



S Kankkonen/EPT

20.2.2001

1 (2)

Suomen Soodakattilayhdistys ry

YMPÄRISTÖTYÖRYHMÄN KOKOUS I/2001

AIKA 19.2.2000 klo 9.30-13.30

PAIKKA Jaakko Pöyry Oy, Vantaa

LÄSNÄ

Pekka Posti	Oy Metsä-Botnia Ab Kemi, pj
Marjo Kuusio	Andritz-Ahlstrom Corp, Varkaus
Tuomo Ruohola	Kvaerner Pulping Oy, Tampere
Esko Talka	KCL, Espoo
Håkan Sjö	UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaari
Markku Pekkanen	Jaakko Pöyry Oy, Vantaa
Jouni Hiltunen	Stora Enso Fine Papers Oy, Varkaus
Sebastian Kankkonen	Jaakko Pöyry Oy, Vantaa, sihteeri

LIITE I Kartoitus hajukaasujen keräily- ja polttosuosituksen laatimista varten

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

1 POISSAOILOILMOITUKSET

Juha Pohjala (ABB Ahlstrom Power Oy) ei ollut kokouksessa läsnä.

2 EDELLISEN KOKOUKSEN PÖYTÄKIRJA

Muistio IV/2000 hyväksyttiin muutoksitta.

3 TIEDOTUSASIAT

Likaantumispäivä pidetään KCL:ssä 22.5.2001.

4 HAJUKAASUJEN KERÄILY- JA POLTTO-SUOSITUKSEN KARTOITUS

Hajukaasujen keräily- ja poltto-suosituksen kartoitusta viimeisteltiin. Kartoitus on liitteessä I.

Sihteeri lähettää yhteenvedon kommentoitavaksi, Jouni Hiltunen tekee korjauksia kohtaan 4.1.1. ja Håkan Sjö lähettää ilman epäpuhtauksien pitoisuusrajojen ohjeen tiedot.

Työ painetaan helmikuussa.

5 PÄÄSTÖVERTAILU

Työn katsottiin olevan painovalmis.

6 SEURAAVA KOKOUS

Seuraava kokous pidetään 25.4.2001 Pöyryllä kello 9.45 alkaen.

Vakuudeksi

Sebastian Kankkonen

LIITE I

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

Sebastian Kankkonen

27.2.2001

1 (23)

Suomen Soodakattilayhdistys ry

KARTOITUS HAJUKAASUJEN KERÄILY- JA POLTTOSUOSITUKSEN LAATIMISTA
VARTEN

SISÄLLYS

1	YLEISTÄ	3
2	MÄÄRITELMIÄ.....	4
2.1	HAJUKAASUT	4
2.1.1	Väkevät hajukaasut	4
2.1.2	Laimeat hajukaasut	6
3	NYKYINEN LAINSÄÄDÄNTÖ JA OHJEISTUS	6
3.1	SUOMEN LAINSÄÄDÄNTÖ	7
3.2	EUROOPPALAISET STANDARDIT	8
3.3	OLEMASSA OLEVAT OHJEET	8
3.3.1	Sodahuskommittén.....	8
3.3.2	BLRBAC	10
3.3.3	International Paperin ohje	11
4	RISKIT JA ONNETTOMUUDET	12
4.1	HAJUKAASUJEN KARKAAMINEN SOODAKATTILARAKENNUKSEEN	12
4.1.1	Esimerkki: Varkauden tapaus 1980-luvulla	12
4.2	TIIVISTYNEEN VEDEN JOUTUMINEN SOODAKATTILAN TULIPESÄÄN	13
4.2.1	Esimerkki: Klabinin tapaus Brasiliassa 10.10.1998.....	14
4.3	RÄJÄHDYSVAARAT HAJUKAASULINJOISSA	14
4.3.1	Esimerkki: Oy Metsä-Botnia Ab, Kemin tehtaan vaurio 29.12.1998.....	14
4.4	KORROOSIO-ONGELMAT.....	15
5	HAJUKAASUJEN KERÄILY JA KÄSITTELY.....	16
5.1	HAJUKAASUT	16
5.1.1	Väkevät hajukaasut	16
5.1.2	Laimeat hajukaasut	18
5.1.3	Metanoli	19
5.1.4	Tärpätti.....	19
5.2	SUOMEN TEHTAIDEN HAJUKAASUPOLTTOJÄRJESTELMÄT	19
6	YHTEENVETO.....	21
7	KIRJALLISUUSVIITTEITÄ	22

