

MNN/PLA

16.10.2012

1(9)

Suomen Soodakattilayhdistys ry

KESTOISUUSTYÖRYHMÄN KOKOUS 2/2012

AIKA: 13.9.2012 klo 10.00 – 15.00

PAIKKA: Pöyry Finland Oy, Vantaa

OSALLISTUJAT:

Reijo Hukkanen	Stora Enso Oyj, Oulun tehdas, pj.
Markus Nieminen	Pöyry Finland Oy, Vantaa, siht.
Lasse Koivisto	Andritz Oy, Varkaus
Tapio Huuska	Metsä Fibre Oy, Kemi
Martti Hirttiö	Metsä Fibre Oy, Äänekoski
Lauri Mattila	UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaari
Kalle Salmi	Metso Power Oy, Tampere
Ari Santavuori	If Vahinkovakuutus Oy, Helsinki

- LIITE 1 Yhteenveto liitteistä 2-3
LIITE 2 Oulun Yliopisto, Savukaasuräjähdyks soodakattilassa – loppuraportti 28.8.2012
LIITE 3 KTR, Soodakattilan materiaalit, kappale 2, soodakattilan pinnoitukset
LIITE 4 Muiden työryhmien kuulumiset

JULKAISU

Soodakattilayhdistyksen kotisivuilla
Tiedotetaan sähköpostilla:
Hallitus, Kestoisuustyöryhmä, Vaurioraportoinnin yhdyshenkilöt,
Yhdyshenkilöt, Sihteeristö



1 POISSAOLOILMOITUKSET

Hannu Hänninen	Aalto-yliopisto, Espoo
Pekka Salmi	Inspecta Oy, Espoo
Tatu Pekkarinen	YIT Teollisuus, Tampere
Pekka Pohjanne	VTT, Espoo

2 ASIALISTA

Asialistasta poiketen vaurioasiat käsiteltiin ensimmäiseksi.

3 EDELLISEN KOKOUKSEN PÖYTÄKIRJA

Edellisen kokouksen pöytäkirja hyväksyttiin muutoksitta.

4 KTR:N TOIMINNAN KEHITTÄMINEN, PAINOPISTEALUEET

Työryhmässä tulee vuoden vaihteessa muutoksia, Tapio Huuska jää eläkkeelle vuoden 2012 lopussa ja Kalle Salmi maaliskuussa 2013. Huuskan seuraaja on Kalle Kostamo, Metsä Fibre, Kemi. Salmen seuraajaa ei vielä ole päätetty, selviää seuraavaan kokoukseen mennessä.

4.1 Vauriotietokanta/vauriokeskustelun kehittäminen

Vauriotietokanta on päivitetty siten että käynnissä olevat tehtaat ovat ensimmäisenä listalla.

Lisäksi vaurioraportin lähettämistä vaivannut virheilmoitus (Error = Subscript out of range. Error line = XX) on vihdoon korjattu. Ongelmana oli mahdollisuus syöttää päivämäärä "väärin" jolloin tuli virheilmoitus ja kirjoitettu raportti vain hävisi internetin syövereihin.

Työryhmässä keskusteltiin mahdollisuudesta järjestää vaurioyhdyshenkilöiden kokous Konemestaripäivien vauriokeskustelun yhteydessä. Kokouksessa käytäisiin läpi vaurioraportin täyttö sekä esimerkkejä vaurioraportin ehkäisemistä vaurioista esim 2-lieriökattilan keittopinta, höyrynjäähdyttimet.

