



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS  
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

**Suomen Soodakattilayhdistys ry**

**Soodakattilapäivä 2006**

**Viking Line, M/S Mariella  
Laivaseminaari Helsinki – Tukholma  
Helsinki**

**1.-3.11.2006**

**Raportti 4/2006**



| <b>1.11.2006 ke</b><br><b>klo</b> | <b>OHJELMA</b>                                                                                                       |
|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>11.00-18.00</b>                | <b>Soodakattila Tulevaisuudessa II -seminaari (vain varsinaisille jäsenille ja rahoittajille) auditorio, kansi 8</b> |
| <b>14.00</b>                      | <b>Kahvi ja suolapala</b>                                                                                            |
| <b>17.30</b>                      | <b>M/S Mariella lähtee Tukholmaan</b>                                                                                |
| <b>21.00</b>                      | <b>Päivällinen, Food Garden, kansi 7</b>                                                                             |

| <b>2.11.2006 to</b><br><b>klo</b> | <b>OHJELMA</b>                                                                                                                                               |
|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>07.00 - 09.00</b>              | <b>Aamiainen, kansi 7</b>                                                                                                                                    |
| <b>09.15 - 09.30</b>              | <b>Avaus, auditorio, kansi 8</b><br><b><i>Eero Ristola, Soodakattilayhdistyksen puheenjohtaja</i></b>                                                        |
| <b>09.30 - 10.00</b>              | <b>CO2-tutkimuksen päätelmiä</b><br><b><i>Sanni Eloneva, Teknillinen korkeakoulu, Espoo</i></b>                                                              |
| <b>10.00 - 10.20</b>              | <b>Terveiset ulkomailta</b><br><b><i>BLRBAC: N.N.</i></b><br><b><i>SNRBC: David Good, ÅF</i></b>                                                             |
| <b>10.20 - 10.50</b>              | <b>Tauko</b>                                                                                                                                                 |
| <b>10.50 - 11.20</b>              | <b>Erilaisten lipeäsuuttimien vaikutus lipeän pisaroitumiseen</b><br><b><i>Ville-Pekka Heikkilä, Kvaerner Power Oy</i></b>                                   |
| <b>11.20 - 12.00</b>              | <b>Työvaatetutkimuksen tuloksia</b><br><b><i>Susanna Mäki, Työterveyslaitos</i></b>                                                                          |
| <b>12.00 - 13.15</b>              | <b>Lounas, buffet, kansi 7</b>                                                                                                                               |
| <b>13.15 - 13.45</b>              | <b>Tulistimien kloorikorroosio</b><br><b><i>Lasse Koivisto, Andritz Oy</i></b>                                                                               |
| <b>13.45 - 14.15</b>              | <b>Eheystasomäärittäminen soodakattilalle</b><br><b><i>Mauri Heikkinen, Pöyry Forest Industry Oy</i></b>                                                     |
| <b>14.15 - 14.45</b>              | <b>Kahvitauko</b>                                                                                                                                            |
| <b>14.45 - 15.15</b>              | <b>Ympäristölupakatsaus</b><br><b><i>Merja Strengell, Pöyry Forest Industry Oy</i></b>                                                                       |
| <b>15.15 - 15.45</b>              | <b>Soodakattila tulevaisuudessa II -lopputuloksia</b><br><b><i>Keijo Salmenoja, Oy Metsä-Botnia Ab, Rauma</i></b><br><b><i>johtoryhmän puheenjohtaja</i></b> |
| <b>15.45 - 16.45</b>              | <b>Painelaitteen omistajan / haltijan vastuu ja tarvittava tietotaso</b><br><b><i>Martin Wikström</i></b>                                                    |



|                     |                                     |
|---------------------|-------------------------------------|
| <b>2.11.2006 to</b> | <b>OHJELMA</b>                      |
| <b>klo</b>          |                                     |
| <b>16.45</b>        | <b>Laiva lähtee Helsinkiin</b>      |
| <b>20.00</b>        | <b>Päivällinen, buffet, kansi 7</b> |

|                      |                                       |
|----------------------|---------------------------------------|
| <b>3.11.2006 pe</b>  | <b>OHJELMA</b>                        |
| <b>klo</b>           |                                       |
| <b>07.00 - 09.00</b> | <b>Aamiainen, kansi 7</b>             |
| <b>10.00</b>         | <b>M/S Mariella saapuu Helsinkiin</b> |

## **CO<sub>2</sub>-TUTKIMUKSEN PÄÄTELMIÄ**

***Sanni Eloneva, Teknillinen korkeakoulu, Espoo***



Final Report for the Finnish Recovery Boiler Committee

# **CO<sub>2</sub> emissions: Mineral Carbonation and Finnish Pulp and Paper Industry**

**1.1.2003 – 30.6.2006**

Sebastian Teir\*, Sanni Eloneva,  
Carl-Johan Fogelholm, Ron Zevenhoven

12.10.2006

Helsinki University of Technology (TKK)  
Laboratory of Energy Engineering and Environmental Protection

\* Contact information:

Sebastian Teir  
Energiatekniikan ja ympäristönsuojelun laboratorio  
PL 4400  
02015 TKK  
(09) 451 3631  
sebastian.teir@tkk.fi

## TABLE OF CONTENTS

|                                                                                                         |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>TIIVISTELMÄ</b>                                                                                      | <b>3</b>  |
| <b>ABSTRACT</b>                                                                                         | <b>4</b>  |
| <b>1. BACKGROUND</b>                                                                                    | <b>6</b>  |
| <b>2. SUITABLE RAW MATERIALS IN FINLAND</b>                                                             | <b>7</b>  |
| 2.1 FINNISH MAGNESIUM SILICATES                                                                         | 7         |
| 2.2 FINNISH CALCIUM SILICATES                                                                           | 8         |
| <b>3. FINNISH PULP AND PAPER INDUSTRY</b>                                                               | <b>8</b>  |
| <b>4. CARBONATION PROCESSES</b>                                                                         | <b>9</b>  |
| 4.1 GAS-SOLID CARBONATION OF MAGNESIUM HYDROXIDE                                                        | 10        |
| 4.2 LEACHING AND PRECIPITATION                                                                          | 12        |
| 4.2.1 <i>Leaching of calcium silicates or steelmaking slags and precipitation of calcium carbonates</i> | 12        |
| 4.2.2 <i>Leaching of serpentinites and precipitation of magnesium carbonates</i>                        | 15        |
| <b>5. SIGNIFICANCE OF RESULTS / FUTURE PLANS</b>                                                        | <b>17</b> |
| <b>6. ACKNOWLEDGEMENTS</b>                                                                              | <b>18</b> |
| <b>7. REPORTS AND PUBLICATIONS</b>                                                                      | <b>18</b> |
| <b>8. REFERENCES</b>                                                                                    | <b>20</b> |

## TIIVISTELMÄ

Hiilidioksidin talteenottoa ja loppusijoitusta pidetään kansainvälisesti tärkeänä keinona vähentää ihmisen tuottamia hiilidioksidipäästöjä, mutta Suomessa ei ole tiedettävästi olemassa sopivaa geologista muodostelmaa hiilidioksidin loppusijoitusta varten. Suomalaisten magnesiumsilikaattimineraalien muuttaminen karbonaateiksi voisi vähentää hiilidioksidipäästöjä huomattavasti. Sopivia mafisia ja ultramafisia kiviä, kuten serpentiniittiä, löytyy Suomesta runsaasti.

