioned previously. Then, the burning velocity would be close to the maximum one.

This explains why high concentrations of turpentine vapor have caused violent explosions in NCG systems. It also underscores the necessity to avoid the various mechanisms resulting in such concentrations. **TJ**

ACKNOWLEDGEMENTS

The author thanks R&D Manager Mikko Anttila for supervising the study on explosion risks of NCG collection systems on behalf of Metso Power Oy, Tampere, Finland, and Product Manager Tuomo Hilli for information about the process conditions of NCG collection systems. He is also indebted to Tra-

vis Allen of Weyerhaeuser Company, Federal Way, WA, USA, for his aid in tracing the original error on the burning velocity of turpentine.

LITERATURE CITED

1. Vervisch, L., Labegorre, B., and Réveillon, J., *Fuel* 83: 605(2004).
2. Burgess, T., Kjerolf, E.B., and Tenn, T.L., *Tappi J.* 67(9): 92(1984).
3. Burgess, T. and Young, R., *1992 Environmental Conference Proceedings, Book 1*, TAPPI Press, Atlanta, GA, USA, p. 81.
4. Bell, M., *Pulp Paper* 70(6): 127(1996).
5. Burgess, T., 1996 *Kraft Recovery Short Course Proceedings*, TAPPI Press, Atlanta, p. 4.2-1.
6. Allen, T., *Pulp Paper* 75(4): 39(2001).
7. Black Liquor Recovery Boiler Advisory Committee (BLRBAC), "Thermal oxidation of waste streams in black liquor recovery boilers," BLRBAC, 2002, pp. 9, 12. Available [online] www.blrbac.org/RecommendedPractices/WasteStreams.pdf.
8. Varma, V. K., "Experience with the collection, transport, and burning of kraft mill high volume low concentration gases," Special Rept. No. 03-03, National Council for Air and Stream Improvement, Southern Regional Center, Gainesville, FL, USA, 2003. Available [online] plaza.ufl.edu/callie/special.report.03-03.pdf.
9. Allen, T., personal communication.
10. Perry, R.H. and Chilton, C.H., *Chemical Engineers' Handbook*, 4th edn., McGraw-Hill, New York, NY, USA, 1963, p. 9–33.
11. National Advisory Committee for Aeronautics (NACA), "Basic considerations in the combustion of hydrocarbon fuels with air," Rept. 1300, NACA, Washington DC, 1957. Available [online] naca.central.cranfield.ac.uk/reports/1957/naca-report-1300.pdf.
12. Woodward, J.L. and Lygate, J., *Proc. Saf. Prog.* 21(3): 171(2002).
13. Mashuga, C.V. and Crowl, D.A., *Proc. Saf. Prog.* 19(3): 112(2000).
14. Britton, L.G., Cashdollar, K.L., Fenlon, W., et al., *Proc. Saf. Prog.* 24(1): 12(2005).
15. Bodurtha, F.T., *Industrial Explosion Prevention and Protection*, McGraw-Hill, New York, 1980, p. 19.
16. Hawkins, J.E. and Armstrong, G.T., *J. Am. Chem. Soc.* 76: 3756(1954).
17. Hilli, T., personal communication (2009).
18. Bosschaart, K.J., "Analysis of the heat flux method for measuring burning velocities," Ph.D. thesis, Technical University of Eindhoven, The Netherlands, 2002, pp. 65–76, Appendix D. Available [online] alexandria.tue.nl/extra2/2003/0699.pdf.
19. Harris, R.J., *The Investigation and Control of Gas Explosions in Buildings and Heating Plant*, London, E & FN Spon, 1983, pp. 8–14.
20. Bartknecht, W., *Explosions, Course, Prevention, Protection*, Springer, Berlin, 1981, pp. 56–65.
21. Chatrathi, K., Going, J.E., and Grandestof, B., *Proc. Saf. Prog.* 20(4): 286(2001).
22. Johnston, J., 1993 *Kraft Recovery Operations Short Course Proceedings, Book 1*, TAPPI Press, Atlanta, p. 147.
23. Wright, J.M. and Lund, G., 1994 *International Environmental Conference Proceedings, Book 1*, TAPPI Press, Atlanta, p. 285.

ABOUT THE AUTHORS

Metso Power Oy asked VTT to perform a literature study on explosions in collection systems of noncondensable gases. I have performed several literature studies and consultations on gas explosions, but this was the first one for the pulp and paper industry. My biggest challenge was to identify and describe situations with high concentrations of turpentine vapor, so I consulted an expert to provide insights on those situations.

While conducting the literature study, I found the most surprising thing to be the persistence of a misconception deriving from a misprint on the burning velocity of turpentine.

The information in this paper should be useful in avoiding explosions due to high concentrations of tur-

pentine vapor. For a future step, the erroneous burning velocity of turpentine and the conclusions deriving from it should be rectified in documents such as "Thermal Oxidation of Waste Streams in Black Liquor Recovery Boilers" by the Black Liquor Recovery Boiler Advisory Committee (BLRBAC) [7].



Lautkaski

Lautkaski is senior research scientist with VTT, Technical Research Centre of Finland in Espoo, Finland. E-mail Lautkaski@vtt.fi.

LIITE 3

**Estimation of amounts and collection degree of modern pulp mill NCG flows –
ICRC 2014 presentation**

Kirsi S. Hovikorpi, Esa K. Vakkilainen



Estimation of
amounts and collection degree of
modern pulp mill NCG flows
Kirsi S. Hovikorpi, Esa K. Vakkilainen

Contents

- Introduction
- NCG collection process
- NCG sources
- NCG analyzes
- NCG volume flows
- NCG collection degrees
- Conclusion

Introduction

- Non condensable gases = NCG
- Concentrated (CNCG) and diluted (DNCG) and SOG (Stripper Off Gases)
- Sources are known quite well
- Most problematic aspects are to understand the affects of gas formation
 - Amounts (m^3/h , m^3/h)
 - Concentrations
 - Variations of the contents

Introduction

- Clear definition of whether a source is
 - concentrated CNCG (i.e. above the UEL) or
 - diluted DNCG (i.e. below the LEL)
- Mixing of the two types of NCG (gas and condensate) can result in an explosive mixture
- Recently also the fugitive emissions of TRS have gained attention

Introduction

- NCG system of the modern kraft pulp mill can be designed
 - copying old known process designs
 - following the newest technology and innovations allowing for new process solutions in the different pulp mill departments

NCG collection process

- Modern pulp mills are designed to be malodorous gas free
- zero level of TRS emissions from liquor processes during normal mill operation

CNCG collection process

- CNCG are collected from totally closed system without any air leaking possibility, by using low-pressure steam ejectors or water ring vacuum pumps
- Mechanical design according to the used low pressure steam design values (pressure and temperature) and full vacuum

DNCG collection process

- DNCG systems are designed as closed as possible, minimizing dilution air, by using fans and condensing systems
- Mechanical design varies, typically between 10 ... 50 kPa(g) positive pressure and -10 ... -30 kPa(g) negative pressure.
- Mechanical design temperature varies depending on the pulp mill departments, process temperatures and mill standards.

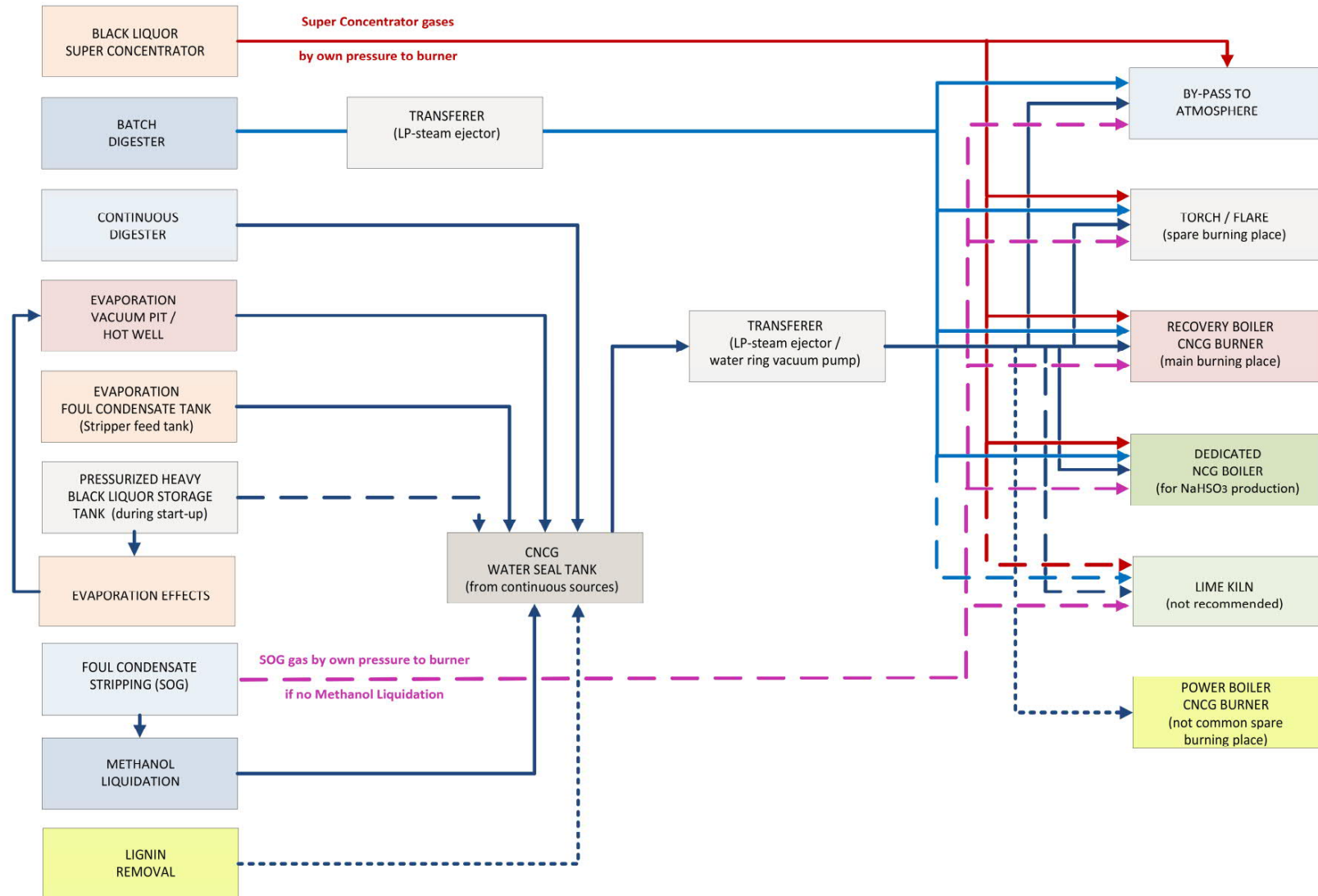
NCG sources

- Kraft pulp mill NCG sources are from departments where wood, pulp and liquors are handled causing malodorous gas releases and air emissions if they are led straight to the atmosphere.
- Departments like
 - cooking plant
 - fiberline
 - evaporation
 - recausticizing

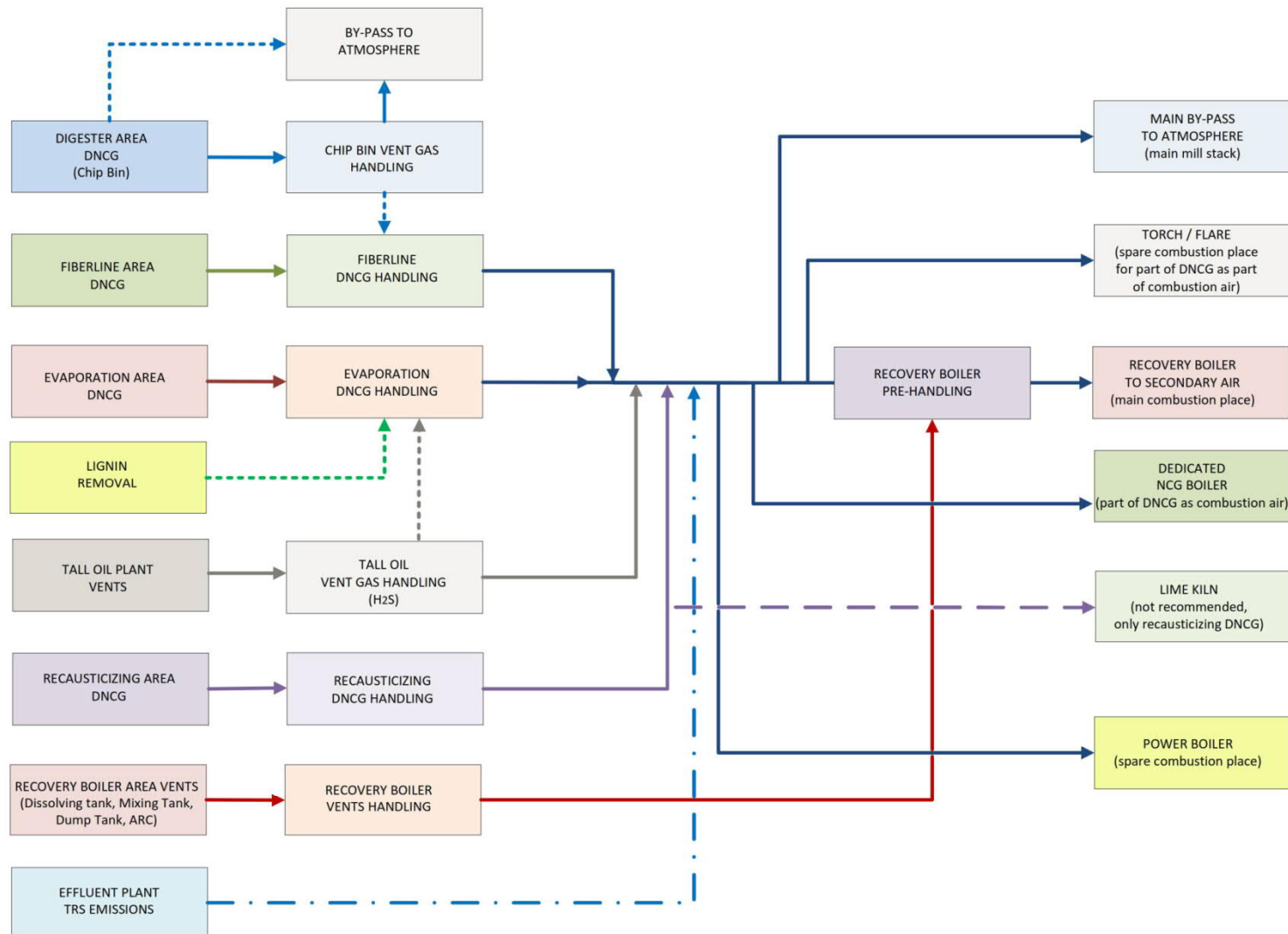
NCG sources

- To increase the performance of the processes to use released TRS contaminated process streams (flashing) and different TRS contaminated condensates might cause new TRS emission sources and also process risks.