Vaurioraportoinnin kehitysajatuksia:

- Ilmailussa käytössä julkiset lentokelpoisuustiedotteet
 - jos jossain lentokoneessa havaitaan vika, tiedote viasta lähtee kaikille sähköpostilistalla oleville, tiedotteet saatavilla myös Trafin sivuilta
- Oheislaitteiden vaurioraportit
 - syvepumppu
 - puhaltimet
 - TLJ-alasajon aiheuttavat
- Vauriokeskusteluun valmiit otsikot, jokainen täyttää tämän mukaan
 - kattilan osat: pohja, sularännit, tulistin
 - seisokin havainnot
- Olisi hyvä että keskustelusta kirjoitettaisiin muisto tai esityskalvot taltioitaisiin

5 KOKOUKSESSA SOVITUT ASIAT:

Vaurioraportoinin kehittäminen

- vaurioyhdyshenkilöiden kokous Konemestaripäivillä
- vauriokeskustelun pohjaksi valmiit otsikot
- kokemuksia ilmailusta: lentokoneissa havaituista vioista tiedotetaan kaikille halukkaille sähköpostilla

Oulun Yliopisto, Savukaasuräjähdyssoodakattilassa

- työryhmä hyväksyi projektin
- Vaikka tavoite jäi saavuttamatta, aihetta oli tutkittu laajasti ja kerätty kattava viiteluettelo

Soodakattilan materiaalit ja tarkastukset (Suojaussuosituksen päivitys)

- Työryhmä hyväksyi tekstin (Kappale 2 Soodakattilapinnoitukset) pienillä kommentteilla

6 SKYREC: VALMISTUNEET PROJEKTIT

Tähän mennessä valmistuneet projektiraportit löytyvät yhdistyksen nettisivuilta: <http://www.soodakattilayhdistys.fi/secure/SKYREC.html>

7 SKYREC: KÄYNNISSÄ OLEVAT PROJEKTIT

7.1 VTT, Tulipesän sondikokeiden analysointi ja korroosionopeuksien määrittäminen (WP3)

Boildecin sondikokeiden analysoinnin tekee VTT.

Tilanne:

Loppuraporttia odotetaan VTT:ltä

Aikataulu:

Loppuraportti tulossa kommentteille lokakuussa.

8 MUUT PROJEKTIT

8.1 Oulun Yliopisto, Savukaasuräjähdyssoodakattilassa

Tavoite:

Projektin tavoitteena olisi selvittää kirjallisuudesta milloin kaasuseos on räjähdysvaarallinen ja minkälaiset lukitukset ovat tarpeellisia estämään räjähdys. Taustalla on uusiin kattiloihin asennetut happimittaukset, osassa kattiloista ne on poistettu käytöstä ”turhien” alasajojen takia.

Tilanne:

Loppuraportti saatu Oulun Yliopistosta, LIITE 2.



Yhteenvedon raportista:

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

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

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

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

Kommentit raporttiin:

- Raportin tavoitteena oli selvittää turvallisen savukaasukoostumuksen raja-arvoja ja niiden riippuvuus muista prosessiarvoista kuten lämpötilasta, vesihöyry ja hiilidioksidipitoisuudesta savukaasussa.
- Lisäksi tavoitteena oli tehdä ehdotus TLJ-järjestelmien rakentamisen ohjeistuksesta
- Valitettavasti tavoitteisiin ei päästy, kirjallisuudesta ei löydy riittävästi tutkimustietoa luotettavien johtopäätösten tekoon



- Huolimatta että tavoite jäi saavuttamatta, aihetta oli tutkittu laajasti ja kerätty kattava viiteluettelo
- Työ antaa hyvät edellytykset jatkotutkimukselle

Aikataulu:

Työ hyväksytään hallituksen kokouksessa 20.9.2012

8.2 Aktiivihiilen mitoituksen varmistus ja optimointi sekä TOC-reduktion varmistaminen

Tausta:

Aikaisemmissa tutkimuksissa on osoitettu, että aktiivihiilisuodatus alentaa noin 40 – 50 % lisäveden orgaanisen hiilen (TOC) pitoisuutta. Kokeet on toteutettu laboratorio-, pilot- ja tehdasmittakaavassa. Kevään 2012 aikana on selvitetty otsonointi- ja vetyperoksidihapetusten vaikutusta TOC:n reduktioon. Selvitetty katalysoinnin vaikutuksia aktiivihiilen toimivuuteen. Lisäksi lyhyt koe aktiivihiilen ja sekavaihtimen toimivuudesta toisiinsa sekoitettuna.