Ainoastaan Itä-suomessa on noin 121 km<sup>2</sup> serpentiniittiä, mutta tarkat määrät ja koostumukset ovat suppeasti dokumentoituja. Pelkästään Outokummun-Kainuun ultraemäksisten kivien vyöhyke riittäisi loppusijoittamaan 11 Mt CO<sub>2</sub> vuosittain (noin 1/7-osa Suomen kasvihuonekaasupäästöistä) 200-300 vuoden ajan. Kalsiumsilikaattimineraalit vaikuttavat olevan liian harvinaisia karbonointia varten, mutta monet eri teollisuusjättemateriaalit ja sivutuotteet voivat soveltua karbonoituvaksi. Esimerkiksi, muuttamalla koko Suomen teräskuonien vuosituotanto karbonaateiksi voitaisiin sitoa 0.5 Mt hiilidioksidia ja samalla tuottaa noin 0.8 Mt kalsiumkarbonaattia. Sellu- ja paperiteollisuuden näkökulmasta voisi olla mielenkiintoisempaa loppusijoittaa hiilidioksidia kalsiumkarbonaatteina kuin magnesiumkarbonaatteina, koska kalsiumkarbonaattien tuottaminen ja hyötykäyttäminen on (niille) tuttu käsite. Prosessi joka tuottaisi puhtaita kalsiumkarbonaatteja teollisuuden jätteistä ja sivutuotteista voisi vähentää hiilidioksidipäästöjä tuntuvasti ja samalla tuottaa käyttökelpoisia täyte- ja pinnoiteaineita.

Koska tällä hetkellä ei löydy taloudellisesti toteuttamiskelpoisia karbonointiprosesseja, tutkimuksemme on keskittynyt prosessikehittelyyn. Kahta epäsuoraa karbonointiprosessia on tutkittu: kaasu-kiinteäprosessia, joka toimii korkeassa lämpötilassa ja paineessa, sekä uutto- ja saostumisprosessia, joka toimii matalassa paineessa ja lämpötilassa liuoksia käyttämällä.

Tutkimuksemme kaaasu-kiinteäprosessilla on osoittanut, että magnesiumhydroksidin karbonointi on nopeampaa kuin magnesiumoksidin karbonointi. Korkeampi CO<sub>2</sub>-paine sallii korkeammat karbonointilämpötilat ja parantaa karbonointitehokkuutta. Parhaat konversioluvut olemme saavuttaneet käyttämällä korkeinta laitteistojen sallimaa painetta: 40 barin paineessa and 510 °C:n lämpötilassa on saavutettu 60 % konversio. Tässä vaiheessa serpentiinin karbonointiprosessi sisältää MgO:n erotuksen serpentiniitista, MgO:n sammutuksen Mg(OH)<sub>2</sub>:ksi, ja Mg(OH)<sub>2</sub>:n korkeapainekarbonoinnin MgCO<sub>3</sub>:ksi.

Kokeet uutto- ja saostumisprosesseilla ovat osoittaneet, että magnesiumia ja kalsiumia voidaan helposti uuttaa terästuotannon kuonista ja luonnonsilikaattimineraaleista. Luonnonmineraalit näyttävät vaativan vahvempia happoja uuttoa varten kuin kuonat. Suhteellisen puhdasta kalsiumkarbonaattia (80-90 %) saostettiin asetaateista (masuunikuonasta uutettuja) huoneenlämpötilassa ja 1 bar hiilidioksidipaineessa lisäämällä natriumhydroksidia. Lisää kehitystyötä tarvitaan kuitenkin jatkuvaa karbonointiprosessia varten.

Tutkimus suoritettiin kahden TEKES-projektin ja yhden Pohjoismaiden Energiatutkimusprojektin kehyksessä: Soodakattilayhdistyksen tukema CO<sub>2</sub> Nordic Plus, ECOSERP, ja Nordic CO<sub>2</sub> Sequestration (NoCO<sub>2</sub>).

## ABSTRACT

Carbon dioxide capture and storage is internationally considered as one of the main options for reducing atmospheric emissions of CO<sub>2</sub> from human activities, but in Finland no suitable geological formations are known to exist for CO<sub>2</sub> sequestration. Carbonation of Finnish magnesium silicate minerals could provide a respectable reduction of CO<sub>2</sub> emissions in Finland, since Finland has a large abundance of mafic and ultramafic rocks, such as serpentinites.

In Eastern Finland alone there are about 121 km<sup>2</sup> of serpentinites, but the exact amounts and compositions of these are poorly documented. The serpentinites of the Outokumpu-Kainuu ultramafic rock belt alone could be sufficient for storing 11 Mt CO<sub>2</sub> (about 1/7th of Finland's greenhouse gas emissions) each year during a period of 200-300 years. Calcium silicate minerals seem to be too rare to be used for carbonation, but there are several industrial waste materials and by-products that are suitable for carbonation. For instance, carbonating all Finnish steelmaking slags produced annually, 0.5 Mt of CO<sub>2</sub> could be sequestered, while simultaneously producing roughly 0.8 Mt of calcium carbonate. From the pulp and paper industry's view, it might be more interesting to store CO<sub>2</sub> as calcium carbonates than as magnesium carbonates, since the utilization and production of calcium carbonates are a known concept. A process that produces pure calcium carbonates from industrial wastes and by-products could reduce CO<sub>2</sub> emissions significantly and simultaneously produce usable filler and coating materials.

Our research has focused on process development, since no economically feasible carbonation processes are currently available. Two indirect processes have been studied: a high-temperature and high-pressure gas-solid process, and a low-temperature, low-pressure extraction and precipitation process using solvents.

Our research on gas-solid carbonation has shown that carbonation of magnesium hydroxide is faster than carbonation of magnesium oxide. Raising the CO<sub>2</sub> pressure allows higher carbonation temperatures and improves the carbonation efficiency. Best conversions have been achieved using the highest pressure levels allowed by the research equipment: at 40 bar and 510 °C a 60 % conversion was achieved at a residence time of 6 h. At this point, the serpentine carbonation process would involve extraction of MgO from serpentine, hydration of MgO to Mg(OH)<sub>2</sub>, and then carbonation at elevated pressures forming MgCO<sub>3</sub>.

Experiments with extraction and precipitation processes have shown that magnesium and calcium can be easily extracted from steelmaking slags and natural silicate minerals. Natural minerals seem to demand stronger acids for extraction than slags. Relatively pure calcium carbonate (80-90 %) was precipitated from acetates (leached from blast furnace slag) at room temperature and 1 bar CO<sub>2</sub> pressure by adding sodium hydroxide. However, more development is needed for developing continuous carbonation processes.

This research was carried out in the framework of two TEKES projects and one Nordic Energy Research Project: CO<sub>2</sub> Nordic Plus, supported by the Finnish Recovery Boiler Committee, ECOSERP, and Nordic CO<sub>2</sub> Sequestration (NoCO<sub>2</sub>).

## 1. BACKGROUND

During the last century the global average surface temperature has increased by 0.6 °C, which appears to be the largest increase in temperature of any century during the past 1000 years (IPCC 2001). The main cause for this seems to be anthropogenic (human-induced) emissions of heat-trapping gases, such as carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). The main source of anthropogenic CO<sub>2</sub> emissions during the past twenty years (about three-quarters) is due to the combustion of fossil fuel. According to IPCC, a combination of mitigation measures will be needed to achieve a stabilization of greenhouse gas concentration in the atmosphere, of which carbon dioxide capture and storage (CCS) is considered as one of the main options for reducing atmospheric emissions of CO<sub>2</sub> from human activities. Carbonation of silicate minerals has the highest capacity and longest storage time of CO<sub>2</sub> of the storage options currently known (Lackner 2003).