CNCG sources



DNCG sources

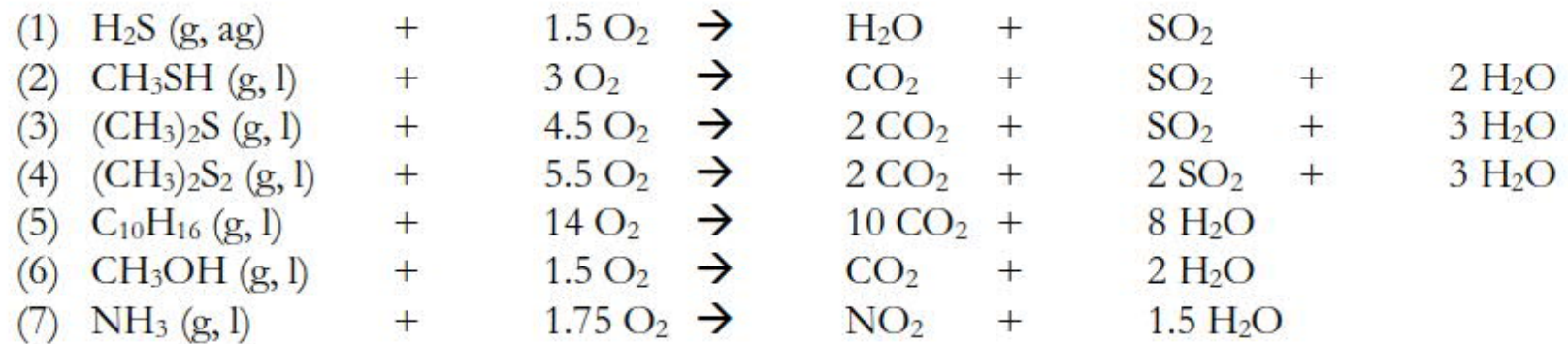


NCG analyzes

- It is important to understand
 - Difference between DNCG and CNCG
 - Different TRS (H_2S , MM, DMS, DMDS) and VOC amounts and their concentrations and condensations
 - Different heat values of compounds

NCG analyzes

- Oxidation of TRS



NCG analyzes

- CNCG composition depends on several actors like
 - used wood material
 - digester type (continuous or batch)
 - rate of digester pulp production
 - white liquor sulphidity %
 - black liquor dry solid content (DS%)
 - need for liquor heat treatment
 - methanol content on the wood

NCG analyzes

- Sulphur emissions in Finland 1992 → 2015

	1992	2015	Päästön muutos / Change
	päästöt /emissions	päästöt / emissions	2015/1992
	kg / tuotantotonni / production	kg / tuotantotonni / production	%
COD, kemiallinen hapenkulutus	31,10	9,72	-69 %
BOD, biologinen hapenkulutus	5,70	0,66	-88 %
Kiintoaine / Solids	3,32	0,89	-73 %
P	0,04	0,01	-79 %
N	0,32	0,13	-57 %
AOX	1,12	0,12	-90 %
NOx	1,80	1,27	-30 %
SO2	2,00	0,28	-86 %
Hiukkaset / Particles	1,23	0,16	-87 %
➔ Rikkipäästöt (sellu) 1) / Sulphur emissions (pulp)			
1)	1,01	0,04	-96 %
CO2 2)	478	162	-66 %
Kaatopaikkajätteet / Solid wastes	89	5	-94 %
Jäteveden määrä milj. m ³ /t / Effluent water billion m ³ /t	70	31	-56 %
1) Hajukaasupäästöt, TRS / Malodorous emissions, TRS			
2) Vertailu vuoteen 1990 / Comparison till year 1990			

NCG volume flows

- When estimating the NCG flows for designing the system, it is important to
 - know used process solutions
 - from where NCGs are forming and released
 - are sources diluted or concentrated
 - is there a possibility for turpentine or methanol condensing
 - which kind of process and flowing media connections are supposed to be used

NCG volume flows

- NCG handling system can still be designed
 - according to the old design methods or
 - according to the updated modern design methods.

CNCG volume flows

Department	range kg S/ADt	range m ³ n/ADt		Modern m ³ n/ADt
Batch cook blowing	0.4 – 0.8	5 - 15		-
Batch cook gassing	0.1 – 0.2	1.0 – 3.0		-
Continuous cooking	0.1 – 0.4	1.0 – 4.5		4.5
Stripper	0.5 – 1.0	15 - 25		*
Evaporation plant	0.4 – 0.8	1 - 10		6 - 10
Methanol processing	0.5 – 2.0	1.0 – 2.0		3
Black liquor heat treatment	2 - 3	1.5 – 3.0		**
Super concentrator	2 - 5	1.5 – 6.0		-
Total	2 - 5	3 - 40		12.5 - 16.5

* Stripper Off Gases (SOG) are led to methanol liquidaion.

** Black liquor heat treatment non-condensable gases are led to evaporation effects and from there to evaporation plant CNCG flow.

DNCG volume flows

Department	kg S/ADt	m ³ n/ADt		Modern m ³ n/ADt
Vent gases from continuous cooking	0.1 – 0.5	100 - 400		40 – 50 ***
Vent gases from Super Batch cooking (evacuation air, vents from non-pressurized tanks)	0.1 – 0.5	150 - 300		-
Washing plant vent gases	0.05 – 0.1	100 - 200		100 – 250 ****
Tall oil cooking plant vent gases	0.05 – 0.2	2 - 3		40
Tank vent gases, evaporation plant (atmospheric pressure tanks)	0.1 – 0.4	20 - 30		30
Causticizing plant - Lime kiln area	0.01 – 0.1	5 - 10		30 - 80
Total	0.1 – 0.5	300 - 400		240 - 450

*** Chip bin vents only, **** fiberline DNCG

NCG collection degrees

- Modern mills are closed systems for NCGs.
- Collection degree designed 100% for TRS
- Design capacity for NCG incineration should allow for treating more than 100 % of NCG gas generated during normal operating conditions.
- Collection degree varies depending on the authorities, chosen processes, equipment and use of different re-used streams (condensates, flash steam) on the processes.

NCG collection degree

- From scientific standpoint collecting NCGs so that nothing are never smelling is impossible.
- Modern practice has proven that collecting NCGs so that mill is in practice never smelling is possible.

NCG collection degree

- When operating properly most of the new pulp mills are odour free
- The key for odour free mill is limitation of TRS emissions during
 - upsets
 - equipment malfunctions
 - operator errors and
 - unforeseen occurrence of multiple simultaneous emissions.

Conclusion

- Modern mills are following the newest design methods
- Modern mills have closed NCG collection systems (CNCG and DNCG)
- CNCG and DNCG volume flows and sulphur content can still vary a lot
- Depending on the authorities collection degree varies

LIITE 4

**Estimation of amounts and collection degree of modern pulp mill NCG flows –
ICRC 2014 paper**

Kirsi S. Hovikorpi, Esa K. Vakkilainen

ESTIMATION OF AMOUNTS AND COLLECTION DEGREES OF MODERN PULP MILL NCG FLOWS

Kirsi S. Hovikorpi¹, Esa K. Vakkilainen¹

¹⁾ LUT School of Energy Systems
Lappeenranta University of Technology
Lappeenranta, Finland

Abstract: The aim of this study was to estimate modern kraft pulp mill non-condensable gas (NCG) amounts and collection degrees from departments where wood, pulp and liquors are handled causing malodorous gas releases and air emissions if they are led straight to the atmosphere. In this study, the used data is collected from references which are in public domain such as published articles and diploma and final works.

The scope of the study was firstly to collect NCG measurements and mill design data, secondly to analyze the data by using estimations for amounts of NCG gas and sulphur formations and thirdly collect information of the modern used processes. Some observations are shared with regard of the effect of the production capacity, used wood material, process solutions and other operating factors of the kraft pulp mill if any.

Keywords: Kraft pulp mill, non-condensable gas, fiberline, evaporation, recausticizing

INTRODUCTION

On the kraft pulp mills the malodorous non condensable gas sources are known quite well /2/. It is important to understand the malodorous gas collection to design it as effective and safety as possible. The most problematic aspect is to understand what process conditions and configurations affect the formation of the malodorous gas amounts, their concentration and variations in their content. Especially important is to find out how to avoid or at least minimize the exceptional total reduced sulphur (TRS) gas emissions due to process disturbances on gas collection, handling and combustion systems. TRS exceptional emissions share of the total TRS emissions can play significant role if interference situations are repeated. The target that is disturbed contributes this significantly /2/.

There must be clear definition of whether a source is concentrated (i.e. above the UEL) or diluted (i.e. below the LEL) otherwise the mixing of the two types of NCG can result in an explosive mixture /17/. Recently also the fugitive emissions of TRS in the modern pulp mills have gained attention. One of the TRS fugitive emission sources on the older pulp mills are the tank farms, which consists of several open systems to atmosphere /2/. European Union has made available reference documents that have been drawn as part of the exchange of information carried out in the framework of Article 13(1) of the Industrial Emissions Directive (IED). The Best Available Techniques (BAT) reference documents, the so-called BREFs (as well as a few other reference documents) have been adopted under both the IPPC Directive and the IED. The "BAT conclusions" is a part of the of a BAT reference document containing the parts laying down the legally binding conclusions. According to Article 14(3) of the IED, BAT conclusions shall be the reference for setting the permit conditions to installations covered by the Directive. The BREF contains detailed instructions of how to handle and collect NCGs on the modern kraft pulp mills.

The NCG system of the modern kraft pulp mill can be designed copying the old known process designs, or following the newest technology and innovations allowing for new process solutions in the different pulp mill departments. The next chapters will handle the new design.

Non-condensable gases (NCG)

In the kraft pulp mills, on the cooking process, the cooking chemicals react with wood chips and dissolve organics like lignin from the pulp. The main sulfur compounds in the non-condensable gases (NCG) are: H_2S , CH_3SH , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ and $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$. Other common organic compounds in the NCG gases are: methanol (CH_3OH) and turpentine ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$). Typically there is also some ammonia (NH_3). In some measurements (done by gas chromatography) acetone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), acetaldehyde ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) and butanone (methylethylketone, MEK, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) have been observed.

European commission's IPPC BAT BREF defines;

"Malodorous gases - often referred to as non-condensable gases (NCG) - contain gases released during the manufacturing of kraft pulp and volatile compounds entering with the wood. The gases released during cooking, black liquor handling and causticizing, i.e. hydrogen sulphide, methyl mercaptan, dimethyl sulphide and dimethyl disulphide, are strongly odorous compounds, which give malodorous gases their characteristic aroma. The volatile compounds entering with the wood raw material, i.e. turpentine and methanol, are not odorous in a pure state, but in pulp mills they contain impurities in the form of odorous components." /21/

Concentrated non-condensable gases (CNCG)

Concentrated non-condensable gases (CNCG) originate mainly from the cooking plant, evaporation plant or from the stripping of foul condensates. The total amount of sulphur in concentrated non-condensable gases in a modern chemical pulp mill is in the range of 2 – 6 kg S/ADt /15/ and is normally higher at hardwood (birch, eucalyptus) pulping than at softwood (pine, spruce) due to the different lignin structure. For process reasons, the amount and the TRS composition of concentrated non-condensable gases may vary widely. Typical amounts of CNCG collected from different sources in a kraft pulp mill are shown in Table 1.01.

Stripper off-gases (SOG)

Stripper off-gases (SOG) refer to concentrated non-condensable gases originating from the stripper. This gaseous mixture contains methanol (30 to 50 w-%) as well as TRS compounds, different terpenes (mainly α -pinene), other high molecular weight organic compounds /23/, and steam at saturated steam conditions that can be hotter than other CNCG streams.

Dilute non-condensable gases (DNCG)

According to the European commission's IPPC BAT BREF DNCG are the major contributors to the diffuse emissions from kraft pulp mills. Dilute malodorous gases (DNCG) have low concentration of smelly compounds, but the releases are relevant and may account for a significant share of the total emission from the pulping process.

"Dilute non-condensable gases are collected from tanks and equipment in the fiber line (chip pre-steaming, screening, pulp washing, ventilation of various tanks that contain black liquor), the evaporation plant, tall oil cooking plant and causticizing plant (e.g. smelt dissolver). Non-condensable gases from pressurized liquor tanks should be handled as concentrated non-condensable gases. Dilute non-condensable gases contain the same components as concentrated non-condensable gases but have so much leakage air that their concentrations are considerably lower." /21/

NCG COLLECTION PROCESS

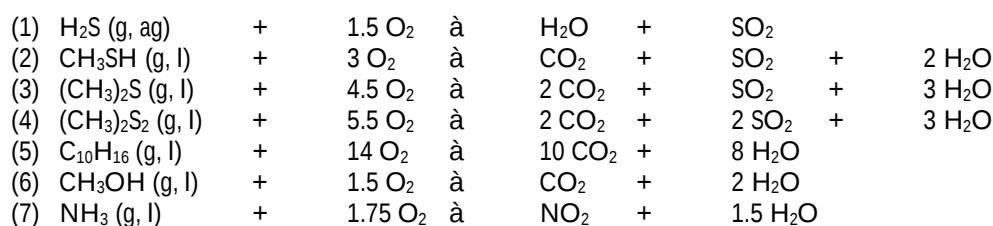
The modern pulp mills are designed to be malodorous gas free, so emit zero level of TRS emissions from liquor processes during normal mill operation. Due to process operating difficulties and equipment failures venting to atmosphere might be a last option. However there still might be some TRS emissions coming from various unregulated sources during normal mill operation.

Both DNCG and CNCG gases are burnt in the recovery boiler, CNCG gases in a separate CNCG burner and condensed and pre-heated DNCG gases as part of combustion air on the secondary and in the older design on the tertiary air levels. The CNCG are collected from totally closed system without any air leaking possibility to the collection system. The DNCG systems are designed as closed as possible, excess dilution air is tried to be minimized.

The gas composition varies widely from the system to system, and especially due to process disturbances within the same system. The main variables which have an effect to the CNCG composition, concentration and volume from different collection sources are the used wood species (softwood, hardwood), white liquor sulfidity level, firing black liquor dry solids content (needed liquor heat treatment) and digester type. Especially important in the modern pulp mills are how the weak black liquor is handled after the digester (flashing liquor). For DNCG the main variables which are affecting to the composition and volumes are used collection style, wood species, equipment, process connection variations and process temperatures.

Oxidation of TRS

Total reduced sulphurs (TRS) of the NCGs' can be oxidized using a suitable device which often is the recovery boiler or dedicated NCG combustion device. Similar reactions are occurring in the lime kilns, biomass boilers and the flares. To reduce SO₂ formation, an alkaline TRS washing scrubber for sulphur washing for CNCG gas stream has been used especially when using a flare as a spare burning place. The flare just oxidizes the TRS compounds without sulphur recovery.