Tavoite:

Aktiivihiilisuodatuksen mitoituksella on suuri merkitys tehdasmittakaavassa. Tässä työssä suodattimen tilavuus suhteessa virtaamaan sekä viipymään optimoidaan. Lisäksi TOC-mittauksissa on havaittu merkittäviä eroja eri laitteiden välillä, joten työssä varmistetaan aktiivihiilisuodatuksen mahdollistama TOC-reduktion suuruus.

Tilanne:

Valitettavasti projekti ei ole edennyt toivotulla tavalla, kokeita ei ole päästy aloittamaan koska sekä JPanalyticesen sekä Oulun Yliopiston TOC-laitteita on jouduttu korjaamaan.

Kommentit:

Aikataulu:

Työ päästään aloittamaan syyskuun lopussa, esitys aktiivihiiliprojekteista Soodakattilapäivillä (tämän projektin tulokset ei välttämättä ehdi)

8.3 Soodakattilan materiaalit ja tarkastukset (Suojaussuosituksen päivitys)

Tavoite:

Päivittää vuoden 1997 suojaussuositus seuraavin osin (suluissa tekijä):

- Soodakattilan materiaalit ja hitsaukset (KTR)
- Soodakattilapinnoitukset (VTT)
- Paineastian korjaukset (KTR)
- Soodakattilatarkastukset (Inspecta)
- Soodakattilan vauriot (KTR)



Tilanne:

Suosituksen nimi tulisi muuttaa paremmin kuvaavaksi, esim. opas tai käsikirja.

Kappale 1 Soodakattila materiaalit ja hitsaukset:

- Sihteeri on päivittänyt alkuosan kappaleesta, lähinnä soodakattilassa yleisesti käytössä olevien materiaalien osalta.

Kappale 2 Soodakattilapinnoitukset.

- VTT päivittänyt pinnoiteosuuden, LIITE 3. Kommentteja alla.

Kappale 3 Paineastian korjaukset

- Sihteeri on päivittänyt kappaleen 3 standardit, paineastian korjaukset vastaamaan tämän hetken tilannetta. Käytiin läpi ja hyväksyttiin kokouksessa 8.9.2011

Kappale 4 Soodakattilatarkastukset

- Inspecta on päivittänyt suosituksen tarkastusosuuden. Käytiin läpi ja hyväksyttiin kokouksessa 8.9.2011.

Kappale 5. Soodakattilan vauriot.

- Sihteeri kerää viimeisen kymmenen vuoden ajalta tyypillisiä vauriota tietokannasta. Kommentoidaan työryhmän kokouksissa.

Vuoden 1997 suojaussuositus:

http://www.soodakattilayhdistys.fi/secure/ae/1997/SKY_697_Soodakattilalaitoksen_suojaussuositus_1997.pdf

Kommentit pinnoiteosuuteen:

- Kappale 1.1 Tämän johdosta *pinnoitusten käyttö*, pinnoitusprosessin ja pinnoitemateriaalin valinta ei ole yksiselitteistä ja vaatii runsaasti tietotaitoa ja vuoropuhelua kattilan käyttäjän, valmistajan ja pinnoitteen toimittajan välillä *erityisesti soodakattiloissa*.
- Kappale 1.2.9. Alkalisulfideja vastaan ei kestä oikein mikään materiaali
- Kappaleessa 1.3 käsitellä ensin eri pinnoitemateriaalit sitten vasta valintaperusteet
- Kappale 1.3.2 Kromivaltaisille pinnoitteille oma kappale, nyt nikkelin kanssa samassa
- Kappale 1.4.1 Termisesti *ruiskutettavalla pinnoitteella* ei ole perusainetta vastaavaa mekaanista lujuutta
- Kappale 1.4.9 Käytännössä *pinnoitteen korjaaminen on hyvin hankalaa koska korjaus pidentää seisokkiaikaa (korjauksen aiheutuu melua/pölyä/myrkyllisiä kaasuja jolloin muiden töiden tekeminen kattilassa on vaikeaa)*.
- Kappale 1.4.10 Pinnoitteen tasaisen laadun kannalta on tärkeää, että laajoilla pinnoilla käytetään manipulaattorilevitystä (*kauko-ohjauksella tai yksinkertaisella ohjauksella varustettu automaattinen käsittelylaite*)
- Pääte puuttuu monesta luvusta mm. 500 C -> 500 C:n
- Lähdeluettelon nro 2 on x