LIITTEET

Liite 1 HAZOP käsittelyn lomake

Liite 2 Suomen tehtaiden hajukaasujen keräily- ja hävitystavat

1 YLEISTÄ

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

Hajukaasujen keräily- ja polttosuositusta varten tulisi seuraavia asioita selvittää:

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

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

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

2 MÄÄRITELMIÄ

2.1 Hajukaasut

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

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

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

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

2.1.1 Väkevät hajukaasut

Väkevät hajukaasut ovat peräisin keittämöltä, haihduttamolta tai strippauksesta.

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

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

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

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

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

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

Taulukko 2-1.: Esimerkkejä väkevien hajukaasujen analyyseista.

	Tehdas A	Tehdas B	Tehdas C
Komponentti	ppm	ppm	ppm
H ₂ S	*	50 000	81 300
CH ₃ SH	80 900	110 000	188 300
(CH ₃) ₂ S	22 000	50 000	116 000
(CH ₃) ₂ S ₂	800	30 000	3 000
C ₁₀ H ₁₆	1 900	*	*
CH ₃ OH	*	*	*
O ₂	*	*	*
NH ₃	*	*	*
H ₂ O	20000	330 000	*
CO ₂	*	*	*

*) ei analysoitu tai havainnointirajan ulkopuolella

2.1.2 Laimeat hajukaasut

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

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

Taulukko 2-2.: Esimerkkejä laimeiden hajukaasujen analyyseistä.

	Tehdas A	Tehdas B	Tehdas C
Komponentti	ppm	ppm	ppm
H ₂ S	*	*	1
CH ₃ SH	200	40	70
(CH ₃) ₂ S	1 000	60	160
(CH ₃) ₂ S ₂	90	*	270
C ₁₀ H ₁₆	1 500	15	*
CH ₃ OH	900	150	*
C ₂ H ₅ OH	80	*	*
O ₂	*	*	*
NH ₃	200	*	*
H ₂ O	70 000	50 000	*
CO ₂	*	300	*

*) ei analysoitu tai havainnointirajan ulkopuolella

3 NYKYINEN LAINSÄÄDÄNTÖ JA OHJEISTUS

3.1 Suomen lainsäädäntö

Tärkeimmät hajukaasujen käsittelyä koskevat kotimaiset lait ja asetukset ovat:

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

Kemikaalilaki määrittelee vaaralliset kaasut ja vaatii hajukaasun poltolle turvallisuustarkastelun (HAZOP-tarkastelu). Esimerkki HAZOP-tarkastelusta on esitetty liitteessä 1.

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

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

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

Lisäksi räjähdysvaarallisten tilojen luokittelusta annetaan ohjeet standardissa EN 60079-10: 1956, joka on käännetty suomeksi ja julkaistu SFS-käsikirjana numero 59 (4. painos 1998). Väkeville hajukaasuille sovelletaan räjähdysvaarallisten tilojen tilaluokitusta. Tilaluokat ja niiden vaikutusalueet määritellään vuotokohteille. Tilaluokan vaikutusalueelle tulevat laitteistot rakennetaan luokituksen mukaisin komponentein. Luokka 1 tarkoittaa että räjähtävää kaasua esiintyy satunnaisesti ja luokka 2 tarkoittaa että kaasua ei odoteta esiintyvän kyseisellä alueella normaalikäytön aikana.

3.2 Eurooppalaiset standardit

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

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

Kaikkiin hajukaasulinjoihin on asennettava sulkuventtiili.

3.3 Olemassa olevat ohjeet

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

3.3.1 Sodahuskommittén

Ruotsin sisarorganisaatiomme Sodahuskommittén on julkaissut syyskuussa 1997 ohjeistuksen ”Meddelande från Sodahuskommittén B16” väkevien hajukaasujen, metanolin ja tärpätin keräily-, polttolaitteistojen ja turvallisuusjärjestelmien suuntaviivoista.