CNCG SOURCES

The main sources of the concentrated non-condensable gases (CNCG) are digester (digester relief condenser, decanter, underflow tank, turpentine storage tank), black liquor evaporation (vacuum pit/hot well), vent from tightly closed foul condensate tank (stripper feed tank), foul condensate stripper, methanol tank (if methanol liquidation plant) and from lignin removal (if the mill has lignin removal system /15/), Figure 1. /17/

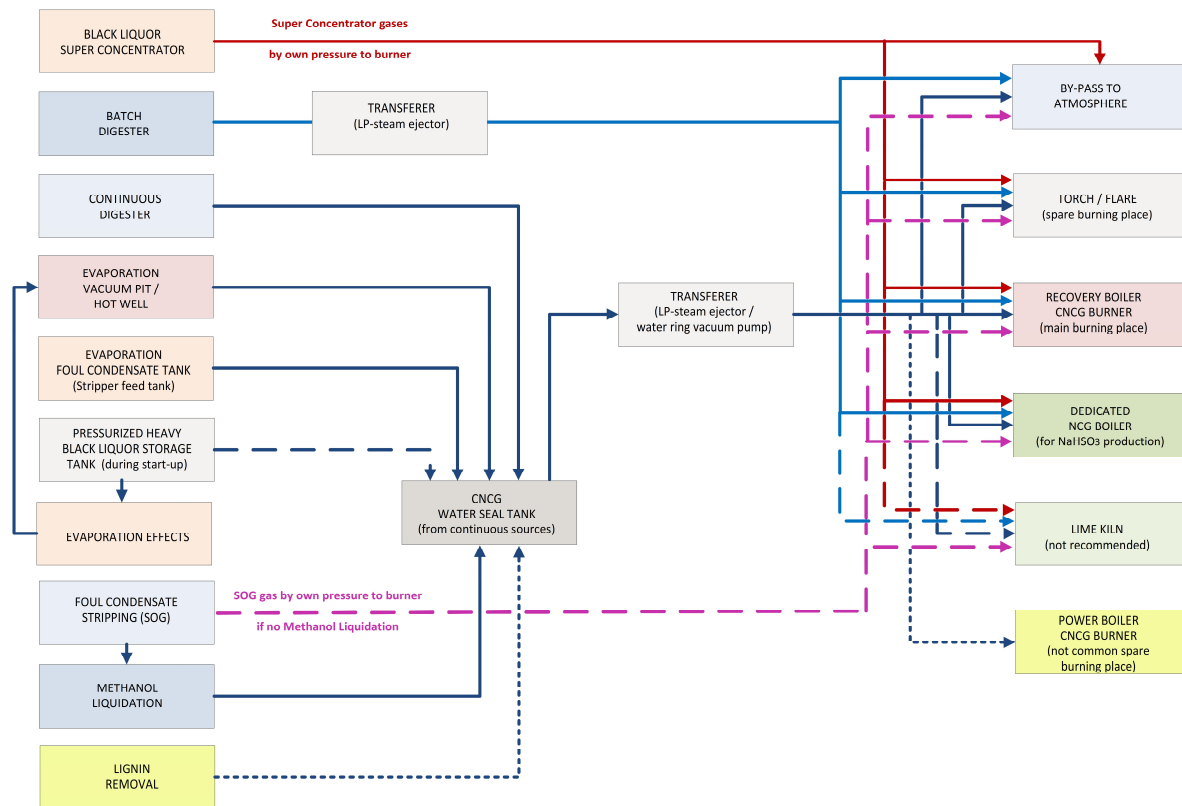


Fig. 1 Different sources, handling, transferer and destruction places of the CNCG on the modern kraft pulp mills

Depending on the cooking (continuous or batch), handling of the flash steam (reboiler) and need of liquor heat treatment (as fired black liquor dry solid content), the CNCG streams from the continuous cooking are connected to a common continuous CNCG collection system water seal tank to where all other continuous CNCG streams are coming by their own separate lines with own individual pressure control (PIC) loops (own measurement and control valve). The gases are led under the water seal tank water surface to keep all incoming gas stream lines at all times separate from each other. If in the digester washing liquor system, a reboiler (indirect steam production) has been used, the need for CNCG gas collection line to the common CNCG collection might not exist. The concentrated non-condensable gases of the digester area are released at the evaporation system if the weak black liquor from the pulp washing section of the digester is not flashed on the digester area.

The CNCG gas stream from the batch digester must be handled in its own lines until own CNCG burner nozzle, totally separate from the other CNCG to take into account the large variations in volume flows and pressure peaks. Also the condensate collection is separated, own system.

When heavy black liquor dry solid concentration is under 75%DS an atmospheric firing liquor tank is a common solution. Released TRS gases from atmospheric tank are led to the diluted non-condensable gas (DNCG) collection together with gas collection from other evaporation liquor tanks. One important development in modern recovery boiler operation is the "high-solids firing which refers to burning black liquor at solids contents greater than 75% /16/. Depending on the liquor heat treatment process common solution is to lead CNCG gases from liquor heat treatment to some of the evaporation effect to recover the energy. This increase the evaporation CNCG gas volume flow and sulphur content in the gas.

In the modern green field mills, the digester black liquor flashing has several handling possibilities and variations which have an effect for CNCG collection and system design. Depending on the fresh steam need and use on the digester area, and the design of the black liquor flashing process, the TRS components of the digester process will stay in the black liquor and release on the evaporation plant processes which increase the TRS amount from evaporation. This is due to so called reboiler which produces fresh medium pressure steam for the chip bin use. The

mills which do not have a reboiler lead flash steam stream (which includes non-condensable TRS gases released from the digester black liquor) to chip bin as part of fresh steam for wood chips pre-steaming. This flash steam connection has caused several explosions on DNCG combustion systems.

If SOG gases are led straight to the NCG burner without methanol liquidation, this can be done by own process pressure, normally 10 ... 15 kPa(g). The pressure of the gas at the stripper condenser discharge is much higher than other CNCG streams. Common CNCG gas pressure after ejector to the burner is 3 ... 5 kPa (g) without any additional pressure control low-pressure steam feed to the CNCG burner nozzle.

The SOG stream must be handled always in its own lines, totally separate from the other CNCG system (gas and condensate sides) to handle the differences in pressure and also to prevent condensation of the SOG constituents (methanol, turpentine and steam condensate) in the collection system and facilitate burning (different process temperatures). The condensate collection is totally separated own system for SOG.

If the SOG gases are led to the methanol liquidation instead of straight to the NCG burner, the non-condensable gases from methanol liquidation can be led to the common, continuous CNCG collection system consisting of a water seal tank, to where all other mill continuous CNCG sources are coming by own separate lines under the water surface. When SOG is led to methanol liquefaction, a more stable and reliable NCG incineration process will be achieved, also in disturbance situations in the evaporation plant and stripper /23/.

When designing the kraft pulp mill CNCG system, it is important to understand and also know the different variations of the baths of the concentrated non condensable TRSs after the final process solutions of the digester area and evaporation area are chosen.

DNCG SOURCES

Depending on the design methods of the NCG system, diluted non condensable gas (DNCG) collection system and handling has two main variations; totally closed system (with over/under pressure seals and closed overflows of each collection tank separately) and totally or partly open system (with own vent lines of each collection source to prevent tank collapse and/or taking dilution air), Figure 2.

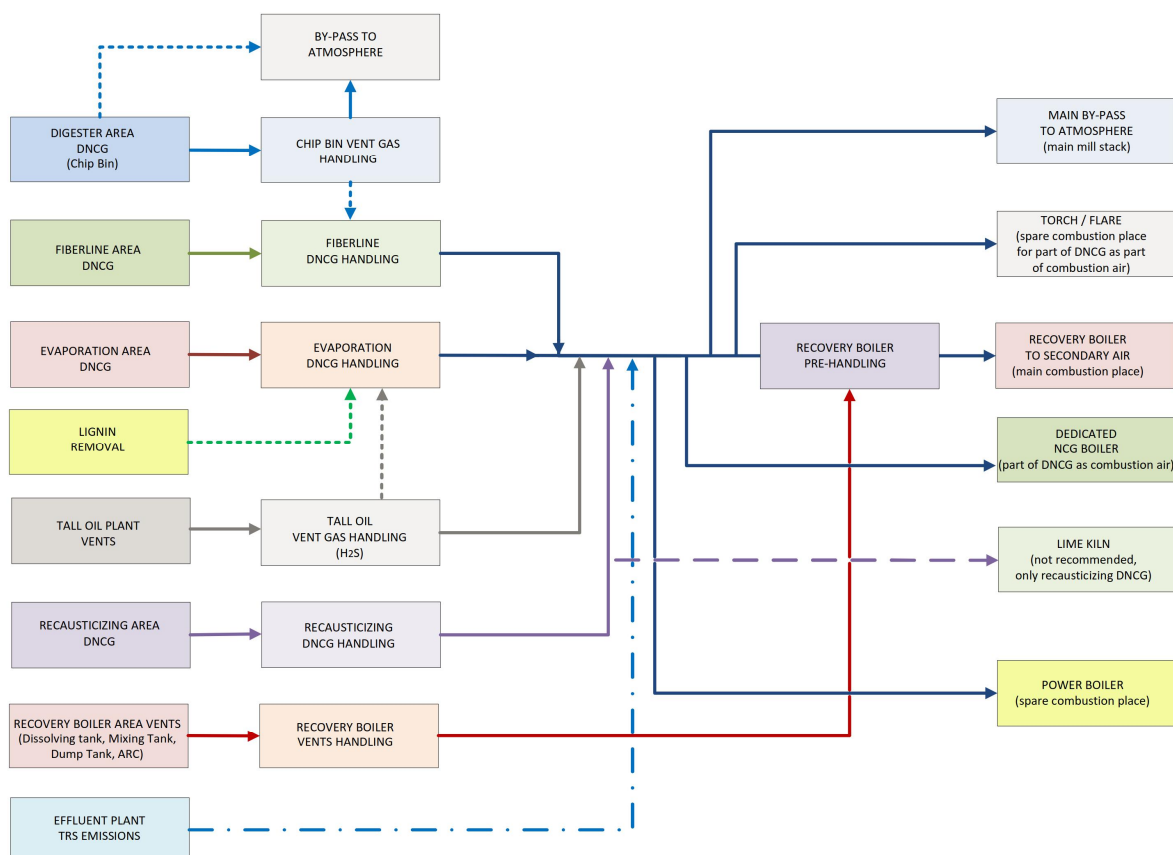


Fig. 2 Different sources and destruction places of the DNCG on the modern kraft pulp mills

Fiberline DNCG sources

Fiberline DNCG collection can be shared to the digester area Chip bin vent gas handling, Brown stock washing and Screening, Oxygen delignification up to O₂ Blow Tank before Bleaching. Typical modern kraft pulp mill DNCG sources on the fiberline are: Chip Bin (to DNCG collection or not), Blow Tank, Brown stock washer's feed MC-pump vacuum pump, Brown stock washers, Buffer filtrate tank, Brown stock filtrate tank, Oxygen feed MC pump vacuum pumps, O₂ Booster MC-pump, O₂ Blow Tank (to DNCG collection or not), Knot washer, Reject washer, Reject tanks, Post-O₂ washers (washers after oxygen stage), Post-O₂ filtrate tanks, Post-O₂ system MC pumps vacuum pump, Brown stock sump (floor canals to under floor collection pit) and Spill collection tank (from under floor collection pit), Figure 3.

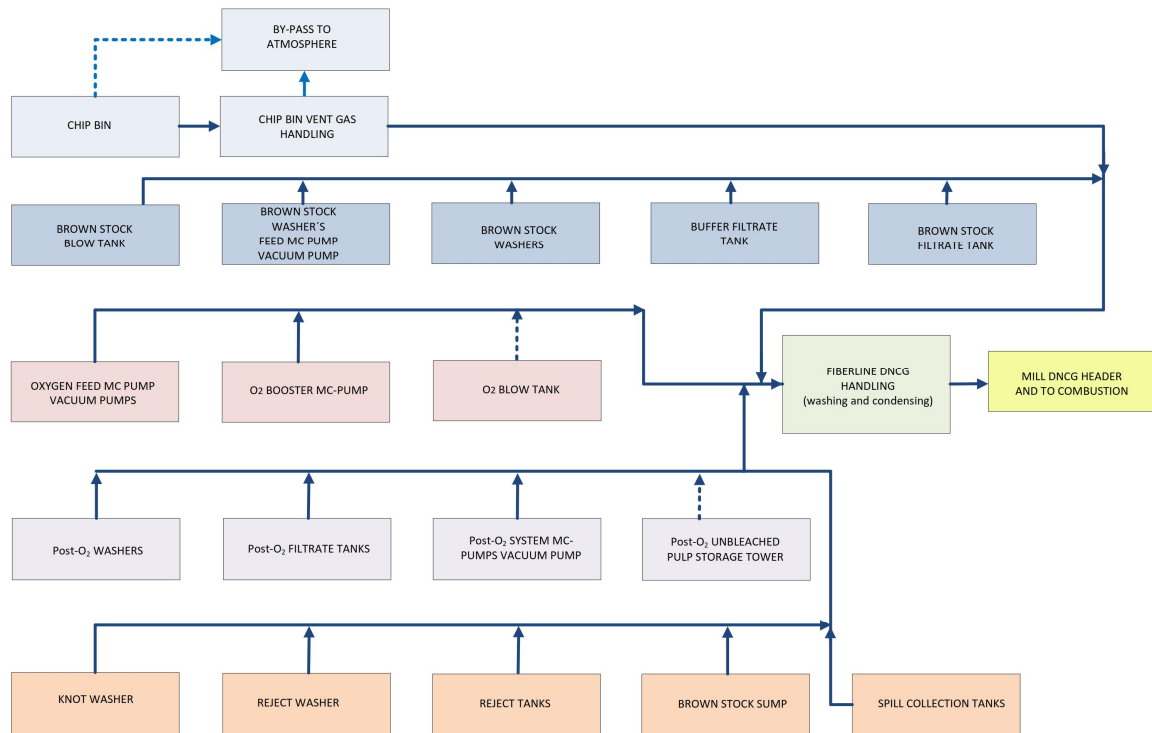


Fig. 3 Typical modern kraft pulp mill DNCG sources on the fiberline

Evaporation DNCG sources

Evaporation DNCG collection is from the liquor and condensate tanks. All different evaporation liquor tanks are in DNCG collection except if the mill has a pressurized heavy liquor storage tank (over 75% dry solid content) which normally will be connected to the evaporation effects and for evaporation start-up to the CNCG collection. If the mill is using soft wood (pine, spruce) there will be also a soup tank to where main liquor tanks overflows leading soup from the surface level to soup tank. On some modernized pulp mills might have also lignin removal process.

Typical modern kraft pulp mill DNCG sources on the evaporation area are: Feed liquor tanks, Spill liquor tank, Sump, Secondary condensate tanks (A and B), Heavy liquor storage tanks (when atmospheric tank, under 75% DS), Soup tank (soft wood mills) and Lignin removal process, Fig. 4.

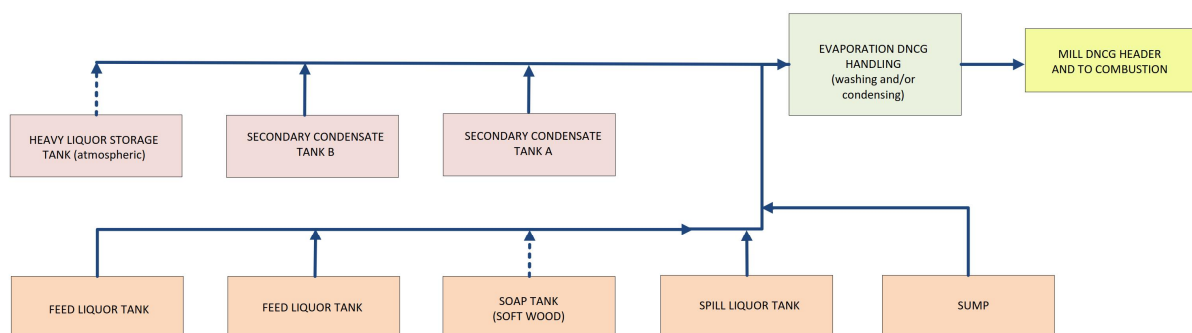


Fig 4. Typical modern kraft pulp mill DNCG sources on the evaporation area

Typical modern kraft pulp mill (using pine) DNCG sources on the tall oil plant are: Mix tank, Reactor, Tall oil tank, Acid water tank and H₂S scrubber, Figure 5.

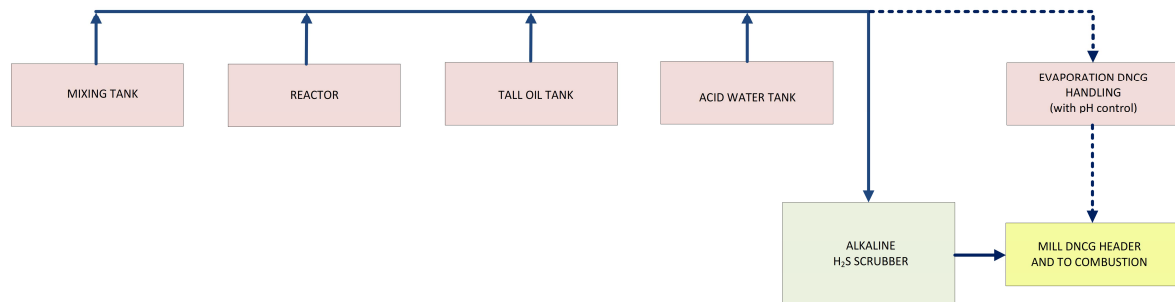


Fig. 5 Typical modern kraft pulp mill DNCG sources on the Tall oil plant

Recausticizing DNCG

Recausticizing DNCG collection is from the both hot and cold/warm collection sources. Typical modern kraft pulp mill hot collection sources (gas condensation needed) on the recausticizing are: Lime mud storage tank, Weak wash storage tank, White liquor storage tanks, White liquor clarifier, Acid tank, Dilution tank, White liquor filter, Slaker, Causticizers, Vacuum pumps, Wash water tank, Green liquor filters, Spill clarifier, Dregs tank, Raw green liquor storage tank and Green liquor storage tanks. Typical modern kraft pulp mill cold/warm collection sources (condensation not necessary) are: Lime mud filter, Dregs filter, Dregs filter vacuum pump and Vacuum pumps, Figure 6.