8.4 Keraamiset pinnoitteet

ICT-pinnoite testissä toukokuusta lähtien Oulun kattilan katossa, maalattu alue erottui kuukauden verran tulipesäkamerassa, mutta nyt ei enää näy. Oulussa ei ajettu kattilaa alas kesällä, mutta lokakuussa mahdollisesti, jolloin alueen tarkistaminen olisi mahdollista.

Jotta pinnoitteesta olisi hyötyä, tulisi sen kestää vähintään vuosi.

9 VAURIOT

Vauriotietokana päivitetty seuraavilla muutoksilla:

- vauriohaussa kattilan nimi on ensimmäisenä
- päivämäärään ja kellonaikaan valintalaatikat

9.1 2/2012 MB Äänekoski, Keittoputkisto

Kestoisuustyöryhmän lausunto:

Ulkomailla on raportoitu vastaavassa kohdassa happaman natriumvetysulfaatin aiheuttamaa korroosiota, jota edesauttaa pesun jälkeen alalierion yläpinnalle jäävät suolakerrostumat

Vastaavia vaurioita havaittu Imatralla, jossa parhaillaan menossa keittoputkiston uusinta ja muutos 1-lieriökattilaksi.

9.2 3/2012 Rauma, Verhoputkistosta vuoto tulipesään

Kestoisuustyöryhmän lausunto:

Perussyynä kamien muodostuminen tulistimiin/kattoon.

Vastaavia vauriota raportoitu 7/2010, 2/2012

9.3 4/2012 Rauma, Verhoputkistosta vuoto tulipesän ulkopuolelle

Kestoisuustyöryhmän lausunto:

Odotetaan lisätutkimusten valmistumista ennen lausunnon antamista.

10 PROJEKTIEHDOTUKSET

10.1 Sularännit, käyttöongelmat ja soodasulan juoksevuus

Tavoitteena on selvittää ongelmien riippuvuus keiton alkalista ja sulfiditeetista. Kokemuksen mukaan alle 35%-36% ja yli 45% sulfiditeetti aiheuttaa käyttöongelmia.

Nuohous vaikuttaa sulavirran vaihteluun -> putoavat kamit voivat aiheuttaa sulasyöksyn.



10.2 LUT, Sulavirran vaihtelu ajan funktiona

Soodakattilayhdistys on aikojen kuluessa tehnyt työtä sulavirtojen ja sulakourujen kanssa. Kuitenkaan sulavirran vaihtelusta ajan funktiona yksittäisen kourun läpi ja koko kattilasta ei ole tehty raporttia.

Ehdotukseni on että Soodakattilayhdistys käynnistäisi tutkimuksen jossa esimerkiksi kolmen kattilan sulavirrat analysoitaisiin.

11 MUIDEN TYÖRYHMIEN KUULUMISET

Työryhmien kuulumiset, LIITE 4

12 MUUT ASIAT

12.1 OTR: Painelaitepäivä

Järjestetään 19.9.2012 Sokos Hotelli Vantaassa. Seminaarissa on tarkoitus käydä läpi kattilalaitosten ja muiden painelaitteiden käytön vastuukysymyksiä - lakia lukien ja säännöksiä tulkiten.