As an EU member, the Kyoto protocol binds Finland to reduce its greenhouse emissions to the level of 1990 (70.5 Mt) during 2008 – 2012. The target set for Finland appears to be quite challenging, since the production and utilization of power and heat is already remarkably efficient. Finland's annual greenhouse gas emissions have risen since 1990 and were during 2000 – 2004 at their highest almost 20 % larger than in 1990. It has been estimated that the Kyoto target for Finland will be exceeded with 11 Mt each year (Finnish Ministry of Trade and Industry 2005). The locations and amounts of industrial (energy sector and industrial processes) CO<sub>2</sub> emissions in Finland are shown in Figure 1.

From Finland's perspective CCS does not provide an easy answer to decreasing CO<sub>2</sub> emissions, since no suitable geological formations appear to exist for sequestering CO<sub>2</sub>. The offshore oil and gas fields and saline aquifers located in the North Sea and Barents Sea appear to be the closest suitable CO<sub>2</sub> sequestration sites. Distances to these sites are approximately 500-1000 km [IX]. The only currently known CO<sub>2</sub> storage alternative for Finland is mineral carbonation, since Finland has widespread deposits of the minerals needed in the carbonation process.

Alkaline and alkaline-earth oxides, such as magnesium oxide (MgO) and calcium oxide (CaO), are present in large amounts and high concentrations in naturally occurring silicate rocks such as serpentine and olivine (Goff and Lackner 1998). Mineral carbonation produces silica (SiO<sub>2</sub>) and carbonates that are stable over long time scales and can therefore be re-used as back-fillers in mines or for construction purposes. Although carbonates have industrial uses [XXVII], the utilization of carbonates is likely to be small relative to the production required for CO<sub>2</sub> sequestration. Since carbonation securely traps CO<sub>2</sub> in a carbonate compound more stable than CO<sub>2</sub> itself, there would be no need to monitor the disposal sites and the environmental risks would be very low [XXIII].

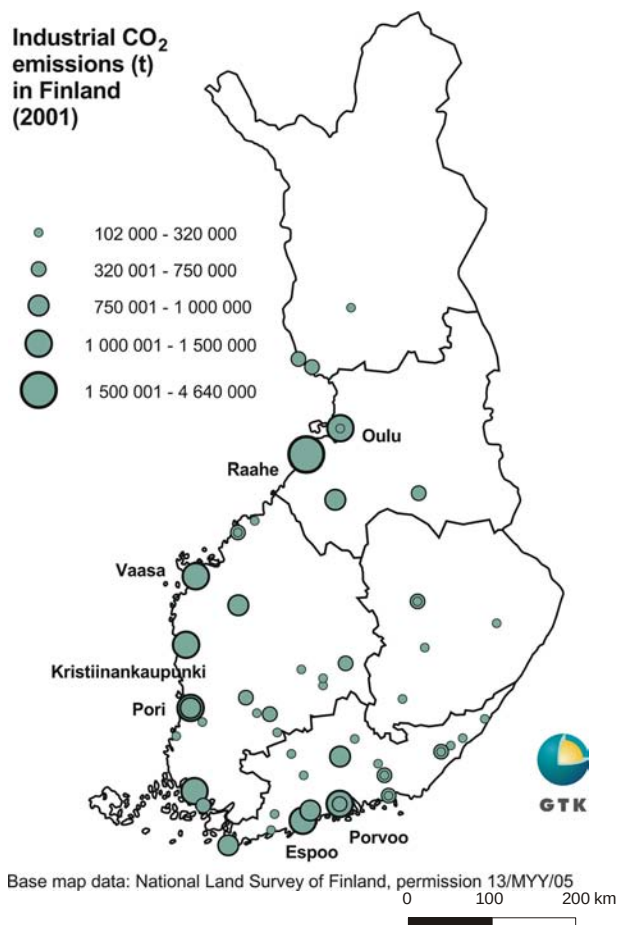
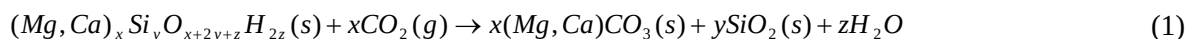


Figure 1. Industrial CO<sub>2</sub> emissions in Finland in 2001 (EU 2006).

The net carbonation process using calcium- or magnesium silicates is presented in Equation 1 (Goldberg *et al.* 2001).



Except for the large and safe storage capacities, the exothermic nature of the net carbonation process is another benefit of mineral carbonation which motivates further research. Additional requirements for a commercial CO<sub>2</sub> storage process by mineral carbonation are mining, crushing and milling of the mineral-bearing ores, and their transportation to a processing plant that has access to concentrated CO<sub>2</sub> (from a capture plant). The natural process is very slow, which means that the carbonation process must be accelerated considerably to be a viable large-scale storage method for captured CO<sub>2</sub>. Therefore, research in the field of mineral carbonation focuses on developing an accelerated carbonation process that is also energy-efficient.

## 2. SUITABLE RAW MATERIALS IN FINLAND

### 2.1 Finnish magnesium silicates

The Finnish bedrock consists locally of rock types that contain abundantly Mg and Ca silicates, such as serpentine, pyroxenes and amphiboles. The most common Finnish Mg rich rocks are ultramafic intrusive or extrusive rocks, i.e. peridotites, dunites, hornblendites, pyroxenites and komatiites, and their metamorphic varieties, i.e. serpentinites, talc and asbestos rocks. Of these ultramafic rocks, the most interesting for CCS purposes are the serpentinites, because they consist mainly of serpentine (Table 1). Serpentines may contain about 40 % of MgO. Millions of tons of poorly documented *in situ* or hoisted serpentinite or tailed serpentine deposits situate mainly in central Finland. It has been estimated, according to the 1:100 000 scale geological mapping of Outokumpu-Kainuu ultramafic rock belt, that only in the Eastern Finland there are about 121 km<sup>2</sup> of serpentinites [XXIV]. About 30 % of this area has to be excluded because of an inconvenient location (watercourse, settled area or environmentally protected area). The effective sequestering capacity of these serpentinites is not known because of the considerable variation of the amount of pure serpentine in different serpentinite formations. To achieve the reduction required by the Kyoto target set for Finland (about 11 Mt/a) by carbonation of serpentinite about 25 Mt/a of minerals would be required. Using these numbers, the serpentinites of the Outokumpu-Kainuu ultramafic rock belt could theoretically be sufficient for 200-300 years of CCS processing [XXIV].

In Finland, minerals or rocks that could be suitable for binding CO<sub>2</sub> in economical amounts are situated especially in those ultramafic rock formations that have already been mined for industrial minerals and metals, such as talc, soap stone, chromium and nickel. The total amount of hoisted rock in Finnish mines was about 31 Mt in 2004, of which

about 11 Mt was from ultramafic deposits in general (Söderholm 2005). Some of the possibly suitable rocks for CO<sub>2</sub> capture are being constantly piled as barren rock or minerals dammed as tailings for waiting later use in the extractive industry (Figure 2). These minimum conditional resources of hoisted serpentine and serpentinite (33-39 % MgO) in Finnish Ni, Cr and talc mines currently in operation (Hitura, Elijärvi, Horsmanaho and Lipasvaara) are about 29 Mt [XXIV].

Table 1. The mineral product mass of some common Finnish rock forming minerals needed for converting 10 Mt of CO<sub>2</sub> to carbonates [XXIV].

| Mineral or mineral group name | Approximate potential of a mineral to bind CO <sub>2</sub> (kg/m <sup>3</sup> ) | Mineral mass (Mt) needed to bind 10 Mt CO <sub>2</sub> |
|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Olivine                       | 2000                                                                            | 19                                                     |
| Pyroxene group                | 1300                                                                            | 27                                                     |
| Serpentine                    | 1200                                                                            | 22                                                     |
| Amphibole group               | 1100                                                                            | 29                                                     |
| Talc                          | 1100                                                                            | 25                                                     |

One example is the Hitura ultramafic complex, which is composed of mainly dark, porous, fine-grained serpentinite. The main minerals are serpentine (antigorite) 80 – 90 %, chlorite, calcite, and magnetite 7 – 9 %. A large part of the deposit is barren in nickel. Those parts of serpentinite rocks, which have had a low nickel grade are stored as waste rock at the mining site for future use. The waste stockpile now contains roughly 2.1 Mm<sup>3</sup> of serpentinite. The total nickel ore hoist has been about 14 Mt, which has an average Ni content of 0.60 %.