Ohjeistuksessa kuvataan seuraavat asiat:

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

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

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

3.3.2 BLRBAC

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

BLRBAC ei rohkaise jäseniään polttamaan hajukaasuja soodakattilassa. Ohjeessa luetellaan palavat hajukaasut ja määritellään niiden räjähdysrajat. Lisäksi ohje kertoo mistä hajukaasuja kerätään ja miten niitä voidaan hävittää. Ohje antaa ehdot esim. millä mustalipeän kuiva-ainepitoisuudella hajukaasuja voidaan turvallisesti polttaa. Metanolin ja tärpätin poltosta BLRBAC sanoo sen lisäävän riskejä.

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

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

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

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

3.3.3 International Paperin ohje

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

International Paper vaatii HAZOP-tarkastelun hajukaasujen poltolle.

4 RISKIT JA ONNETTOMUUDET

4.1 Hajukaasujen karkaaminen soodakattilarakennukseen

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

Koska väkevien hajukaasulinjat ovat ylipaineisia ejektorin jälkeen soodakattilarakennuksessa, voi soodakattilarakennukseen muodostua kaasuräjähdyksivaara ja joillakin huonosti tuuletetulla alueella voi olla kaasumyrkytysvaara. Sallittu TRS-pitoisuus sisätiloissa on 10 ppm H₂S:ksi muutettuna Sosiaali- ja Terveysministeriön ohjeen ”Työpaikan ilman epäpuhtauksien enimmäispitoisuudet” mukaisesti.

Monilla tehtailla on henkilökunnalla kannettavia TRS-mittareita. Yleensä tehtailla on käytössä vilkkuvia hälytysvaloja, jos TRS-pitoisuus ilmassa on liian korkea. Esimerkiksi UPM-Kymmenen Pietarsaaren tehtailla on mäntyöljykeittämöllä lisäksi automaattinen tehotuuletus mikäli H₂S-pitoisuus nousee liian korkeaksi.

4.1.1 Esimerkki: Varkauden tapaus 1980-luvulla

Varkaudessa sattui 1980-luvun alussa tapaturma, jossa kaksi soodakattilan käyttöhenkilöä sai hajukaasumyrkytyksen. Onnettomuus sattui kun lipeää ei enää virrannut mustalipeän sekoitussäiliöön hönkäputken tukkeentumisen seurauksesta. Sekoitussäiliössä pinnanmittauksena oli painelähetin, mikä paineen nousun johdosta näytti väärää nestepintaa. Normaalitytilanteessa jätehappo johdettiin sekoitussäiliön pohjalle n. 2 m lipeäpinnan alapuolelle, tällöin rikkivetyä ei pääsisi huonetilaan. Onnettomuustilanteessa lipeäpinta laski liian alas, jolloin jätehappo aiheutti reaktion, joka vapautti rikkivetyä. Reaktiossa syntynyt kaasunpaine sulki tulevan mustalipeäventtiilin, jolloin rikkivedyn muodostuminen lisääntyi voimakkaasti.

Käyttöhenkilö oli puhdistamassa hönkälinjaa ja sai hönkälinjan rassauserästä rikkivettä hengitykseen. Kyseinen henkilö tunsi huimausta ja poistui ulkoilmaan, jonka jälkeen hän menetti hetkellisesti tajuntansa. Toinen käyttöhenkilö tuli tarkastamaan sekoitusäiliön toimintaa ja havaitsi mustalipeän sekaista vaahtoa pursuavan sekoitusäiliön tarkastusluukun kannen välistä. Samoin hän tunsi huimausta ja poistui soodakattilan valvomoon ilmoittaen valvomonhoitajalle tilanteen ja tämän jälkeen menetti hetkellisesti tajuntansa. Kyseiset henkilöt kävivät sairaalassa tarkkailussa. Tapahtuman jälkeen ylimäärä-jätehuonon pumppaus sekoitusäiliöön lopetettiin riskitekijöiden poistamiseksi.