Tilaisuuden ohjelma:

<http://www.soodakattilayhdistys.fi/painelaitepaiva.html>

12.2 Projektitietokanta

Yhdistyksen sivuille on tehty projektitietokanta keskustelufoorumin tilalle. Tarkoitus on parantaa yhdistyksen projektienhallintaa ja raportointia. Sivulta löytyy projektiehdotukset, aktiiviset projektit sekä mahdollisuus jättää oma projektiehdotus

Linkki tietokantaan:

<http://www.soodakattilayhdistys.fi/secure/projektit.html>

12.3 Muutokset työryhmässä

13 SEURAAVA KOKOUS

Seuraava kokous sovittiin pidettäväksi Konemestaripäivien 2013 yhteydessä

Vakuudeksi

Markus Nieminen

Liite 1

Yhteenveto liitteistä 2-3

Liite 2
YHTEENVETO
Oulun Yliopisto, Savukaasuräjähdys soodakattilassa
– loppuraportti 28.8.2012

Suomen Soodakattilayhdistys ry
Savukaasuräjähdyks soodakattilassa
28.8.2012
Janne Pesonen

ESIPUHE

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

Oulussa 28.8.2012

Janne Pesonen

SISÄLLYSLUETTELO

ESIPUHE

1. JOHDANTO.....	5
2. YLEISTÄ KAASURÄJÄHDYKSISTÄ.....	7
3. TEORIAA JA MÄÄRITELMIÄ.....	8
3.1 Räjähdyks8	8
3.2 Palaminen ja stoikiometrinen koostumus.....8	8
3.3 Kaasuräjähdyks.....8	8
3.4 Liekin nopeus ja palamisnopeus9	9
3.5 Palonopeus.....9	9
3.6 Deflagraatio9	9
3.7 Detonaatio.....10	10
3.8 Turbulenssi10	10
3.9 Syttymisrajat ja räjähdysrajat10	10
3.10 Minimisyttymisenergia ja itsesyttymislämpötila11	11
3.11 Adiabaattinen liekin lämpötila.....12	12
4. KAASURÄJÄHDYKSET13	13
4.1 Räjähdyksen kaasupilven muodostuminen13	13
4.2 Deflagraatio14	14
4.2.1 Polttoaine ja sen konsentraatio sekä kaasupilven koko14	14
4.2.2 Sytyttimen sijainti ja voimakkuus15	15
4.2.3 Tuuletusaukot ja tilassa olevat rakenteelliset esteet15	15
4.3 Detonaatio.....16	16
5. SOODAKATTILASSA MUODOSTUVAT PALAVAT KAASUT17	17
5.1 Yleistä palamisesta soodakattilassa17	17
5.2 Pyrolyysin aikana vapautuvat kaasut18	18
5.3 Koksen palaminen soodakattilassa19	19
5.4 Soodakattilan alaosan kaasukoostumus21	21
6. VEDYN JA HIILIMONOKSIDIN PALAMINEN JA SIIHEN VAIKUTTAVAT TEKIJÄT.....	24
6.1 Syttymisrajat.....24	24
6.1.1 Yksittäiset kaasut.....24	24

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

1. JOHDANTO

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

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

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

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

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

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

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

7. POHDINTA JA JOHTOPÄÄTÖKSET

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

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

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

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

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

7.1 H₂-CO-seoksen konsentraatio

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

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

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

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

7.2 Inertit kaasut

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

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

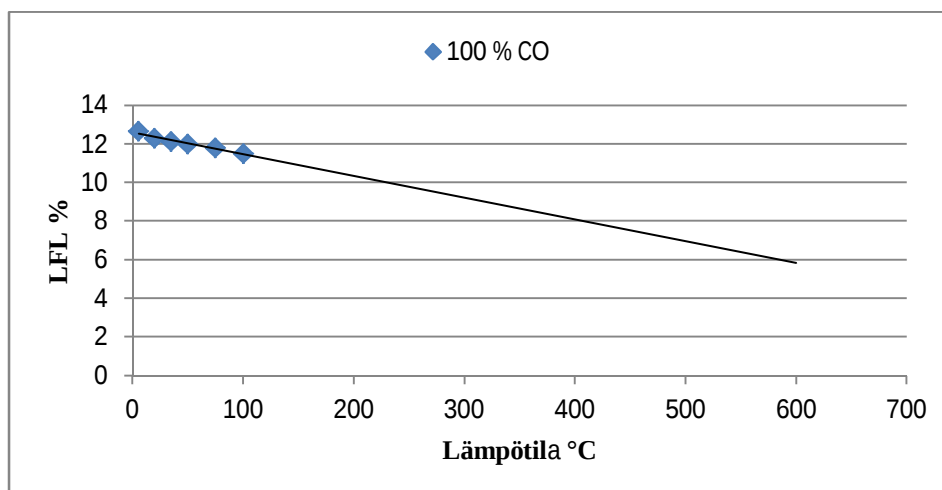
Pejrydin²¹ ja Hupan laskelmista (kuva 5) voidaan katsoa likimain, että hiilidioksidipitoisuus soodakattilan alaosassa olisi enimmillään suuruusluokkaa noin 30 til.-% ja vesihöyrypitoisuus noin 20 til.-%. Koska nämä inerttikaasut vaikuttavat vedyn ja hiilimonoksidin syttyvyyden alarajoihin päinvastaisesti,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