The locations of already hoisted, piled or tailed ultramafic deposits are known, but their amount, mineralogy and mineral technical properties still need more clarification. The existing processing infrastructure and logistics make them easier to be considered as future raw material resources, than non-utilized *in situ* rock formations, if suitable industrial scale process technologies are developed for CCS purposes. The most suitable sources are serpentine tailings deposits near industrial activities that emit CO<sub>2</sub> (Figure 2).

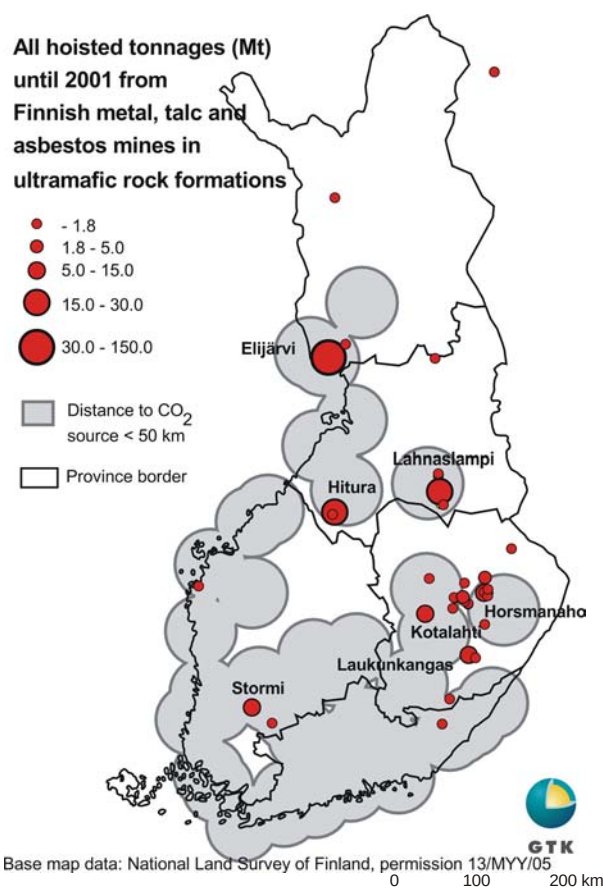


Figure 2. Hoisted tonnages from mines in ultramafic rock formations [XXIV].

## 2.2 Finnish calcium silicates

Pure calcium silicate minerals, such as wollastonite, seem to be too rare to be used for long-term storage of CO<sub>2</sub> in Finland [XIII]. However, several industrial waste materials and by-products contain high concentrations of calcium oxide (CaO) (Huijgen and Comans, 2003). The CaO content of steelmaking slags can be even higher than the CaO content of natural calcium silicates [XVI, XVII, XXX]. More significantly, the price of steelmaking slags is lower than that of wollastonite, a natural calcium silicate. All this make steelmaking slags attractive raw materials for carbonation. Carbonating all Finnish steelmaking slags produced annually, 0.5 Mt of CO<sub>2</sub> could be sequestered, while simultaneously producing roughly 800 kt of CaCO<sub>3</sub>. The Finnish industry produces also other alkaline industrial residues, such as various process ashes and dusts, that could be carbonated for storage of CO<sub>2</sub>.

## 3. FINNISH PULP AND PAPER INDUSTRY

The pulp and paper industry is one of the most important industrial sectors in Finland. Power and heat production is the most significant source of CO<sub>2</sub> emissions also in the forest industry [III]. The forest industry covers almost all of its heat demand itself, and in many cases the mills deliver also district heat. Most of the energy used by the Finnish pulp and paper industry is generated from wood-based fuels such as black liquor and bark from pulp production processes. Around 15 % of CO<sub>2</sub> emissions from the Finnish pulp and paper industry originate from the use of fossil fuels in processes other than power and heat generation, mainly in lime kilns and infrared dryers.



The lime kiln is a part of the chemical recovery system of a pulp mill. During the preparation of white liquor in the chemical pulping process, lime sludge (sludge of  $\text{CaCO}_3$ ) is formed. (Lime sludge is the sludge of calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) formed during the preparation of white liquor in the chemical pulping process.) The lime kiln is used to reburn this calcium carbonate to form calcium oxide ( $\text{CaO}$ ), which can be re-used in the pulping process.  $\text{CO}_2$  is released in lime kilns from the calcination process, and from fossil fuel burned in the kiln.

Calcium carbonate is also used to a large extent as a paper filler and coating material to provide opacity, high brightness, and improved printability. In Finland 700 kt of calcium carbonate is used for coating and 300 kt as a filler each year. Integrated pulp and paper mills use the lime kiln stack gas  $\text{CO}_2$  to manufacture precipitated calcium carbonate (PCC), which is synthetic calcium carbonate with a higher purity than natural calcium carbonate (limestone). In Finland the annual production is 400 – 500 kt of PCC, which consumes approximately 200 kt of  $\text{CO}_2$ . Although the PCC production process binds  $\text{CO}_2$  more  $\text{CO}_2$  is released when calcining limestone to produce calcium oxide required for the process [V]. The product from carbonation of calcium silicates (or industrial residues with a high content of  $\text{CaO}$ ), calcium carbonate, could possibly be marketed as precipitated calcium carbonate (PCC) if the purity requirements were fulfilled [XIII, XVI, XVII]. The production of calcium carbonate by carbonating Finnish steelmaking slags alone would have the potential to cover the domestic demand for PCC.

From the pulp and paper industry's view, the use of calcium silicates for mineral carbonation might be more interesting than magnesium silicates, since the utilization and production of calcium carbonates is a known concept. A process that produces pure calcium carbonates from alkaline wastes and by-products could reduce  $\text{CO}_2$  emissions significantly and simultaneously produce usable filler and coating materials. It is possible that ashes from paper production and recycling could even be used as raw material for carbonates. If calcium oxides could be produced from these alkaline wastes, existing carbonation and pulping processes could be utilized. However, no suitable routes for producing calcium oxide from calcium silicates have to our knowledge been suggested. Therefore, our research has focused on carbonate-producing processes.

#### 4. CARBONATION PROCESSES

Currently, the main obstacle for storage of  $\text{CO}_2$  by carbonation is the carbonation process. Our research has focused on two indirect routes for storing  $\text{CO}_2$  by carbonation:

- a high-temperature and high-pressure process for carbonation of magnesium silicates by gas-solid reactions
- extraction of magnesium or calcium from minerals and industrial by-products using solvents for subsequent precipitation of carbonates

A gas-solid process is the simplest process route, which benefits from the fact that the carbonation reaction is exothermic. However, gas-solid carbonation is slow and demand high pressures in order to allow for higher reaction temperatures that increase the speed of the carbonation reaction.

Pure carbonate production demands extraction of magnesium or calcium from the raw materials by a liquid solvent. By injecting  $\text{CO}_2$  magnesium or calcium carbonates can be precipitated from the solutions. While relatively pure calcium and magnesium carbonates can be produced using extraction and precipitation processes, these processes demand energy and/or chemical additives, which make them expensive.