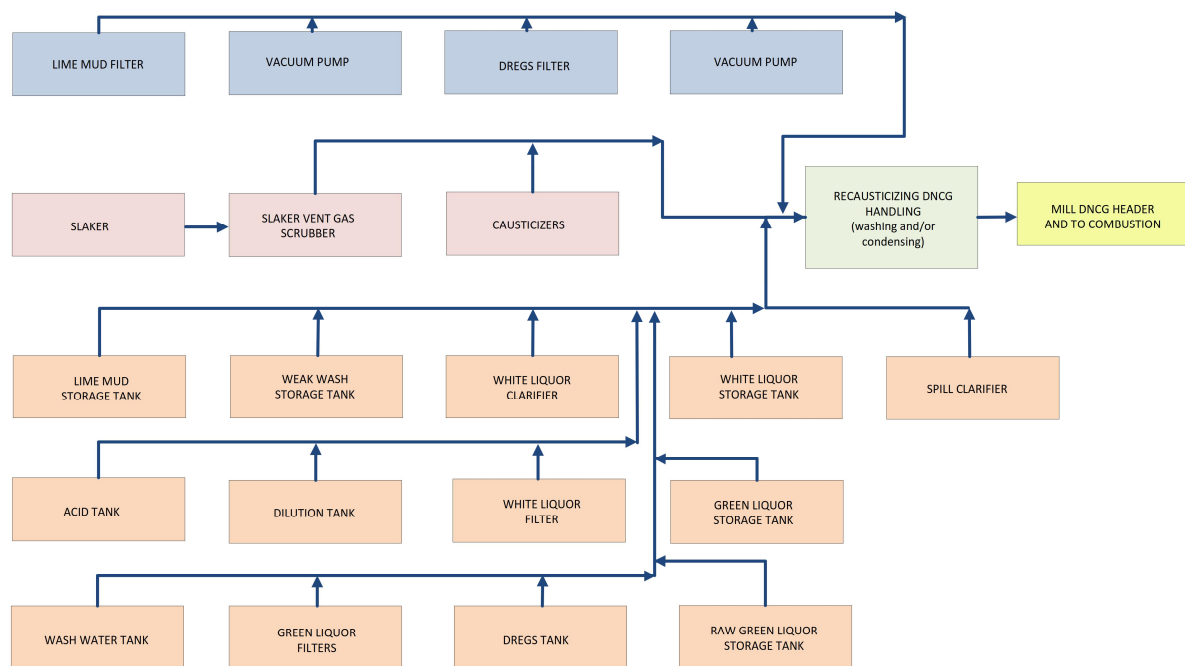


Fig. 6 Typical modern kraft pulp mill DNCG sources on the recausticizing

Recovery boiler area DNCG

Typical recovery Boiler area DNCG sources are: Dissolving tank vent gases, Ash dump tank vent gases, Ash mixing tank vent gases and Potassium and chlorine removal systems, Fig 7. The dissolving tank vent gases (DTVG) contain inorganic dust, ammonia and malodorous sulphur compounds. Vent gases have not traditionally been classified as non-condensable gases. However, when the vent gas is sent to the recovery boiler furnace, it must be handled in accordance to the instructions for handling dilute non-condensable gases (DNCG) because of its high moisture content /23/. The mixing and dump tank vent gases contain TRS compounds and unmixed precipitator ash. Possible potassium and chlorine removal system vent gases need also to be handled by the recovery boiler area DNCG system.

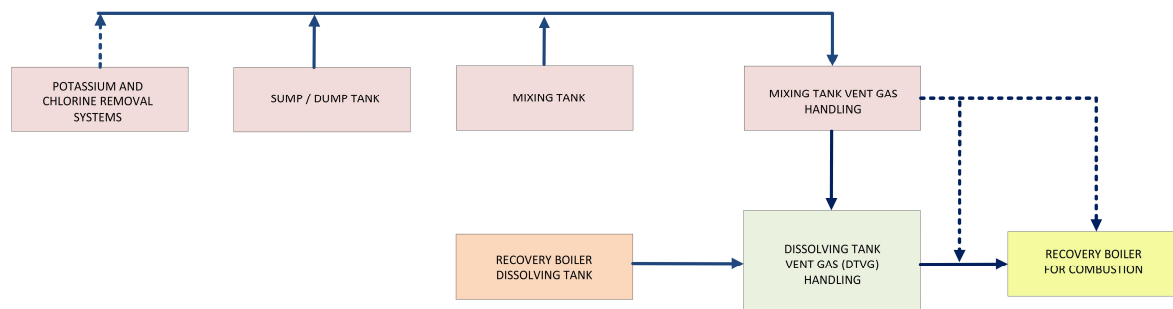


Fig. 7 Typical modern kraft pulp mill DNCG sources on the recovery boiler area

Previously recovery boiler vent gases (DTVG) were only treated with scrubbers. Alternatively, DTVG and mixing tank vent gases can be burnt in recovery boilers modified for vent gas incineration, after removing moisture and particulate matter. This technique has been retrofitted to existing recovery boilers. If DTVG and mixing tank vent gases are burnt in the recovery boiler, a fan draws the vent gases from the dissolving tank, a condenser reduces the moisture of the gas (DNCG always below 55 °C/131 °F, /31/) and a scrubber reduces the particulate matter. Then the cleaned vent gas is combined with preheated air and a fan blows the air/vent gas mixture via ducts to the furnace.

NCG ANALYSES

It is important to understand the difference between DNCG and CNCG. Especially CNCG gases consist of high volumes of TRS and other volatile organic compounds (VOC) which have different heat values. TRS compounds include hydrogen sulfide (H₂S), methyl mercaptan (MM), dimethyl sulfide (DMS) and dimethyl disulfide (DMDS). VOC includes methanol, acetone and turpentine. /32/

CNCG composition depends on several actors like the used wood material, the digester type (continuous or batch), the rate of digester pulp production, white liquor sulphidity % (Na₂S amount in white liquor per Na₂S + NaOH), black liquor dry solid content (DS%), possible need for liquor heat treatment (which might double the sulphur amount), methanol content on the wood and usage of methanol liquidation plant for SOG. In addition the pre-handling of the CNCG gas flows (H₂S washing scrubber before transferring unit), way CNCG collection sources are connected and possible abnormal process connections and used transferring equipment (steam ejector or vacuum ring pump) will affect the gas composition.

The sulphur emissions have been decreased on the modern and modernized pulp mills enormously since end the 1980. For instance, in Finland, the sulphur emissions of bleached pulp production has decreased 90% from 1992 to 2015, from 1.12 kgS/ADt down to 0.12 kgS/ADt respectively. The main causes of reduced emissions in modern pulp mills are closed chemical recovery, firing high dry solid content black liquor, effective flue gas cleaning, comprehensive NCG collection and improved destruction of malodours gases. /10, 33/

Recently also the fugitive emissions of TRS in the modern pulp mills have gained attention, BAT range is 0.05 – 0.2 kgS/ADt. One of the TRS fugitive emission sources on the older pulp mills are the tank farms, which consists of several open systems to atmosphere. Based on the results of one Finnish pulp mill, TRS fugitive emissions are formed about 0.04 kgS/ADt from the pulp production, and waste water treatment mainly sludge treatment TRS fugitive emissions are formed also about 0.04 kgS/ADt /2/. The total sulphur and volume flows per product air dry ton pulp (ADt) of concentrated and diluted non-condensable gases, and also modern pulp mill range for volume flows are shown on the Table 1 and 2.

NCG VOLUME FLOWS

It is not so easy to find out the accurate average NCG volume flows due to the variations of the processes, equipment and gas stream connections. When estimating the NCG flows for designing the system, it is important to know the used process solutions, from where the non-condensable gases are forming and released, are sources diluted or concentrated gases, is there possibility for turpentine or methanol condensing, and which kind of process and flowing media connections are supposed to be used (variations between suppliers and process need).

Depending on the selected process concept of the pulp mill itself, the variation of the non-condensable gases will be still wide even though on the modern mills and newest technology. When using word modern mill, the non-condensable gas handling system can still be designed according to the old design methods or according to the updated modern design methods. In IPPC BAT BREF document for pulp and paper, it has been informed typical range for the amounts of concentrated and diluted non-condensable gases from different departments. It is not

possible to calculate and get the summary of all NCGs according to the Tables 1.01 and 2.01, where are shown total non-condensable gas flow per ADt. /21/

Concentrated non-condensable gases (CNCG)

On the modern mill, for instance, pulp production 4000 ADt/d, according to the Table 1, the range of CNCG would be from 500 even up to 7000 m³n/h. If the firing black liquor dry solids content is 80 % or more, the black liquor heat treatment/super concentrator system is needed to decrease the viscosity of the black liquor which will increase the sulphur content on the CNCG flow even double. High sulphidity level will also increase the sulphur release.

Table 1 Amounts of concentrated non-condensable gases (CNCG) collected from different departments vs. estimation of modern mill

Department	range kg S/ADt	range m ³ n/ADt	Modern m ³ n/ADt
Batch cook blowing	0.4 – 0.8	5 - 15	-
Batch cook gassing	0.1 – 0.2	1.0 – 3.0	-
Continuous cooking	0.1 – 0.4	1.0 – 4.5	4.5
Stripper	0.5 – 1.0	15 - 25	*
Evaporation plant	0.4 – 0.8	1 - 10	6 - 10
Methanol processing	0.5 – 2.0	1.0 – 2.0	3
Black liquor heat treatment	2 - 3	1.5 – 3.0	**
Super concentrator	2 - 5	1.5 – 6.0	-
Total	2 - 5	3 - 40	12.5 - 16.5

* Stripper Off Gases (SOG) are led to methanol liquidaion.

** Black liquor heat treatment non-condensable gases are led to evaporation effects and from there to evaporation plant CNCG flow.

Using estimations from the modern mill CNCG values, depending on the black liquor dry solids content, need of black liquor heat treatment, connections of the heat treatment and pressurized heavy black liquor tank, and whether there is the methanol liquidaion, the range of CNCG would be between 2000 to 2750 m³n/h. See Figure 9.

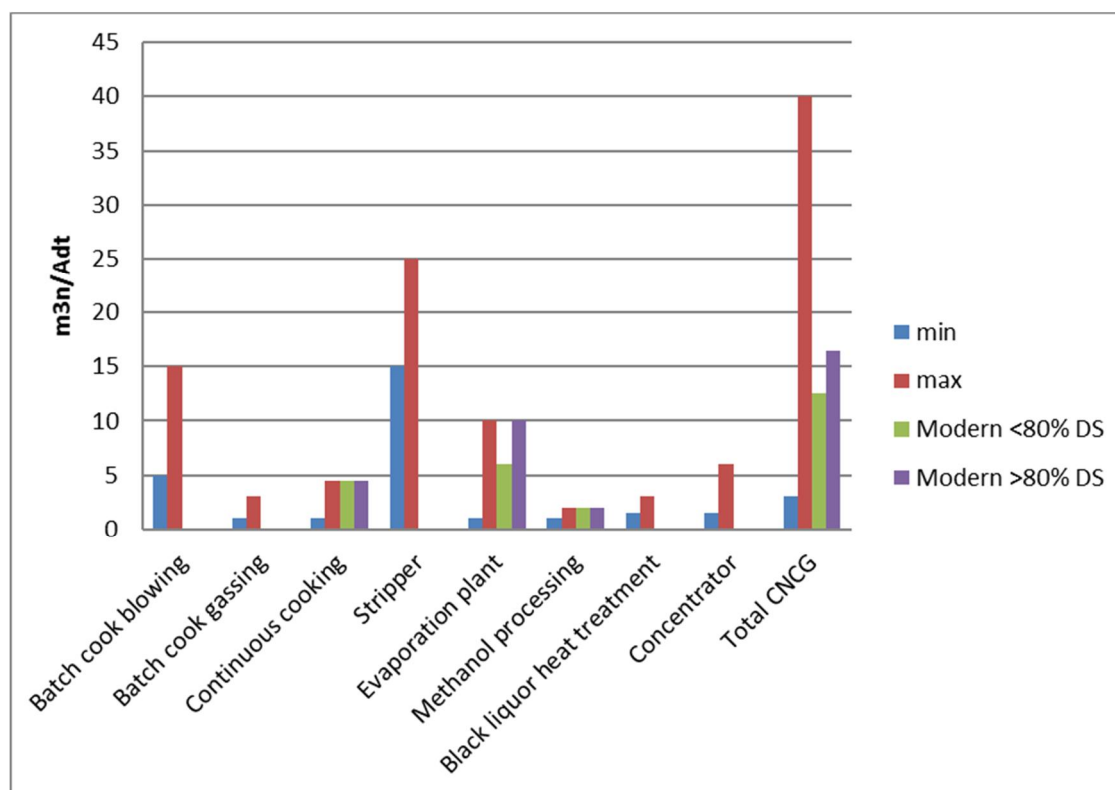


Fig. 9 Variation of concentrated non-condensable gases (CNCG) on the modern mill (with continuous cooking, methanol liquidaion, BL <80% DS / BL >80% DS with black liquor heat treatment) collected from different departments

On one South-American pulp mill, currently it has been measured as for total CNCG generation 1500 m³n/h. The total CNCG flow is at the lower end contingently due to the black liquor dry solid content (ca 80 %), there is the methanol liquidaion and a black liquor heat treatment, and also sulphidity level can decrease the flow. /19/

Diluted non-condensable gases (DNCG)

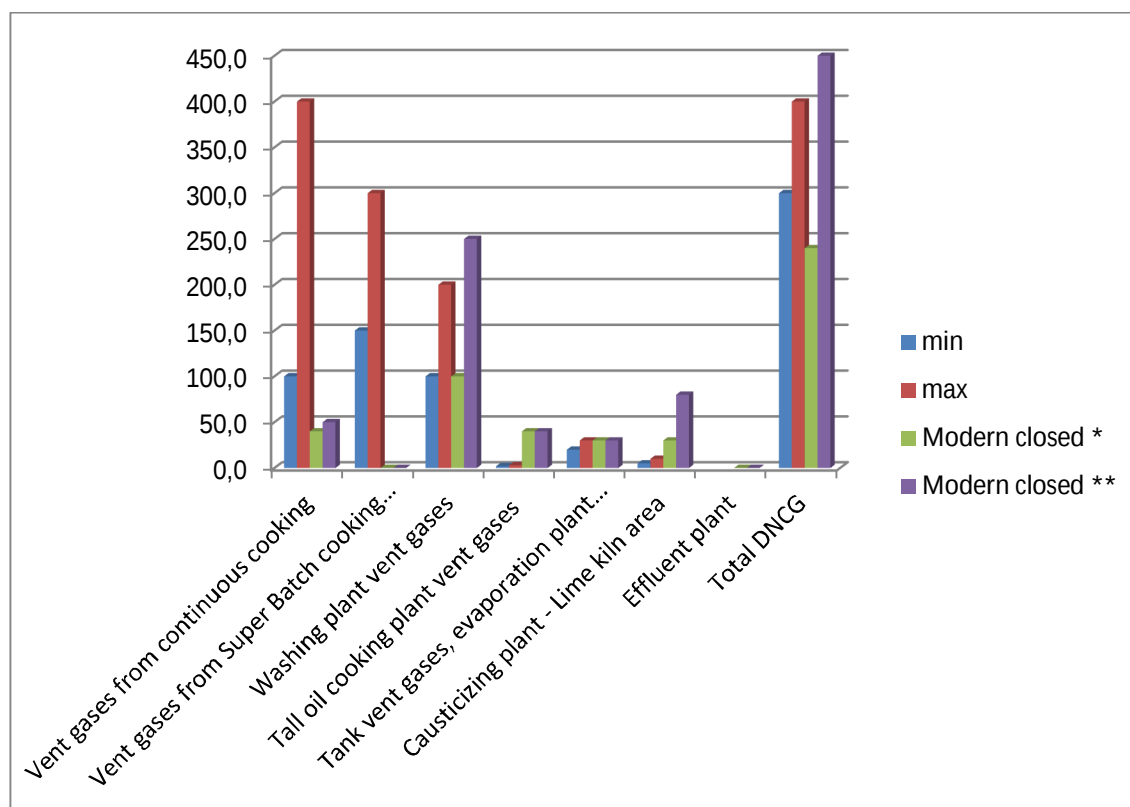
On a modern mill, with pulp production 4000 ADt/d , according to the Table 2, the range of DNCG would be from 50 000 even up to 70 000 m³n/h DNCG gases. For DNCG gases, it is really important to understand the collected sources (are they tanks or modern closed equipment) and gas temperatures of each sources (are e.g. tanks flashing).