7.3 Lämpötila

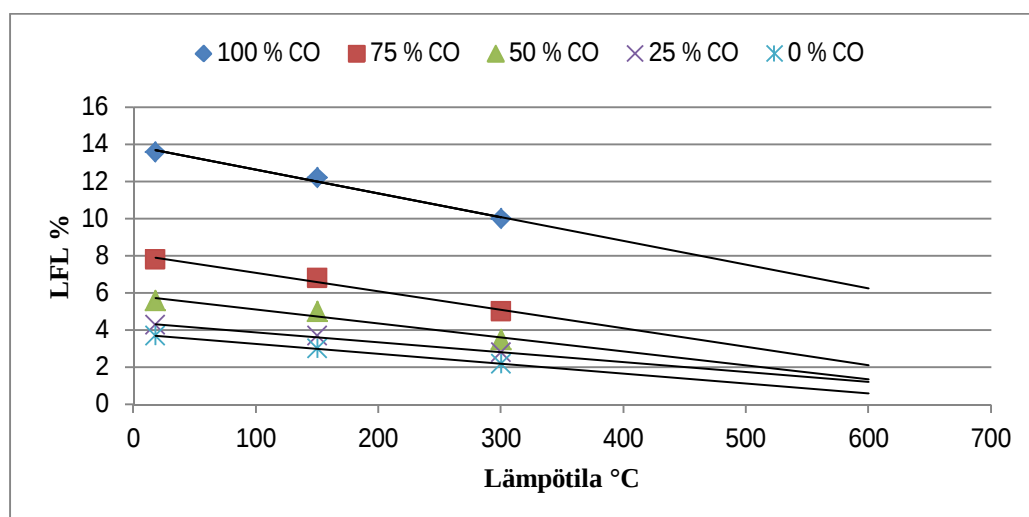
Lämpötilan vaikutuksesta H_2 -CO-seosten syttymisrajoihin korkeammissa lämpötiloissa ($> 100\text{ °C}$) ei ilmeisesti ole olemassa täysin luotettavana pidettyä taulukoitua tietoa. Syttymisrajojen tiedetään kuitenkin levenevän kasvavan lämpötilan mukana ja yhteistä kaikissa löytyneissä tutkimuksissa on se, että muutokset syttymisrajoissa ovat hyvin lineaarisia tutkituilla lämpötila-alueilla. Tutkimukset on tehty melko matalissa lämpötiloissa ($\leq 300\text{ °C}$), joten tietoa muutosten lineaarisuudesta tätä korkeammissa lämpötiloissa ei ollut löydettävissä.

Alla oleviin diagrammeihin (kuvat 10 – 12) on piirretty kuvaajia kappaleessa 6.4 esitetyistä tutkimustuloksista. Kuvissa hiilimonoksidia osoittava prosenttilukema tarkoittaa hiilimonoksidin prosentuaalista osuutta H_2 -CO-seoksessa (til.-%). Kuvassa 13 on lisäksi aiemmin esittämätön kuvaaja Wierzban³² ja tutkimusryhmän tutkimuksesta, jossa tutkittiin H_2 -CO- CH_4 -seosten syttyvyyttä lämpötila-alueella $20 - 300\text{ °C}$. Kuten kuvista nähdään, syttyvyyden alarajat muuttuvat hyvin lineaarisesti mittausalueilla.