#### 4.1 Gas-solid carbonation of magnesium hydroxide

Although most carbonation processes suggested require energy and additives, the overall chemistry of MgO-based silicate mineral carbonation is exothermic, suggesting that a properly optimized carbonation process could be operated with a negative overall energy input requirement. When operating the carbonation as a gas-solid process at a sufficiently high temperature and a certain minimum degree of conversion, the high temperature heat that is generated could possibly be used for process requirements or even electricity generation [VII]. However, it has been shown that the direct gas-solid carbonation of magnesium silicates is too slow for any technological application, suggesting that a staged process that extracts or activates the MgO is necessary. In a process that combines an endothermic MgO extraction step with an exothermic carbonation step the optimum temperatures for these steps will be different, and exergy analysis can be used to analyze the overall energy economy.

Another aspect here is whether to produce MgO or  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  from an MgO-based silicate. The scarce literature on MgO and  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  carbonation kinetics (Butt et al., 1996; Lackner, 2002; Béarat et al., 2002) suggests that the presence of  $\text{H}_2\text{O}$  increases the rate of carbonation of MgO and that the carbonation of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  may be faster than the carbonation of MgO, as illustrated in Figure 3 [VIII]. Therefore, our research on gas-solid mineral carbonation addresses 1) chemical kinetics of MgO and  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  carbonation and the production of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  from MgO-based minerals, primarily, serpentine, and 2) the process optimization of a three-step serpentine carbonation process such as schematically illustrated in Figure 4, that combines MgO extraction from serpentine, MgO hydration to  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , and  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  carbonation. A more detailed process optimization study is given elsewhere, showing also that the direct production of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  from serpentine is not technically feasible at reasonable temperatures and pressures [XXIX].

The chemical kinetics of MgO and  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  carbonation was studied using pressurized thermogravimetric analysis (PTGA). Samples of around 0.5 g of a 97.2 wt-% pure  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , particle size 75 – 125  $\mu\text{m}$ , were carbonated in 99 %  $\text{CO}_2$  / 1 %  $\text{H}_2\text{O}$  (vol/vol) in a vertical PTGA system (reactor tube diameter 16 mm) at pressures up to 45 bar (so far). A cylindrical sample holder (diameter 10 mm, center stem 8 mm, leaving 1 mm for the sample layer) was used.

A first set of tests involved heat up to 700 °C at 10 °C per minute and a holding time of 30 minutes at that temperature to produce MgO,

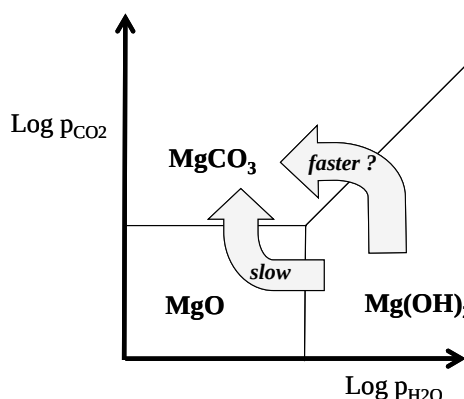


Figure 3. Phase diagram showing stability of  $\text{MgCO}_3$ , MgO and  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  versus partial pressures of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$ .

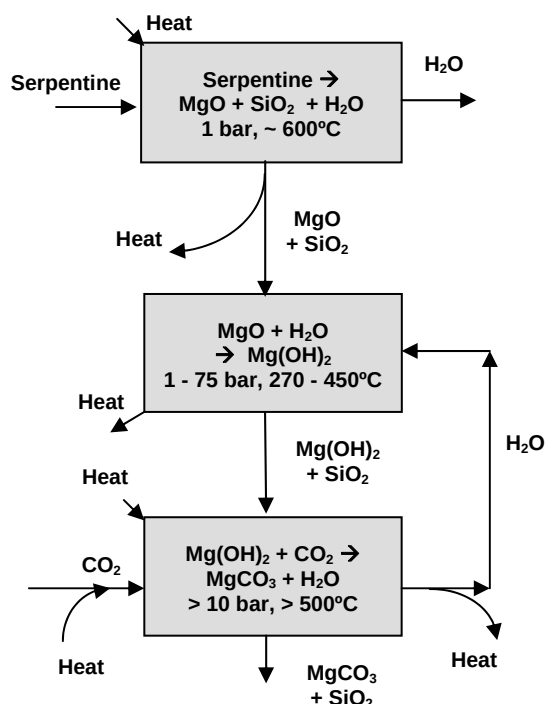


Figure 4. Process schematic for serpentine carbonation via MgO and  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  production.

followed by carbonation during a cooldown stage to 250 °C at 5 °C per minute. The second set of tests involved direct carbonation of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  at constant temperature and pressure, under conditions where  $\text{MgO}$  formation is thermodynamically prohibited, as illustrated by Figure 3.

Results from the tests based on wet chemical analysis of the samples before and after the test are collected in Table 2 and Figure 5 for the tests with  $\text{MgO}$  (calcined  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) and  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , respectively. The results in Table 2 show that increased pressure levels reduce the degree of  $\text{MgO}$  carbonation that is obtained. This is contrary to what might be expected from the fact that the reaction  $\text{MgO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3$  is thermodynamically limited by a minimum  $\text{CO}_2$  partial pressure.  $\text{MgCO}_3$  is stable at higher temperatures under higher  $\text{CO}_2$  partial pressures, and chemical reaction kinetics are usually speeded up by increasing temperatures. Apparently the carbonation of  $\text{MgO}$  with  $\text{CO}_2$  in the presence of small amounts of  $\text{H}_2\text{O}$  does not follow this general trend.

The results of the second test series, with  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , (Figure 5) do show the expected increased level of carbonation with increasing pressures and temperatures. For a given pressure, temperatures were selected in the range  $T = (0.85 \sim 0.95) \cdot T_{\text{eq}}$ , where  $T_{\text{eq}}$  is the maximum temperature where  $\text{MgCO}_3$  is stable at the given  $p_{\text{CO}_2}$ , to allow for some driving force  $-\Delta G/T$  for the chemistry. Nonetheless, although for a given temperature a faster carbonation was often obtained when pressure was increased, at a given pressure the carbonation rate appeared to decrease with temperature as a result of the thermodynamic limitation the equilibrium temperature  $T_{\text{eq}}$  presents. An example of XRD analysis of the resulting products is shown in Figure 6, confirming a significant content of  $\text{MgCO}_3$  in the material.

Table 2. Results of conversion of  $\text{MgO}$  to  $\text{MgCO}_3$  during cooling from 700 to 250 °C at 5 °C / min in 99 %-vol  $\text{CO}_2$  / 1 %-vol  $\text{H}_2\text{O}$ , for various pressures.

| Pressure<br>bar | Conversion<br>% |
|-----------------|-----------------|
| 1               | 5.6             |
| 5               | 4.4             |
| 12              | 3.1             |
| 20              | 3.4             |
| 35              | 2.9             |

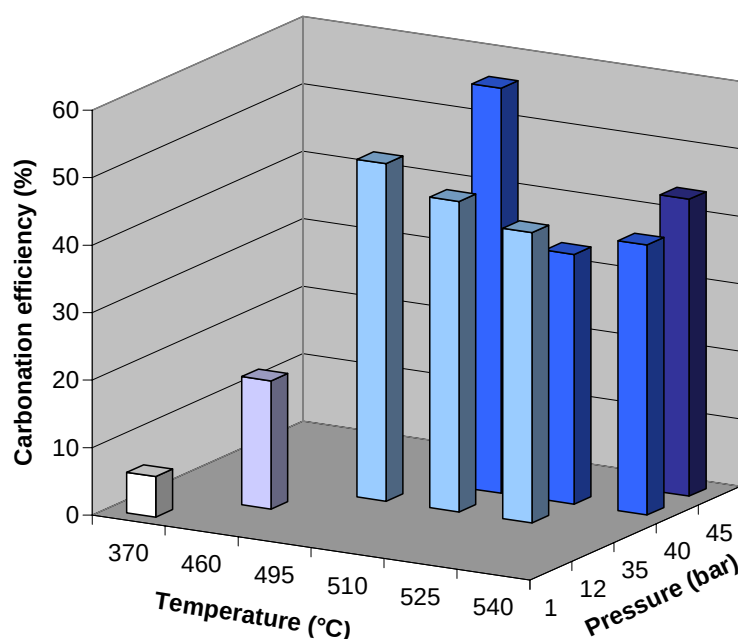


Figure 5. Results of conversion of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  to  $\text{MgCO}_3$  after 6 h for various temperature/pressure combinations in 99 %-vol  $\text{CO}_2$  / 1 %-vol  $\text{H}_2\text{O}$ .