Table 2 Amounts of diluted non-condensable gases (DNCG) collected from different departments at 40 °C/104 °F

Department	kg S/ADt	m ³ n/ADt	Modern m ³ n/ADt
Vent gases from continuous cooking	0.1 – 0.5	100 - 400	40 – 50 ***
Vent gases from Super Batch cooking (evacuation air, vents from non-pressurized tanks)	0.1 – 0.5	150 - 300	-
Washing plant vent gases	0.05 – 0.1	100 - 200	100 – 250 ****
Tall oil cooking plant vent gases	0.05 – 0.2	2 - 3	40
Tank vent gases, evaporation plant (atmospheric pressure tanks)	0.1 – 0.4	20 - 30	30
Causticizing plant - Lime kiln area	0.01 – 0.1	5 - 10	30 - 80
Total	0.1 – 0.5	300 - 400	240 - 450

*** Chip bin vents only, **** fiberline DNCG

On one South-American pulp mill, it has been measured for total DNCG generation 32 000 m³n/h, which is the sum of two lines, 2000 m³n/h and 30 000 m³n/h. The flow from the first line seems to be very low. /19/



* Design criteria with maximum DNCG collection temperature, ** Design criteria lowest DNCG collection temperature, flow unit after condensing m³n/ADt

Fig 10 Variation of diluted non-condensable gases (DNCG) on the modern mill (with continuous cooking, closed collection, with maximum and minimum collection temperatures, recausticizing area vacuum pump variations) collected from different departments

NCG COLLECTION DEGREES

The modern kraft pulp mills are closed systems for malodorous gases. The collection degree has been designed normally 100% for TRS gases coming from the kraft pulp and liquor production, CNCG and DNCG. The design capacity for NCG incineration should allow for treating more than 100 % of the gas generated during normal operating conditions. The collection degree varies depending on the chosen processes, equipment and use of different condensates on the processes.

The diluted gases (DNCG) are collected, washed and cooled, and burnt in the recovery boiler, in the lime kiln (causticizing DNCGs), or in a dedicated boiler as part of combustion air. As a spare burning place, if any are used a flare, a dedicated boiler or a power boiler. The mechanical design values allow certain under and over pressure for closed collection of the tanks and equipments, which might be equipped also with needed under and/or over pressure equipments for releasing unwanted conditions. Scrubbing of NCG gas stream is mainly effective on H₂S and possible solid particles like small fibers (fiberline DNCG) or lime dust (causticizing DNCG). Depending on the need, CNCG gases can be washed with alkaline scrubbing media to decrease sulphur amount before combustion.

In cooking and evaporation, a part of the malodorous TRS compounds are transferred to the collected foul condensates. In addition to TRS compounds, the condensates contain methanol, turpentine and some other oxygen-consuming compounds (BOD load). The secondary condensate use for washings (for instance on the fiberline delignification washing processes) might release unfavorable TRS emissions which also might be taken to DNCG collection increasing fiberline DNCG amount and condensing capacity.

The collection of the NCGs is carried out with gas pipelines (design according to used steam) for CNCG and ducts (design parameters varies, between 10 ...50 kPa(g)) for DNCG, ejectors and vacuum ring pumps (CNCG) and blowers (DNCG) for gas transfer. Operational disturbances or system malfunctions should be prevented, reduced and monitored and the number of failures and their duration recorded.

Gunns Limited, Bell Bay Pulp Mill Project, Tasmania, Australia

Even though Gunns Limited, Bell Bay Pulp Mill in Tasmania, Australia is still pending of the start of construction it is a good and public example of modern odour handling systems. For CNCG the design included two dedicated incinerators in addition to recovery boiler. It also introduced the parrice of continually destroying the CNCG in two places simultaneously thus decreasing the possibility of odour problems if one comes unavailable for operation. For DNCG the collection is very extensive. Also for DNCG there are several possible sites for destruction; Recovery boiler, power boiler and the NCG incinerators.

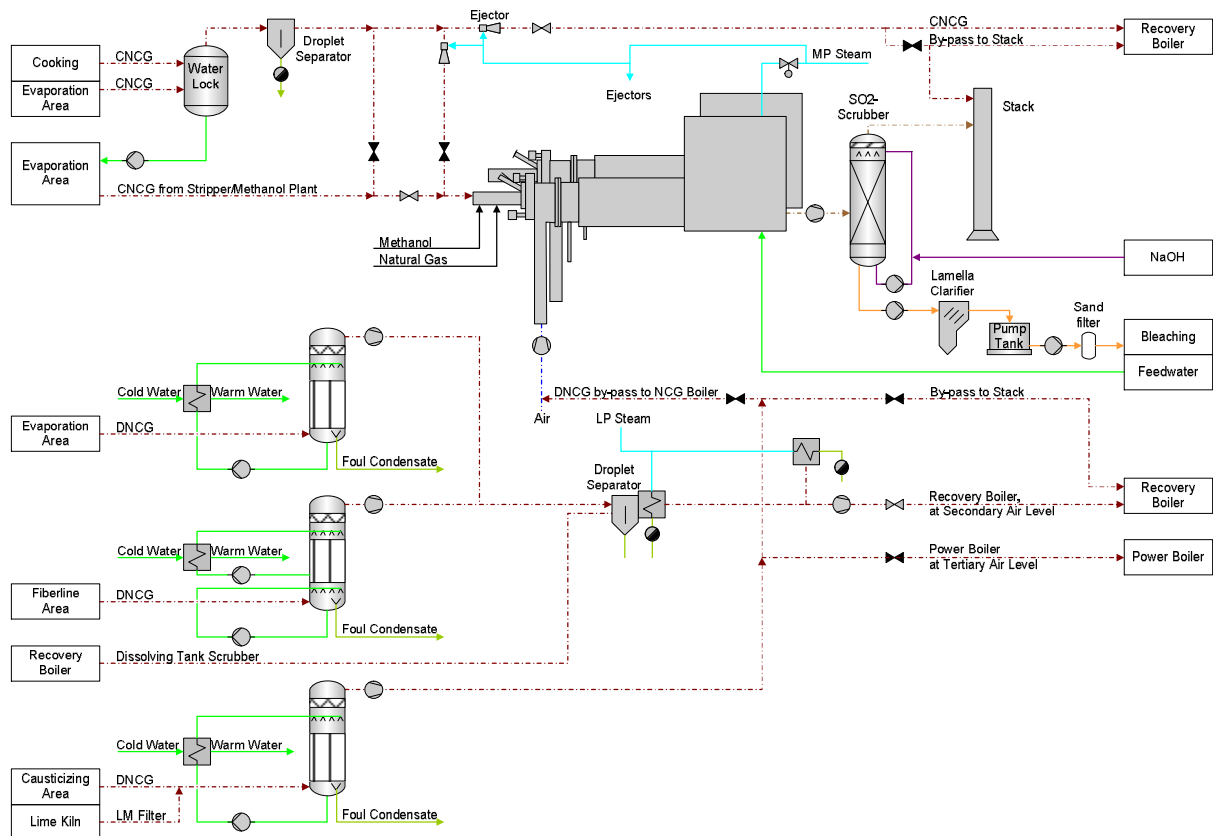


Fig. 11 Gunns Pulp mill odour handling system /24/

Even though from scientific standpoint collecting pulp mill malodours so that nothing are never smelling is impossible, modern practice has proven that collecting malodorous gases so that a pulp mill is in practice never smelling is possible. When operating properly most of the new pulp mills are odour free. The key here is the limitation of odorous emissions during upsets, equipment malfunctions, operator errors and unforeseen occurrence of multiple simultaneous emissions.

Depending on the authorities, on the modern mills, the NCG collection degree might vary. Depending on the collection source temperatures (saturated or relative humidity), the collected DNCG volume flow might vary a lot, especially on fiberline and recausticizing collections.

Streams not included in non-condensable gases

There are numerous streams from pulp mill that contain water vapour and air. Examples of streams that are not considered collectible because of their negligible sulphur content are the following: ventilation air from buildings, moist water vapour from pulp or paper machines, moist air from cooling towers, water vapour from surface of effluent treatment ponds, ventilation from drains and vapour from vacuum pumps. /21/

CONCLUSION

The modern pulp mills, following the newest design methods are designed to be malodorous gas free and having zero level of TRS emissions from liquor processes, during normal mill operation. All pulp mill NCG can be effectively collected and incinerated. When estimating the NCG amounts for design the system, it is important to know the used wood spice, used process solutions, from where the non-condensable gases are forming and released, are sources diluted or concentrated gases, is there possibility for turpentine or methanol condensing, and which kind of process and flowing media connections are supposed to use (variations between suppliers and process need).

Depending on the selected process concept of the pulp mill itself, the variation of the non-condensable gases will be still wide even though one has a modern mills and newest technology, especially for diluted non-condensable gases. Even with modern mill, the non-condensable gas handling system can still be designed following the old design methods but updated modern design methods are recommended.

Depending on the authorities, on the modern mills, the NCG collection degree and, due to that reason, also air emission sources might vary. Especially on DNCGs the collection style, temperatures of the sources (saturated or

relative humidity, leakage air) and the use of secondary condensates on the washing, the collected DNCG volume flow might vary a lot, especially on fiberline and recausticizing collections.

Even though from scientific standpoint collecting pulp mill malodours so that nothing remains or the mill is never smelling is impossible, modern practice has proven that collecting malodorous gases so that a pulp mill is in practice never smelling is possible. When operating properly most of the new pulp mills are malodour free. The key here is the limitation of odorous emissions during upsets, equipment malfunctions, operator errors and unforeseen occurrence of multiple simultaneous emissions.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study is part of the ongoing effort of Finnish Pulp and paper companies including equipment vendors to look at formation, safe collection and efficient destruction of pulp mill odors. Special thanks to Finnish Recovery Boiler Committee for supporting this work.

REFERENCES

- 1 BLRBAC, "Recommended good practice for the thermal oxidation of waste streams in a black liquor recovery boiler", Black Liquor Recovery Boiler Advisory Committee (2016).
<http://www.blrbac.org/sites/default/files/Thermal%20Oxidation%20of%20Waste%20Streams%20in%20Black%20Liquor%20Recovery%20Boilers%202016.pdf>
- 2 Immonen, M., "Management of the TRS fugitive emissions in the pulp mill", M.Sc. Thesis, Lappeenranta University of Technology, (2014).
- 3 Lipponen, T., "The analysis of recovery boiler air emissions", B.Sc. thesis, Lappeenranta University of Technology, (2014).
- 4 Lipponen, T., "Collection and handling of kraft pulp mill's odorous gases", M. Sc. Thesis, Lappeenranta University of Technology, (2016).
- 5 Lin B., "Collecting and burning noncondensable gases", TAPPI Kraft recovery operations course, 2008.
<http://www.tappi.org/content/events/08kros/manuscripts/3-6.pdf>
- 6 Johnson P., *et al.*, "Collection and burning of concentrated non-condensable gases: regulations, design and operation", TIP 0416-09, April 18, 2014, TAPPI (2014).
- 7 Valmet, Solutions for an Odorless Pulp Mill. Accessed 23.3.2017,
[http://www.valmet.com/Valmet/products/Vault2MP.nsf/BYWID/WID-140603-2256E-03C2C/\\$File/BIGB_B_2300_087-02_1405_Odocon_brochure_rev2.pdf?openElement](http://www.valmet.com/Valmet/products/Vault2MP.nsf/BYWID/WID-140603-2256E-03C2C/$File/BIGB_B_2300_087-02_1405_Odocon_brochure_rev2.pdf?openElement)
- 8 Bordado J.C.M, and Gomes J.F.P, "Atmospheric emissions of Kraft pulp mills", Chemical Engineering and Processing, 41(8) 667-671 (2002).
- 9 Bordado J.C.M and Gomes J.F.P, Emission and odour control in Kraft pulp mills, Journal of Cleaner Production 11 797-801 (2003).
- 10 Helin, M., "Väkevien hajukaasujen käsittely sulfaattiselutehtailla", M.Sc. Thesis, Lappeenranta University of Technology (2004).
- 11 Mäkinen, J., "Laihojen hajukaasujen keräysjärjestelmän selvitys", B. Sc. thesis, Oulun seudun ammattikorkeakoulu (2001).
- 12 Burgess, T. and Young, R., "The explosive nature of non-condensable gases", Tappi Environmental Conf., 81 – 95 (1992).
- 13 Rantanen, A., 1987, "Soodakattilan liuotinhöngän koostumuksen ja käsittelymenetelmien tutkiminen", Diplomityö LTKK, Energiatekniikan osasto, Lappeenranta (1987).
- 14 Janka, K. and Tamminen, A., "Recovery boiler furnace as concentrated NCG incinerator", Tappi Journal, 2(2)9 (2003).
- 15 Salmenoja, K., Pynnönen, P. and Miikkulainen, P., "Safety Aspects and Practical Constraints in the Combustion of Odorous Gases in Böack Liquor Recovery Boilers", PEERS, Atlanta, Georgia, October 25-28, 8 (2015).
- 16 Tran H. and Vakkilainen E.K., "The kraft chemical recovery process", TAPPI Kraft Recovery Course, St. Petersburg, FL, (2008).
- 17 Barynin, J., Berg, L. and Lee, B., "Recent trends in NCG disposal system design", 1992 International Chemical Recovery Conference, 381–390 (1992).
- 18 McKeough, P. and Leppämäki, E., "Rikkipölyhdisteiden vapautuminen mustalipeähaihduttamalla", Suomen Soodakattilayhdistys ry, 31.08.2002, Report 9/2002 (2002).
- 19 "Study on a South American Pulp Mill", confidential report (2012).
- 20 Vakkilainen, E. and Pekkanen, M., "Burning excess streams in recovery boilers", Tappi Fall Technical conference and trade fair, San Diego, California, 11 (2002).
- 21 European Commission, Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), "Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board. 2015", European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (2015).
- 22 Vakkilainen, E., "Kraft recovery boilers – Principles and practice", Suomen Soodakattilayhdistys r.y., Valopaino Oy, Helsinki, Finland (2005).
- 23 "Recommended procedure for incineration of non-condensable gas", Finnish recovery Boiler Committee, Rev. B, (2014)
- 24 "Gunns Limited, Bell Bay Pulp Mill Project, Tasmania, Pre-engineering Report for IIS", Jaakko Pöyry 16B0104-E0035 rev B (2008).
- 25 Janka, K., Haaga, K., Tamminen, A. and Wallin, E., "Advanced Recovery Boilers Reduce Odor Gases Cost-Efficiently"; SPCI (1999).
- 26 Curry, D.A., *et al.*, "Development of a startup, shutdown, malfunction plan for a low volume high concentration noncondensable gas collection and incineration system", Tappi Environmental Conference Proceedings (1999).
- 27 McIntyre, C. and Lin, B., "An overview of Boise Cascade's dilute NCG system with recirculation at Jackson, Alabama", Tappi Environmental Conference Proceedings, 281-283, (1998).
- 28 Eckert, N.L, "Low Volume High Concentration (LVHC) Non-condensable Gas (NCG) Collection and Thermal Oxidation", TAPPI, Cluster Rule Symposium, Atlanta, (1998).
- 29 Allen, T., "NCG Handling, incineration concerns drive need for safe system design", Pulp&Paper, 39 – 41 (2008).
- 30 Rekommendation från Sodahuskommittén, Nr B 16, Utgåva 3, (2013).
- 31 Rekommendation från Sodahuskommittén, Nr C 9, Utgåva 2, (2004)
- 32 Garde, D.K. and Crenshaw, M., "Collection and Incineration of High Volume-Low Concentration Pulp Mill Noncondensable Gases", Tappi International Environmental Conference (1994)
- 33 "Emissions from pulp and paper industry 2015", Accessed 23.3.2017,
<https://www.metsäteollisuus.fi/tilastot/resurssit/60-Ymp%C3%A4rist%C3%B6/>

LIITE 5

Hajukaasut ja hajukaasuturvallisuus– Soodakattilapäivä 2017

Kirsi S. Hovikorpi



UNIVERSITY OF
TECHNOLOGY AND BUSINESS

Hajukaasut ja hajukaasuturvallisuus

Kirsi S. Hovikorpi

www.lut.fi

Yliopisto Saimaan-rannalla



LAPPEENRANTA
UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

02.11.2017

PROJEKTI

NCG-järjestelmien turvallisuusauditointi,
syntyvät hajukaasumäärät ja koostumukset,
tyypilliset onnettomuuteen johtavat syyt –
prosessikonseptitarkastelut

MITÄ JA MIKSI?