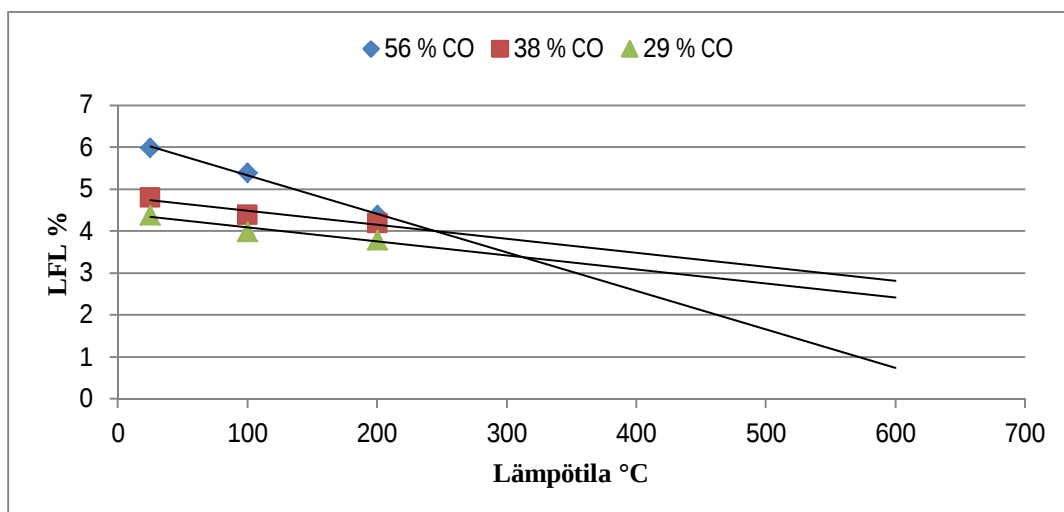
Tässä pohdinnassa oletettiin, että syttyvyyden alarajat muuttuvat lineaarisesti myös mittausaluetta korkeammissa lämpötiloissa. Mittauspisteisiin sovitettiin suorat, jotka ekstrapoloitiin 600 °C :een saakka. Mittausalueiden ulkopuolella kuvaajat esittävät oletukseen perustuvaa ennustetta, ja täten niistä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



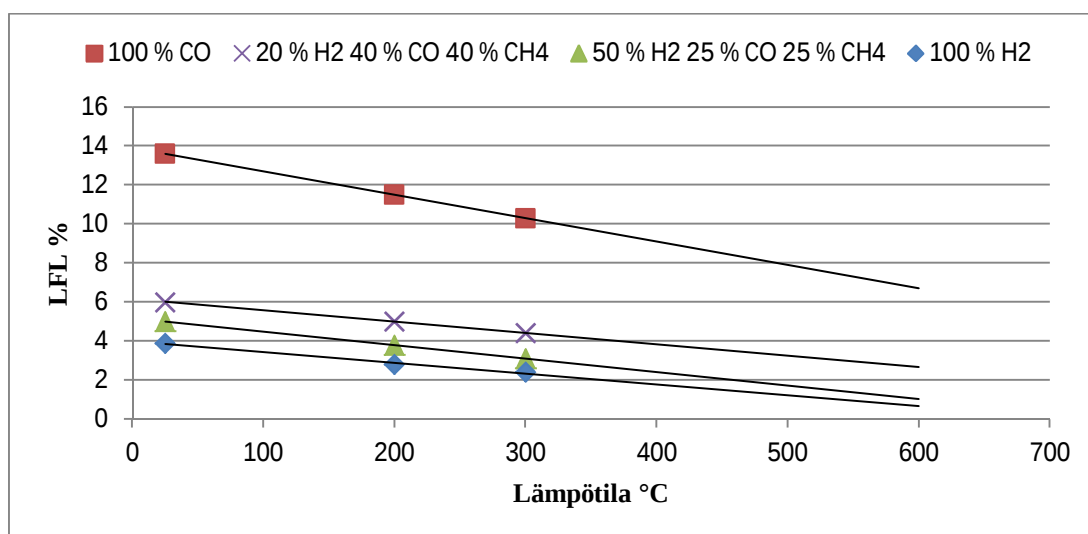
Kuva 10. Lämpötilan (5 – 100 °C) vaikutus hiilimonoksidin syttyvyyden alarajaan LFL (engl. low flammability limit) Kondon²⁹ ja tutkimusryhmän tutkimuksessa sekä siihen perustuva ennuste.