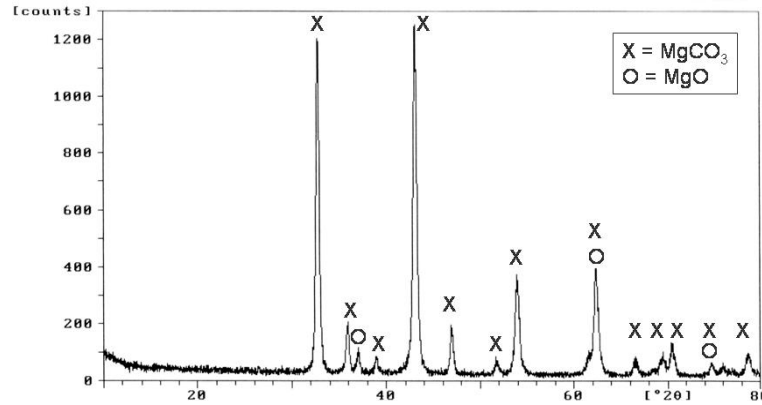


Figure 6. XRD analysis of a  $Mg(OH)_2$  carbonation test sample (45 bar, 525 °C).

## 4.2 Leaching and precipitation

The most efficient processes suggested for carbonation involve leaching or dissolution of silicates in a liquid media and precipitation of magnesium or calcium as carbonates (or hydroxides for subsequent carbonation) (Huijgen *et al.* 2003 and 2005). Most of these processes have been considered too expensive as a  $CO_2$  storage process, since they require energy (for crushing, grinding or preheating) and /or additives. Also, very little experimental data of these processes are available.

### 4.2.1 Leaching of calcium silicates or steelmaking slags and precipitation of calcium carbonates

We have compared two processes suggested in literature for producing pure calcium carbonate from calcium silicates to the current PCC production chain by process modeling. The results from the comparison showed that a process using acetic acid was the most feasible of the processes modeled. The process, first suggested by Kakizawa *et al.* (2001), uses an aqueous solution of acetic acid to dissolve calcium from calcium silicates, after which the produced calcium acetate solution is carbonated. In the first process step calcium is extracted from calcium silicate using acetic acid:



After separating silica out of the solution,  $CO_2$  is introduced and calcium carbonate formed, which precipitates:



Acetic acid used in the extraction is recycled back to the first process step after carbonation. The process is visualized in Figure 7. Although the carbonation step was found to be endothermic, the heat released in the exothermic extraction step can cover for the heat demand of the carbonation step if extraction is performed at a higher temperature than carbonation. A comparison by process modeling showed that the acetic acid process binds 0.34 t  $CO_2$  per t  $CaCO_3$  produced, while the PCC production process chain emits 0.21 t  $CO_2$  per t  $CaCO_3$  produced (due to the heat required for calcination) [XIII]. However, this process does not produce calcium oxide at any stage, which means that conventional facilities for PCC production could not be utilized with this process.

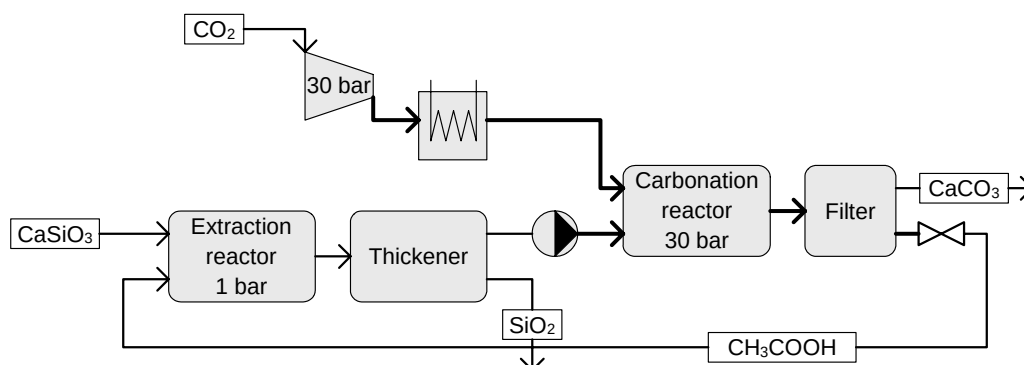


Figure 7. Process for fixation of  $\text{CO}_2$  by producing  $\text{CaCO}_3$  from calcium silicates (after Kakizawa et al. 2001).

We have performed a series of batch experiments to study the possibility to extract calcium from minerals and steelmaking slags (Table 3) in acetic acid and precipitate calcium carbonate from the solution [XXX]. To compare the potential for leaching calcium from steelmaking slags to that of wollastonite, various slags and wollastonite were dissolved in aqueous solutions of acetic acid at solution temperatures of 30, 50 and 70 °C. The results from the experiments (Figure 8) showed that while only 51 % of the calcium fixed in wollastonite could be extracted during 2 h, the leaching of steelmaking slags was much faster: almost all the calcium from steelmaking slags dissolved into the solution in 15 minutes. However, other elements of the slag, such as silicon, magnesium, iron, and aluminum, dissolve as well, which may require additional separation steps. The concentration of acetic acid solution was found to have a dramatic effect upon extraction of calcium in the range 0 – 10 wt-% acetic acid. Almost all of the calcium in the batch of slag was extracted in a solution of only 10 wt-% acetic acid, which indicates that in practice 6 – 7 ml pure acetic acid is required per gram of blast furnace slag for adequate calcium extraction, which is roughly 12 moles  $\text{CH}_3\text{COOH}$  per mole Ca. Raising the temperature improves the rate of extraction, but also raises the acid consumption. Lowering the temperature had the opposite effect. At 70 °C solution temperatures dissolved silicon precipitates as a gel, which was easily removed by filtration.