- Pohjatyö soodakattilayhdistyksen kanssa suositusluonnokseen hajukaasuista ja hajukaasuturvallisuudesta.
- Etsitään analysoitavia onnettomuuksia ja ”läheltä piti” tilanteita, jotta voidaan tutkia niiden juurisyitä ja ennaltaehkäistä jatkossa vastaavia.
- Tehdään tehdasauditointeja.

TURVALLISUUS

- Väkevät (CNCG) ja laimeat (DNCG) käsitys: pidettävä niin kaasu- kuin nestejakeet erillään.
- Väkevien keräily täysin suljetuista keräilykohteista, vuotoilma ei sallittua, tilavuusvirrat pieniä vs. laimeat, mutta pitoisuudet (TRS, tärpätti, MeOH) suuria vs. laimeat.
- Laimeiden keräily ei-paineellisista, avoimista/osittain avoimista keräilykohteista, vuotoilma sallittua, tilavuusvirrat suuria vs. väkevät, mutta pitoisuudet (TRS, tärpätti, MeOH) alhaiset vs. väkevät

MITÄ TULLUT JO VASTAAN

- KAADOT, että ovat riittävät ja huomioitu kaasu- ja lauhdevirtauksien suunnat
- LAUHTEIDEN POISTOT, että ovat oikeissa paikoissa, oikein tehtynä ja riittävän suuret poistolinjakoot eri tilanteissa syntyvien nestejakeiden poistoon putkistosta ja kanavistosta tarvittavilla pintaindikoineilla, ja johdettu oikeisiin paikkoihin ja huomioitu ympäristön lämpötilat (sähkösaatto, eristykset)
- MAADOITUKSET: oikeaoppisesti, ja irrotetut myös kytketty takaisin kiinni

MITÄ TULLUT JO VASTAAN

- HÖYRYLINJAT: höyryjen ottokohdat väkevien järjestelmiin, etenkin polttopään paineenpito höyryjen osalta, että ei johdeta väärää faasia paineenpitoon (höyry – lauhde). Lauhteenpoistimien säännöllinen tarkastaminen ja toimivuuden toteaminen. Putkisto layout, prosessieristys.
- LIPEÄN PAISUNTA väärässä paikassa: haihduttamon lipeäsäiliöillä, liika kuumana sarjoilta lipeä säiliöön, josta hönkien keräily laimeiden keräilyyn à TRS-pitoisuudet yli LEL:n

MITÄ TULLUT JO VASTAAN

- ERI OSASTOJEN VÄLINEN KESKUSTELU ja TIEDONSIIRTO:
 - kuka vastaa alipaineen asetusarvoista keräilyissä (ejektorin alipainesäädön asetusarvo, laimeiden puhaltimien alipaineiden säädöt keräilyn ja soodakattilan alueella).
 - Poikkeamatilanteiden muodostuminen, ennakoivaa tietoa eteenpäin muille tietoa hyödyntäville osastoille.

2000-luvun NCG TAPAUKSIA

- 2004 Sunila (hakesiilo, DNCG)
- 2004 Joutseno (hakesiilo, DNCG)
- 2005 Veracel (hakesiilo, DNCG)
- 2007 Veracel (paineellinen polttolipeäsäiliö)
- 2008 UPM Pietarsaari (paineellinen polttolipeäsäiliö, DNCG)
- 2009 Botnia Uruguay (hakesiilo, DNCG erillispoltto)
- 2011 Värö, Ruotsi (vesi, CNCG)
- 2014 SE Skoghall (vesi, liuottajan höngät)
- 2016 SE Veitsiluoto (altistuminen CNCG kaasuille)
- 2017 SE Imatra (haihduttamon CNCG)

SE Sunila, 19.10.2004

- Laimeiden hajukaasujen keräilyputkistossa tapahtunut räjähdys johdettaessa varapolttopaikalle soihtuun.
- Laimeiden väkevöitymisen yli LEL:n johtui keittämön hakesiilolle johdettavasta paisuntahöyrystä, jossa on korkeat TRS pitoisuudet.
- Nykyään hakesiiloon vain ja ainoastaan tuorehöyryä ja höngät johdetaan ulos ilman erillistä käsittelyä.



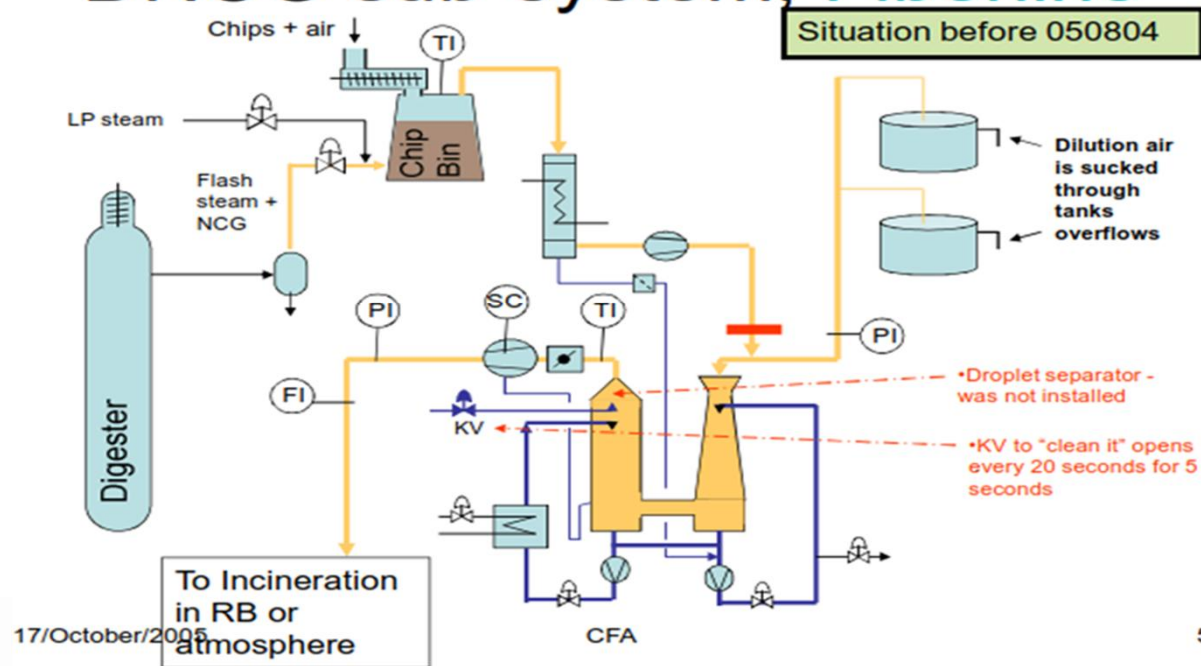
MB Joutseno, 01.04.2004

- Hakesiilolle johdettiin paisuntahöyryjä.
- Hakesiilolla oli häiriöitä, jolloin hönkien määrä ja pitoisuus nousivat voimakkaasti (TRS, tärpätti, metanoli), joka johti laimeiden hajukaasujen väkevöitymisen yli LEL:n ja räjähdykseen soodakattilan tertiääri-ilmajärjestelmässä.
- Hakesiilon höngät kytkettiin pois laimeiden keräilystä.

Veracel Brazil, 04.08.2005

- Hakesiilo käytti paisuntahöyryä hakkeen pasutukseen.

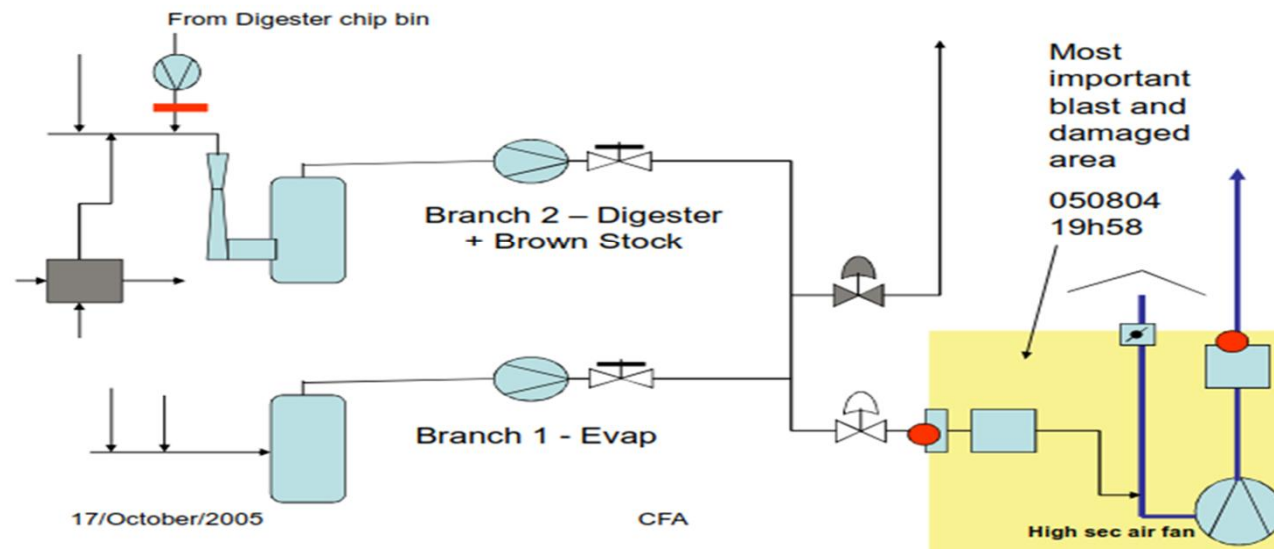
DNCG sub-system, Fiberline



Veracel Brazil, 04.08.2005

- Mekaaninen asennuspuute kuitulinjan DNCG pesurilla à pisanerotinelementin ajastintoimiset pesuvedet puhaltimelle kaasuvirran mukana aiheuttaen puhaltimelle vesikuormituksen.

DNCG system, Veracel



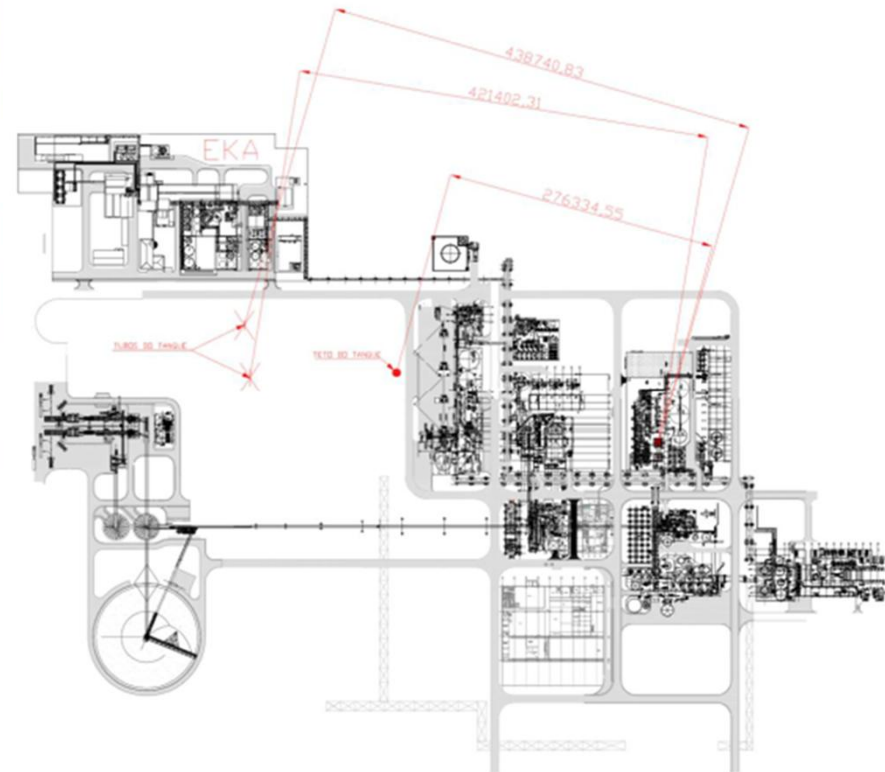
Veracel Brazil, 04.08.2005

- Paisuntahöyry reboilerille puhtaamman pasutushöyryn tuottamiseksi B-lauhdetta höyrystämällä.



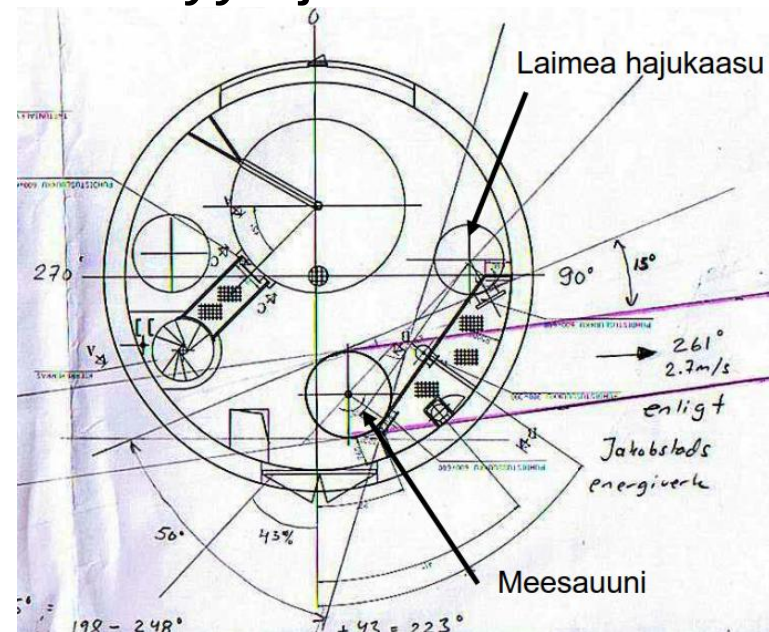
Veracel Brazil, 21.09.2007

- Paineellisen polttolipeäsäiliön paineistuminen ja katon lento rakenteineen yli soodakattilarakennuksen 276 m päähän.