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



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



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

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

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

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

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

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

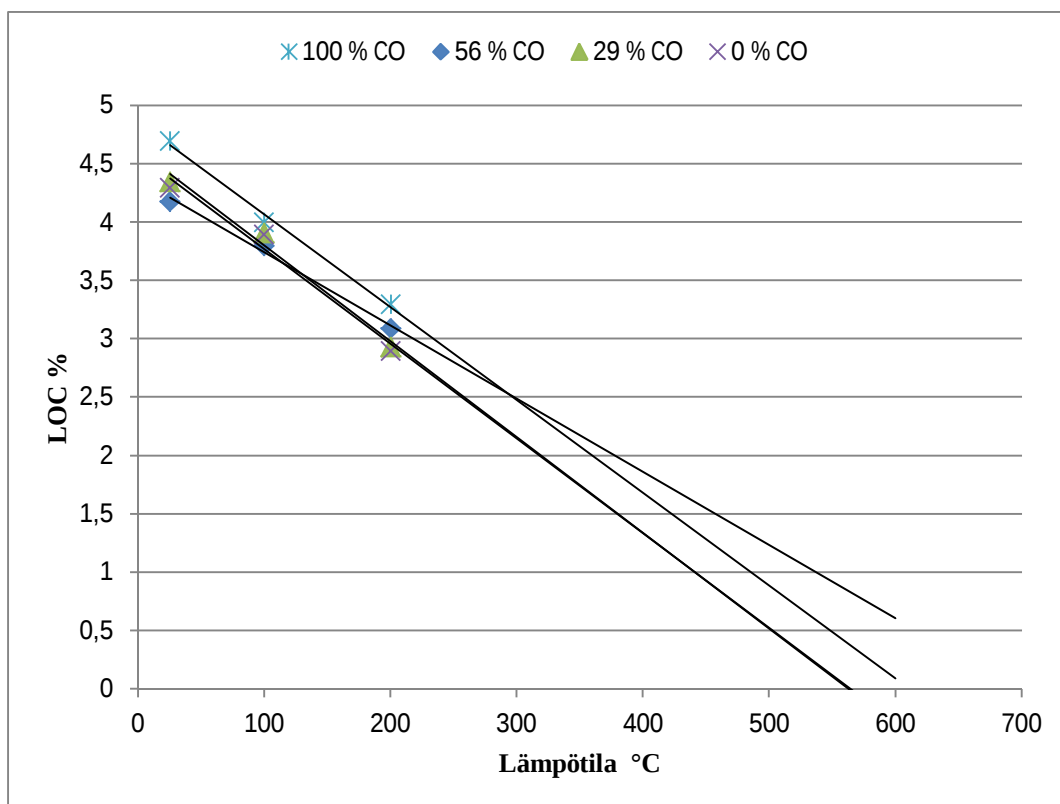
Edelleen on huomioitava, että yllä olevat tulokset perustuvat ennusteisiin, joissa oletetaan syttyvyyden alarajan laskevan lineaarisesti aina 600 °C:een lämpötilaan saakka. Kokeellisesti tutkittua tietoa näin korkeista lämpötiloista ei ollut saatavilla. Eri tutkimusten perusteella tehdyt ennusteet antoivat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

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

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

7.4 Happipitoisuus

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



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

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

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

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

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

8. YHTEENVETO

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Liite 3
YHTEENVETO
KTR, Soodakattilan materiaalit
kappale 2, soodakattilan pinnoitukset

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