4.2 Tiivistyneen veden joutuminen soodakattilan tulipesään

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

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

4.2.1 Esimerkki: Klabinin tapaus Brasiliassa 10.10.1998

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

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

4.3 Räjähdysvaarat hajukaasulinjoissa

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

Yleensä soodakattiloiden hajukaasuräjähdykset ovat tapahtuneet laimeiden hajukaasujen järjestelmille.

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

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

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

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

Vastaavanlaisia tapahtumia on esiintynyt muillakin tehtailla.

4.4 Korroosio-ongelmat

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

Väkevien hajukaasujen putkistolle tehdään potentiaalitasaus, eli esim. metallilanka juotetaan laippaliitosten yli staattisten kipinöiden ehkäisemiseksi. Väkeville suositellaan nykyään esimerkiksi materiaalia SS2343, laimeille sopiva materiaali aiempien suositusten mukaan on SS2333, mutta nykyään suositellaan laimeillekin hajukaasuille materiaaliluokkaa SS2343.

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

5 HAJUKAASUJEN KERÄILY JA KÄSITTELY

5.1 Hajukaasut

Tässä kartoituksessa hajukaasut ryhmitellään seuraavasti:

- laimeat hajukaasut
- väkevät hajukaasut
- nesteytetty metanoli
- tärpähti

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

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

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

5.1.1 Väkevät hajukaasut

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

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

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

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

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

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

Suosituksen kannalta merkittäviä kohteita ovat:

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

Muita tärkeitä suunnitteluperusteita ovat mm. hajukaasulinjojen kallistukset, eristyksen paksuus, putkimateriaalisuositukset ja putkiston pintalevyysuusitus.

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

Prosessista johtuen väkevien hajukaasujen määrä voi vaihdella suuresti eri ajankohtina.

5.1.2 Laimeat hajukaasut

Laimeat hajukaasut koostuvat mm. sellutehtaan kuitulinjan säiliö- ja laitehöngistä, haihduuttamon säiliöalueen höngistä, kaustistamon höngistä ja mäntyöljykeittämön palstoituskasuuista. Laimeiden hajukaasujen määrä on noin $300 - 400 \text{ m}^3/\text{ADt}$, ja niiden rikkipitoisuus on noin $0,1 - 0,5 \text{ kgS}/\text{ADt}$.

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

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

Suosituksen kannalta merkittäviä kohteita ovat:

- vesitykset (vesityskupilla)
- tyhjennykset (sähkösaatolla jäätymisen estämiseksi)
- linjaston suunnittelunopeus
- kennostojen tarpeellisuus
- laimeiden jäähdytys
- laimeiden kuumennus

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

5.1.3 Metanoli

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

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

5.1.4 Tärpätti

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

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

5.2 Suomen tehtaiden hajukaasupolttojärjestelmät

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

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

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

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

Laimeiden hajukaasujen linjoissa voidaan käyttää seuraavia teknisiä ratkaisuita turvallisuuden parantamiseksi:

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

6 YHTEENVETO

Suomen Soodakattilayhdistyksen jäsenistö on kaivannut selkeää kannanottoa sellutehtaan hajukaasujen keräilyyn ja polttoon. Taustana on huoli turvallisuudesta ja kokonaisprosessin toimivuudesta. Tämä raportti on pohjana varsinaiselle suositukselle, jonka valmistelu aloitetaan syksyllä 2001.

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

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

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

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

Lainsäädäntö ei juurikaan tunne hajukaasuja, niitä koskevat lähinnä kemikaalilain yleiset periaatteet. Tulevan suosituksen tarkoituksena on mahdollistaa hajukaasujen turvallinen poltto soodakattilassa.

7 KIRJALLISUUSVIITTEITÄ

Meddelande från Sodahuskommittén B16, Sept. 1997

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ISO 10156:1996 Ed.2, TC58/SC2: Gases and mixtures – Determination of fire potential and oxidizing ability for the selection of cylinder valve outlets.

Jaakko Pöyry Oy:n arkistotietoa.

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

Työpaikan ilman epäpuhtauksien enimmäispitoisuudet (enimmäispitoisuusohjeet).
Sosiaali- ja terveysministeriön vahvistamat teknilliset turvallisuusohjeet N.o 11.
Sosiaali- ja terveysministeriö 1972.