UPM Wisaforest, 28.12.2008

- Seisokissa tapahtunut DNCG kaasujen ohiajopiipun räjähdys (lämmönlähteenä meesauunin savukaasut), paineellisen polttoliipeäsäiliön kaasut johdettu seisakin aikana laimeisiin.
- Muutettu säiliön kytkennät CNCG keräilyyn ja haihduttamon sarjalle.



UPM Uruguay, 2009

- Hakesiilolle hakkeen pasutukseen paisuntahöyryä.
- Tehtaan käynnistyksessä erilaisia ongelmia, josta seurasi mm. tilanne, että paisuntahöyry pääsi hakepatjan läpi ja johti laimeiden hajukaasujen väkevöitymiseen yli LEL:n ja lopulta räjähdykseen DNCG erillispolttokattilan alueella.

Södra Värö 13.09.2011 klo 14:46

- SULA-VESI räjähdys
soodakattilassa



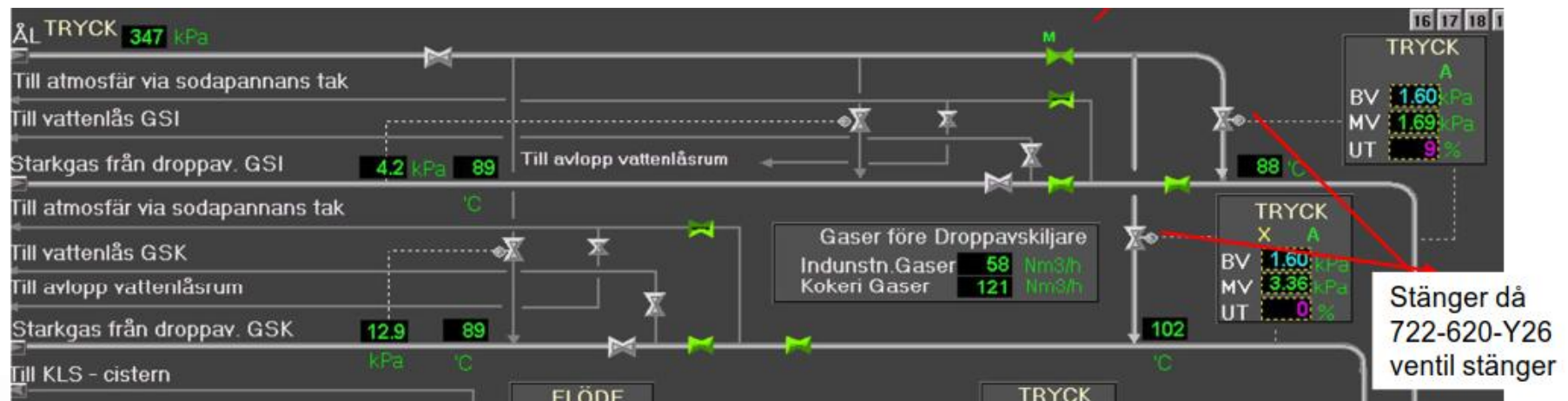
Södra Värö 13.09.2011 klo 14:46

- Lauhdetta/syöttövettä matalapainehöyrylinjan kautta CNCG linjojen polttopään paineenpito höyrylinjoja pitkin soodakattilaan 40-50 l/min (1 litra à 1674 litraa höyryä).



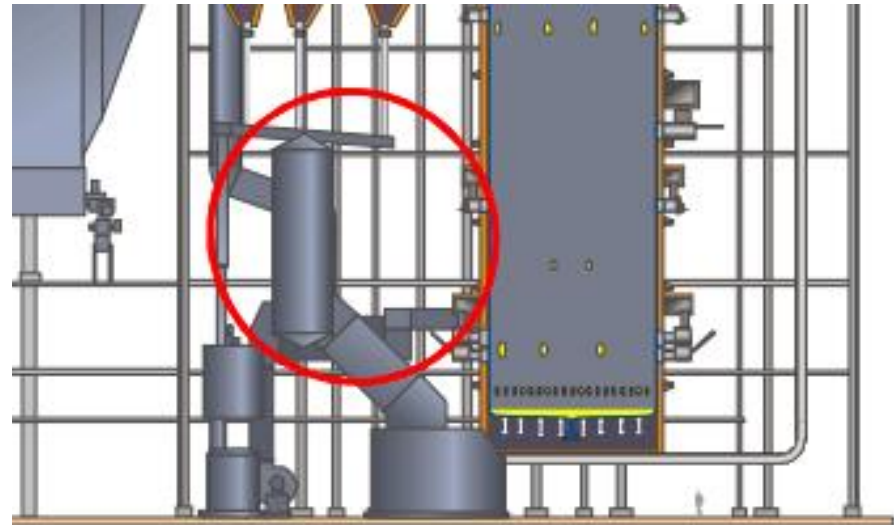
Södra Värö 13.09.2011 klo 14:46

- CNCG linjorin paineenpitohöyrylinjan pääsulkuventtiilin lukitus ei toiminut alentuneesta höyrylinjanpaineesta, ja CNCG polttimen ajossa tarvittiin tuolloin paineenpitohöyryä, joka ei ollutkaan “höyry” faasissa vaan “neste” faasissa.



SE Skoghall, 21.01.2014 klo 20:41

- Liuottajan hönkäpesurin pisaranerotinelementin pesuvedet kantautuivat soodakattilaan ja aiheutti sula-
vesi räjähdysen soodakattilassa.
- Hönkäsysteemin tasosijainti vs. ilma-aukkojen korko
- Puutteelliset vesitykset kanavistossa, vesityksiä ei saa yhdistää.



SE Veitsiluoto 07.11.2016 klo 03.14

- Työntekijöiden altistuminen hengenvaarallisesti CNCG hajukaasuille keräilyjärjestelmän putkistossa tapahtuneen räjähdysten jälkeisten murtolevyjen vaihtotöiden yhteydessä



SE Imatra, 19.07.2017

- CNCG palo
haihduttamolla



MITKÄ NOUSI PINTAAN

- TÄRPÄTTI, MeOH
- Hakesiilo ja paisuntahöyryn käyttö pasutukseen
- Sakan syttyminen kanavistossa
- Laimeiden hajukaasujen laimennukset, suljettu keräily
- Hajukaasujen koostumuksien mittaaminen säännöllisesti
- Kanavien tarkistus ja puhdistaminen säännöllisesti
- Poikkeamatarkastelu (HAZOP) tehtävä aina järjestelmämuutosten yhteydessä yhdessä hajukaasujärjestelmän toimittajan kanssa

YHTEISTYÖTÄ

Otetaan vastaan
onnettomuuskuvauksia
”läheltä piti” tapauksia
hajukaasujen mittausdataa

Projekti jatkuu ehkä keväällä, kun kootaan ryhmä joka laatii ohjeita asioista joita tulee huomioida hajukaasujärjestelmien auditoinnissa.

KIITOS!

Kirsi S. Hovikorpi
LUT

kirsi.hovikorpi@uwg.fi / puh. 044 324 9004



LIITE 6

Malodorous gases and NCG Safety– Soodakattilapäivä 2017

Kirsi S. Hovikorpi



UNIVERSITY OF
TECHNOLOGY AND BUSINESS

Malodorous gases and NCG Safety

Kirsi S. Hovikorpi

www.lut.fi

University on shore of Saimaa



LAPPEENRANTA
UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

02.11.2017

PROJECT

Safety audits of NCG systems,
NCG gas formation volumes and compositions,
typical faults for accidents – process concept considers

WHAT AND WHY?

- Base of work for recommendation of NCGs and NCG Safety together with Finnish Recovery Boiler Committee
- To find for analyzing the NCG accidents and "close shave" situations to study the right motive forces and prevent these in the future
- To do mill audits

SAFETY

- Strong (CNCG) and Weak (DNCG) understanding: to keep gas and liquid phases separated
- CNCG collection from totally closed collection systems, no leakage air allowed, volume flows low vs. DNCG, but concentrations (TRS, turpentine, MeOH) in CNCGs are high vs. DNCGs
- DNCG collection from non-pressurized, open/semi open sources, air leakages allowed, volume flows high vs. CNCG, but concentrations (TRS, turpentine, MeOH) low vs. CNCG

NOTES

- SLOPES: enough fall and noticed the flow directions of gas and condensate flows (same direction or counter-current)
- CONDENSATE REMOVAL: are on correct places, correct done and removal lines enough wide for effective removal on different process run situations where condensate might occur, equipped with necessary level indications, and led to right places and also surrounding environment temperatures are considered (heat tracing, insulations)
- GROUNDINGS: correct done, and also connected back after disconnection

NOTES

- STEAM LINES: steam assembly from main steam headers to CNCG systems, especially for steam pressure control of the CNCG burner, to avoid to lead wrong phase for pressure control (steam – condensate). Regular checking and functional notice. Process lay-out, right process insulation.
- STEAM FLASHING on wrong place: f.ex. On evaporation liquor tanks, liquor in too high remperature from effects to liquor tank (on DNCG collection) à TRS concentrations over LEL

NOTES

- DATA TRANSFERRING AND COMMUNICATION BETWEEN DIFFERENT PULP MILL DEPARTMENTS:
 - Who is in charge of NCG gas collection under pressure setpoints (CNCG steam ejector, DNCG collection and Recovery boiler area fans)
 - Deviation situations happen, proactive information forwarded to departments which might use data

NCG CASES IN 2000s

- 2004 Sunila (chip bin, DNCG)
- 2004 Joutseno (chip bin, DNCG)
- 2005 Veracel (chip bin, DNCG)
- *2007 Veracel (pressurized firing liquor tank)*
- 2008 UPM Pietarsaari (pressurized firing liquor tank, DNCG)
- 2009 Botnia Uruguay (chip bin, DNCG dedicated boiler)
- 2011 Värö, Ruotsi (water, CNCG)
- 2014 SE Skoghall (water, dissolving tank vent gases)
- 2016 SE Veitsiluoto (exposure for CNCG gases)
- 2017 SE Imatra (evaporation area CNCG)

SE Sunila, 19.10.2004

- Explosion on DNCG collection ducting when combustion in a Flare (location on the roof of the RB11)
- Enrichment over LEL was due to use of flashing steam on chip bin. Flash steam has high TRS concentrations.
- Nowadays only fresh steam to chip bin, and vents are lead straight to atmosphere with out any handling



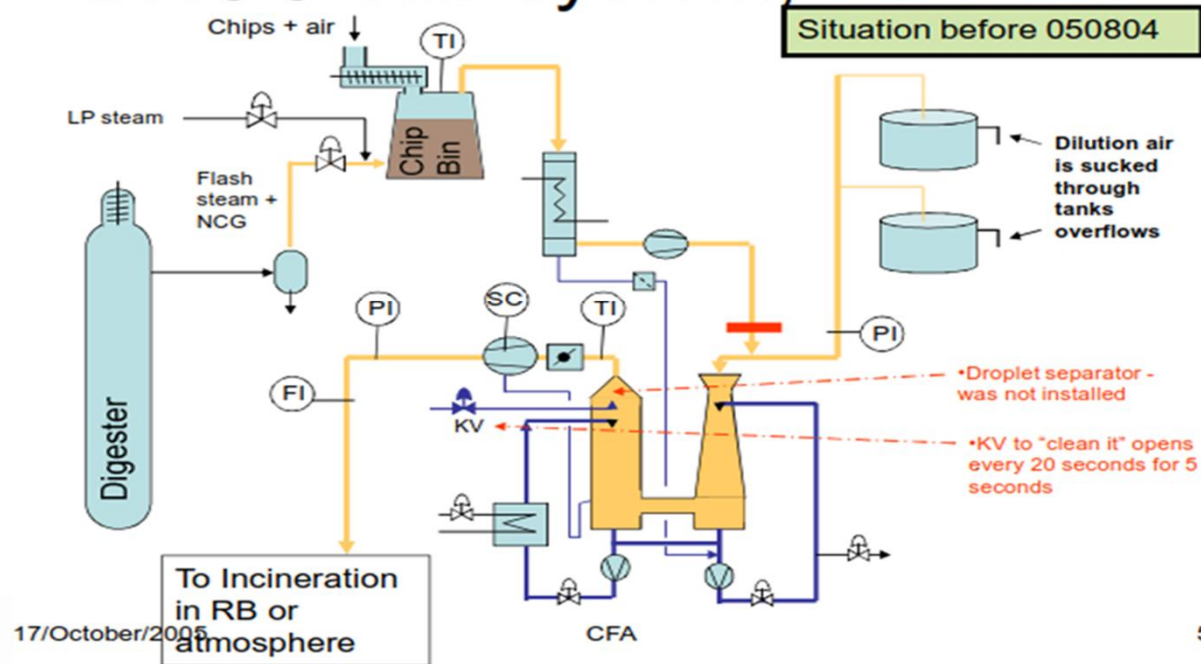
MB Joutseno, 01.04.2004

- Flash steam was lead to chip bin
- Process disturbances on chip bin, vents volume flow and concentrations rise strongly up (TRS, turpentine, methanol)
à enrichment of mill DNCG over LEL concentration and explosion on recovery boiler tertiary air system
- Chip bin vents were taken out from DNCG collection

Veracel Brazil, 04.08.2005

- Flash steam was used in chip bin.