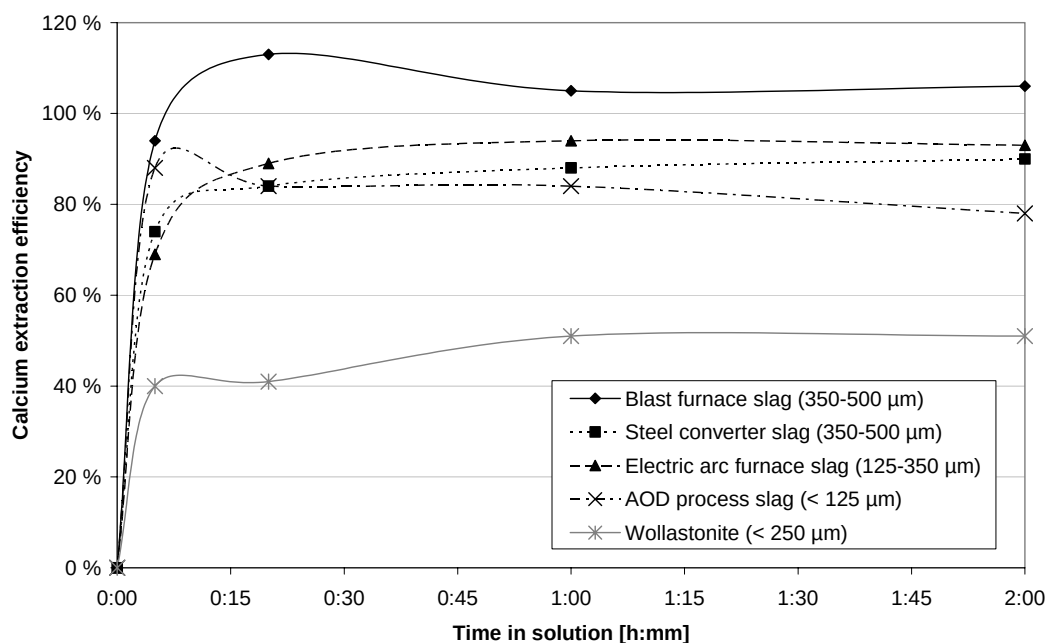
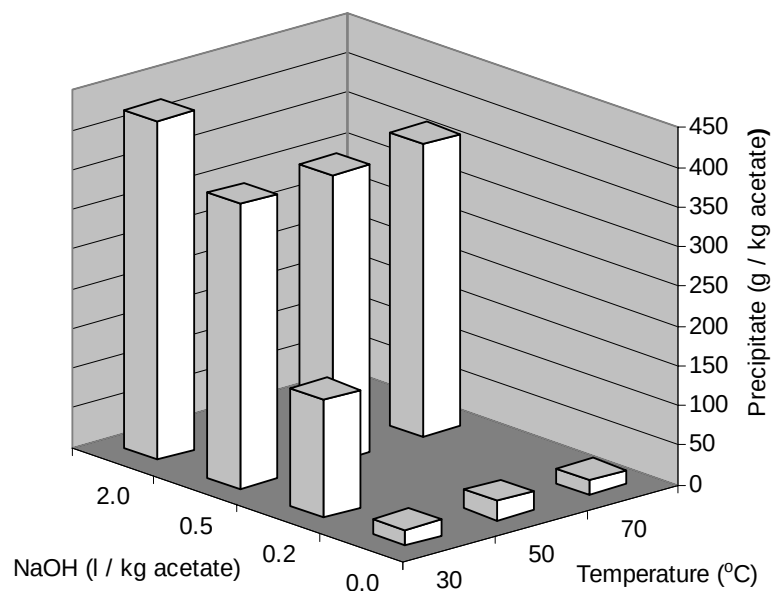


Figure 8. Extraction of calcium from various steelmaking slags and wollastonite in an aqueous solution of acetic acid (33.3 wt-%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) at 50 °C.

Table 3. Materials tested for dissolution in acetic acid.

| Material tested           | Main phases in material                                                                                                                                                                               |
|---------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Wollastonite              | Wollastonite $\text{CaSiO}_3$ , quartz $\text{SiO}_2$                                                                                                                                                 |
| AOD process slag          | Fluorite $\text{CaF}_2$ , periclase $\text{MgO}$ , calcium silicate $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$                                                                                                       |
| Electric arc furnace slag | Gehlenite $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$ , merwinite $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ , magnesiochromite $(\text{Mg, Fe})(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$                                   |
| Steel converter slag      | Srebrodolskite $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , lime $\text{CaO}$ , iron $\text{Fe}$ , calcium silicate $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , calcium iron oxide $\text{Ca}_2\text{Fe}_{15.6}\text{O}_{25}$ |
| Blast furnace slag        | Mostly amorphous phases                                                                                                                                                                               |

However, since a stoichiometric surplus of acetic acid seems to be required to dissolve calcium silicates, the resulting solution is acidic, which effectively prevents formation of carbonates. By evaporating and condensing the acid, the surplus of acid can be effectively recycled, leaving the dissolved elements as solid acetates. Mixing the acetates with water produces a slightly basic solution (pH ~8), from which we attempted to precipitate carbonates. At this point, addition of NaOH is required to produce any significant precipitation of calcium carbonates (Figure 9). Changing the temperature of the solution between 30, 50 and 70 °C and the  $\text{CO}_2$  pressure between 1 and 30 bar did not have any significant effect upon precipitation. Roughly 1.2 g of NaOH was required per gram of  $\text{CaCO}_3$  precipitated. However, the  $\text{CaCO}_3$  produced had a purity of 80-90 %, and had a crystal structure of calcite. Using this method, a conversion of 65 – 70 % could easily be achieved. The required modifications to the process are shown in Figure 10. The advantages of the process concept presented and studied are low temperature requirements and atmospheric pressure conditions. But more development of the process is required in order to significantly decrease and recycle the amount of NaOH and acetic acid used in the process.

Figure 9. Effect of temperature vs. effect of NaOH addition upon precipitation of  $\text{CaCO}_3$ .

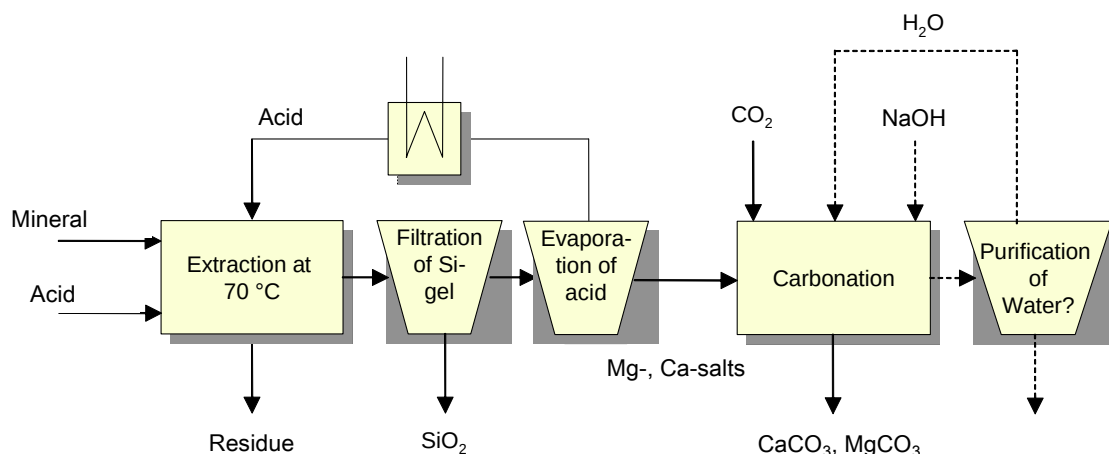


Figure 10. Modified process for producing  $\text{CaCO}_3$  from calcium silicates and industrial residues.

#### 4.2.2 Leaching of serpentinites and precipitation of magnesium carbonates

In order to find a suitable solvent for leaching magnesium from magnesium silicates, the most common acids used in mineral processing ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) were tested alongside two common weak acids ( $\text{HCOOH}$  and  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) and three common bases ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3$ , and  $\text{KOH}$ ). Aqueous solutions of 1 M, 2 M and 4 M concentrations of each acid or base were used. Serpentine (consisting mostly of serpentine and some magnetite) from the stockpile of the Hitura nickel mine was used in the experimental study (Table 4). Serpentine was dissolved for one hour in 1 M, 2 M and 4 M solutions of each acid or base. All acids tested managed to extract a significant amount (3 – 26 %) of Mg from serpentine in 1 h. According to the results presented in Figure 11 the solutions of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  were most efficient at extracting magnesium from serpentine, followed by  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCOOH}$  and  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (listed in order of descending magnesium extraction efficiency). Higher acid concentrations resulted in slightly more magnesium and iron ions dissolved, except for the solutions of  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , which behaved more irregularly. None of the acids tested extracts Mg selectively from serpentine: also Fe (2 – 16 %) and some Si (0 – 3 %) was extracted. One interesting result is that no measurable amount of magnesium or iron (< 0.05 % extracted) had dissolved in any of the alkaline solutions tested ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ , and  $\text{NH}_3$ ) [XXV].