DNCG sub-system, Fiberline

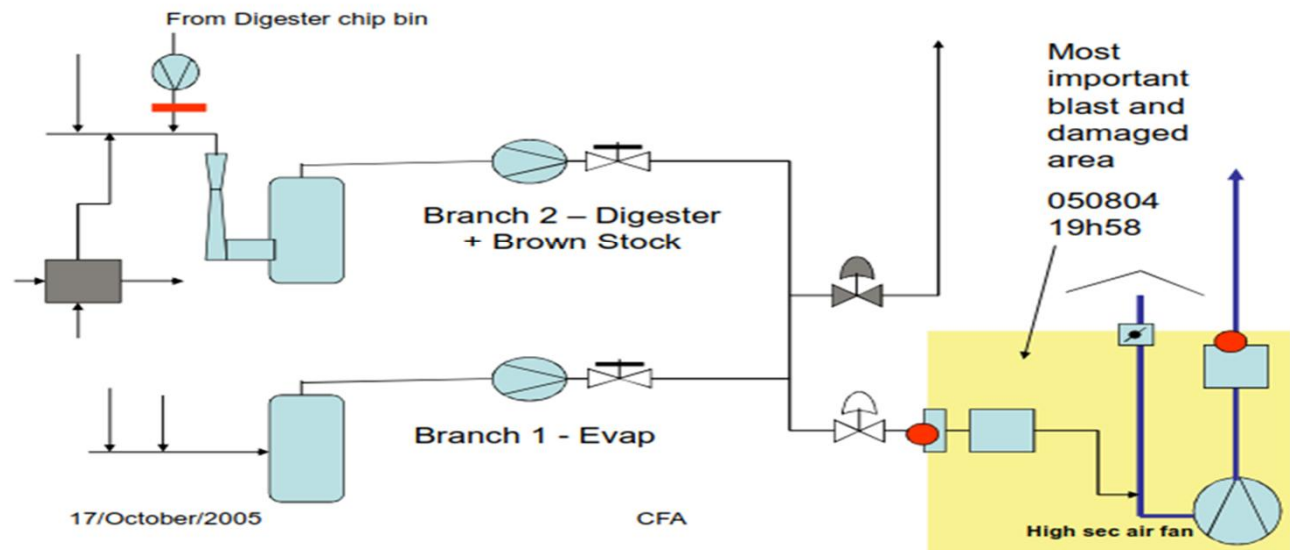


5

Veracel Brazil, 04.08.2005

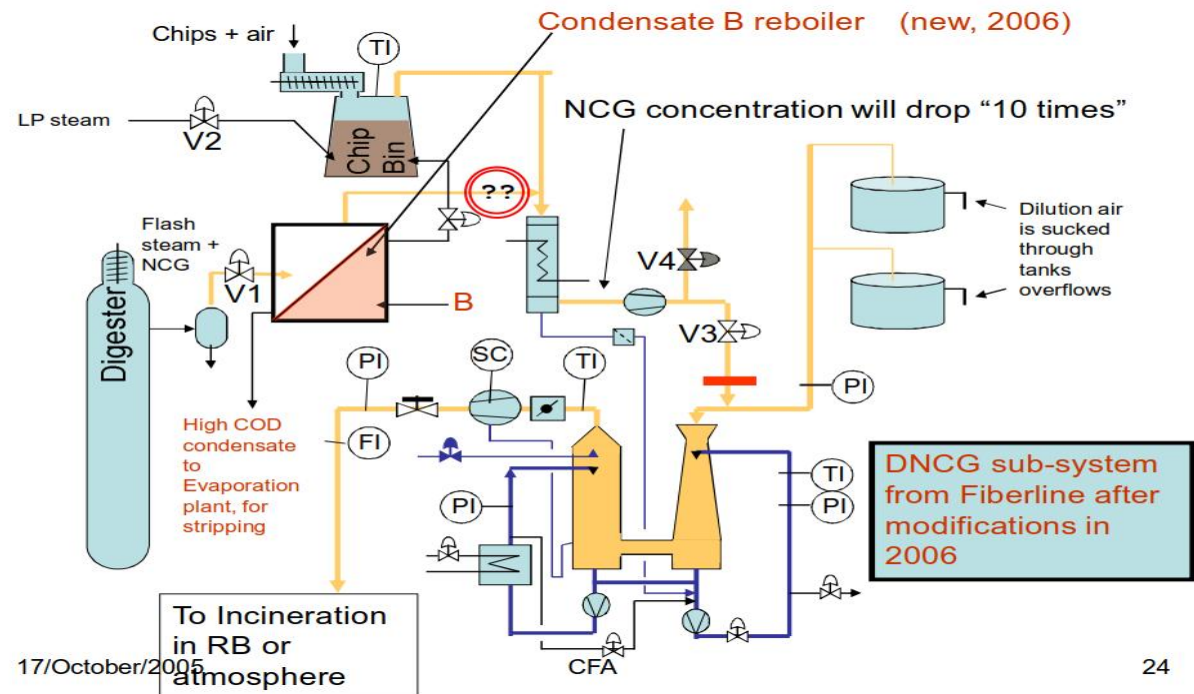
- Mechanical erection mistake on fiberline DNCG scrubber à washing water from timer used droplet separator element upstream side flow along with gas stream to DNCG fan causing water loading.

DNCG system, Veracel



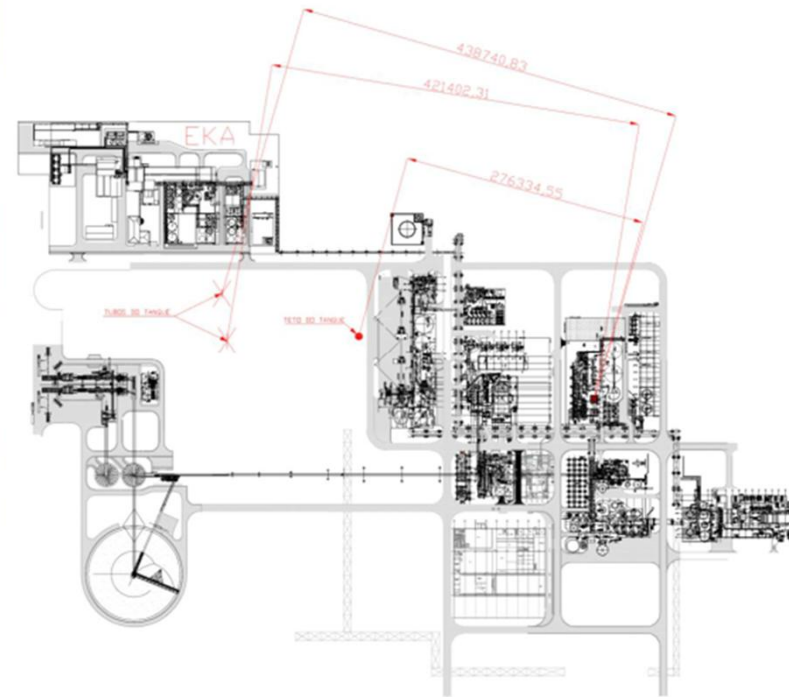
Veracel Brazil, 04.08.2005

- Flashing steam to Flash reboiler to produce cleaner pre-steaming steam from B-condensate



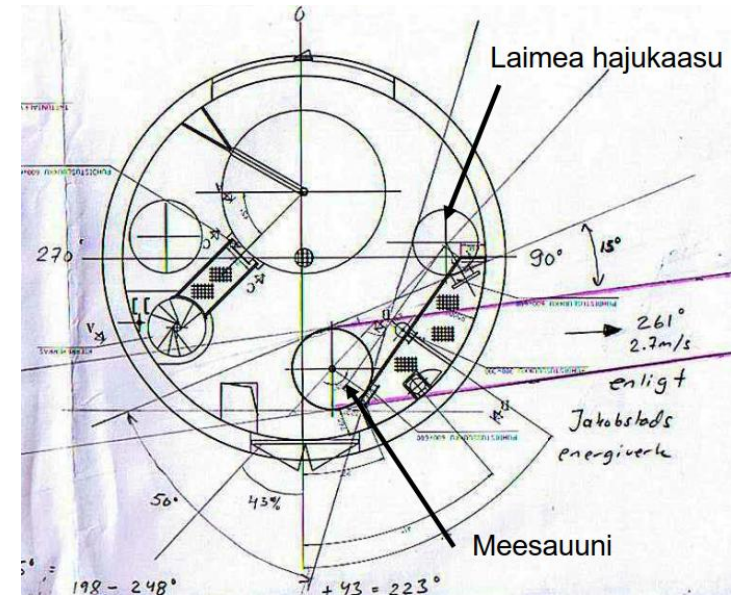
Veracel Brazil, 21.09.2007

- Over pressurizing the Pressurized firing liquor tank
- Fly of the tank roof with all auxiliary equipment over recovery boiler house 276 meters faraway



UPM Wisaforest, 28.12.2008

- DNCG explosion during annual mill shut-down in the DNCG by-pass duct inside the concrete stack (heat source was lime kiln hot flue gases), pressurized FBL tank gases were released during shut-down to DNCG system
- FBL tank connection has been changed and connected to CNCG system.



UPM Uruguay, 2009

- Flash tank gases to chip bin for pre-steaming (also connection to CNCG collection system)
- Different process disturbances during mill start-up on digester area and also on CNCG collection à Flash steam was released in high pressure to chip bin à enrichment of DNCG over LEL and finally to explosion on DNCG dedicated boiler area.

Södra Värö 13.09.2011 klo 14:46

- SMELT-WATER
explosion in recovery
boiler



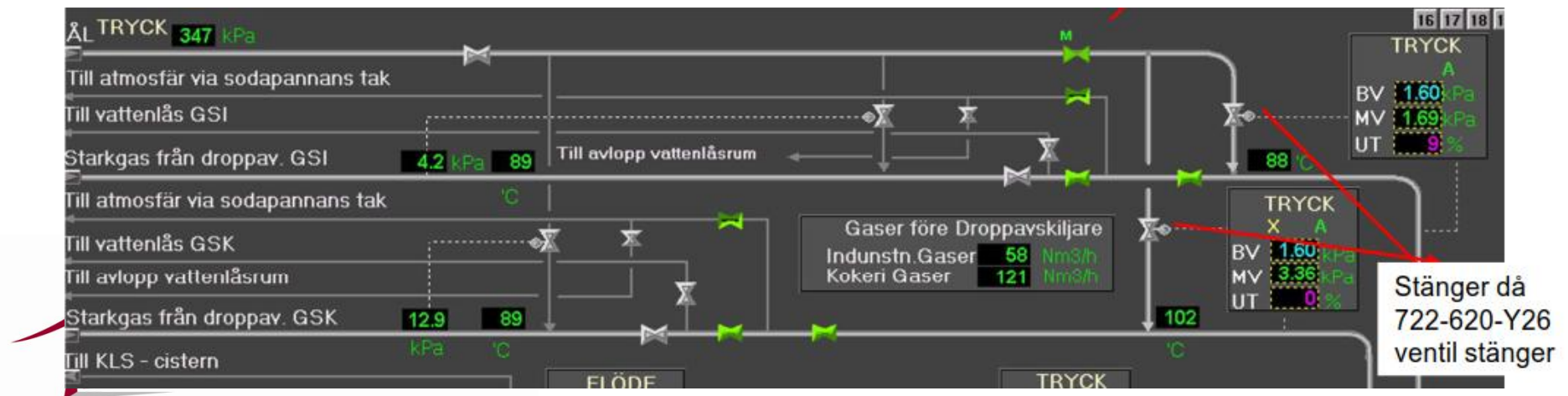
Södra Värö 13.09.2011 klo 14:46

- Condensate/boiler feed water to recovery boiler through the low pressure steam line through the CNCG burning pressure control valve to the CNCG pipeline 40 – 50 l/min
(1 liter à 1674 liters steam vapor)



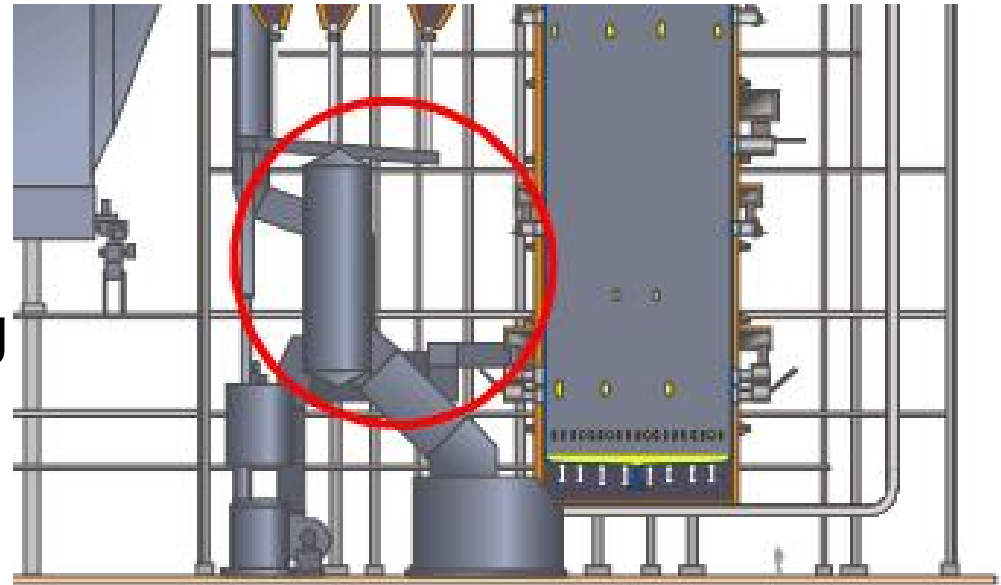
Södra Värö 13.09.2011 klo 14:46

- The BMS inter lock of the main shut-off valve of the CNCG pressure control steam valve did not work from the sink steam net pressure.
- On the same time it was need to use steam for CNCG burning pressure control, used steam was not in “steam phase”, it was in “liquid” phase.



SE Skoghall, 21.01.2014 klo 20:41

- The washing waters of the Dissolving tank scrubber droplet separator element were run to recovery boiler and causing smelt-water explosion.
- Lay-out levels of the vent gas system vs. secondary air ring and connections of the air ring openings from the air ring duct.
- Insufficient draining, air duct connections from the air ring, connections together with other draining



SE Veitsiluoto 07.11.2016 klo 03.14

- Employees exposure for toxic and fatal CNCG gases during maintenance work of rupture disc changing work after the explosion on the CNCG collection system.



SE Imatra, 19.07.2017

- CNCG fire on evaporation area (not well sealed pipeline part)



WHAT RISED UP

- TURPENTINE, MeOH
- Chip bin and flashing steam use for pre-steaming
- Ignition of some flammable solids on the duct
- DNCG gas dilutions vs. closed DNCG collection
- Regular composition measurements of NCGs
- Regular checking and cleaning of the ducts
- NCG process changes / up-dations → HAZOP is always need to do together with NCG system supplier always when process changes

LETS DO CO-OPERATION

Receive
Accident reports
"close shave" cases
NCG measuring datas

Project might goes on during spring 2018, when SKY has created a group which devices the guidelines of the issues which should be observed during mill NCG audit.

THANK YOU!

Kirsi S. Hovikorpi
LUT

kirsi.hovikorpi@uwg.fi / puh. +358 44 324 9004



LIITE 3

**Hajukaasujen polttosuosituksen päivitys, LUT – projektiehdotus
9.3.2018**



Ehdotus: Hajukaasujen polttosuositus - revisiointi

Paikka
Aika

Esa Vakkilainen

NCG järjestelmien turvallisuuden parantaminen

- NCG järjestelmien yhteydessä on viimeaikoina sattunut Suomessa henkilövahinkoihin johtavia onnettomuuksia
- Lisää tietoa tarvitaan onnettomuuksiin johtaneista syistä

NCG järjestelmien toiminnallisuuden parantaminen

- NCG järjestelmien yhteydessä on viimeaikoina sattunut Suomessa hajupäästöjä ja nimenomaan häiriöistä johtuvia hajupäästöjä
- Lisää tietoa tarvitaan häiriöpäästöihin johtaneista syistä

Projektiehdotus hajukaasusuosituksen päivittämiseksi

- Nimetään työryhmä valmistelemaan revisiota, 3-4 2018, Yhdistys
- Nimetään mahdollinen kv. Tukiryhmä
- Raakaversio revisiosta C pohjautuen uuteen materiaaliin; 8-9 2018, LUT
- Revision läpikäyntiä, neljä kokousta 9 2018 – 4 2019, työryhmä
- Revisio C kommenteille, 5 2019, Yhdistys
- Revisio C hyväksytään 12 2019, Yhdistys

Muutosehdotukset nykyiseen suositukseen

- Luku 1 Yleistä, ei merkittäviä muutoksia
- Luku 2 Määritelmiä, ei merkittäviä muutoksia
- Luku 3 Vaikutukset, ei merkittäviä muutoksia
- Luku 4 Riskit ja korroosio, REVISIO lisätään myös Häiriöpäästöt
- Luku 5 Laimeat, määrien ja koostumuksen päivitys
- Luku 6 Liuotinhölkä, määrien ja koostumuksen päivitys
- Luku 7 Väkevät, määrien ja koostumuksen päivitys
- Luku 8 Metanoli/tärpähti, määrien ja koostumuksen päivitys
- Luku 9 Erikoistilanteet, ei merkittäviä muutoksia
- Luku 10 Suunnittelu, päivitystarve työryhmässä
- Luku 11 Soihdut ja hajukaasukattilat sekä yhteistoiminta, UUSI LUKU
- Luku 12 Vaaranarvioinnissa huomioitavaa, UUSI LUKU
- Luku 13 (~~11~~) muut ohjeet, ei merkittäviä muutoksia
- Luku 14 (~~12~~) Erot muihin, ei merkittäviä muutoksia
- Luku 15 (~~13~~) Esimerkkejä vaurioista, mahdollisesti lisää esimerkkejä



LUT-korkeakoulut