Table 4. Elemental analysis of serpentine, 74–125  $\mu\text{m}$  (only concentrations > 0.1 mg/g included from XRF-analysis).

| Element | Average concentration (mg/g) | Method  |
|---------|------------------------------|---------|
| Mg      | 218                          | ICP-AES |
| Si      | 116                          | ICP-AES |
| Fe      | 101                          | ICP-AES |
| S       | 4.8                          | XRF     |
| Ca      | 3.4                          | ICP-AES |
| C       | 2.2                          | L.O.I.  |
| Cl      | 2.1                          | XRF     |
| Al      | 0.208                        | ICP-AES |
| Ni      | 0.205                        | ICP-AES |
| Ti      | 0.18                         | XRF     |
| Mn      | 0.084                        | ICP-AES |
| Cr      | 0.074                        | ICP-AES |
| Cu      | 0.069                        | ICP-AES |
| Co      | < 0.015                      | ICP-AES |
| Ba      | < 0.005                      | ICP-AES |

Based on the results from these tests, atmospheric batch experiments determining the temperature effect and particle size on leaching of magnesium from serpentine were performed in a temperature-controlled bath with 2 M solutions of  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , and  $\text{HCl}$ .  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HCl}$  were selected for a more detailed kinetic study. The results from the experiments showed that by increasing the solution temperature to 70 °C all magnesium in serpentine can be extracted with either 2M  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  or  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Figure 12). A large part of the iron in serpentine is dissolved

simultaneously, but no more than 4 % of Si was dissolved in any of the experiments performed. It is possible that the dissolved silicon concentration of the solution is balanced by the precipitation of silica gel. While 100 % of Mg was extracted from particles with a mean diameter of 100  $\mu\text{m}$  during 2 h dissolution in 2 M HCl at 70 °C, the same process conditions yielded a magnesium extraction of 80 % from particles with mean diameters of 200  $\mu\text{m}$ , 300  $\mu\text{m}$  and 425  $\mu\text{m}$ .

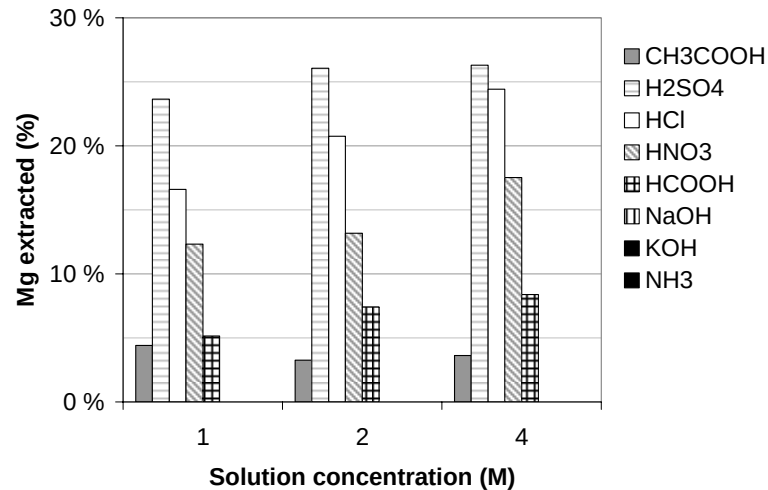


Figure 11. Relative mass of Mg extracted from serpentinite in 1 M, 2 M and 4 M concentrations of a selected acid or base (1 h, 20 °C).

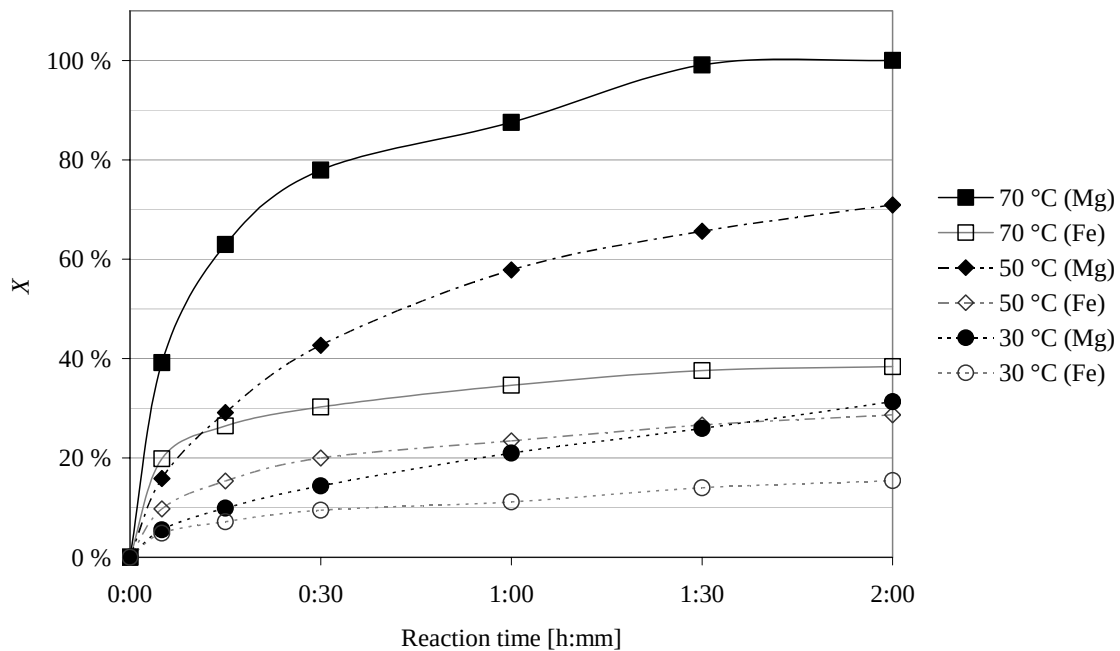


Figure 12. Effect of temperature on extraction of Mg and Fe from serpentinite (74-125  $\mu\text{m}$ ) in 2 M  $\text{HNO}_3$ .

A series of precipitation experiments were also performed. First, 100 g of serpentinite was dissolved in 4 M HCl or 4 M  $\text{HNO}_3$  at 70 °C in 2 h. The filtered solutions were evaporated, which caused precipitation of magnesium salts and iron minerals. The salts were dissolved in water for the precipitation experiments. The salt solutions produced using  $\text{HNO}_3$  were only slightly acidic, which caused iron minerals to precipitate and allow for easy filtration of these. The salt solutions



produced using HCl required addition of NaOH for removal of iron. By injecting CO<sub>2</sub> at atmospheric pressure and keeping the pH of the solution constant by addition of NaOH, the optimal pH for precipitation was found to be around pH 9 for salt solutions prepared from HCl (Figure 13). Salt solutions prepared from HNO<sub>3</sub> seemed to have two optimum values: one around pH 9 and one around pH 11 (Figure 14). Similarly to the experiments with acetic acid, the optimal requirements for NaOH seems to be about 1 g per gram precipitate produced. The precipitates formed are currently under compositional and structural analysis, and the results will be submitted for publication in the International Journal of Mineral Processing.

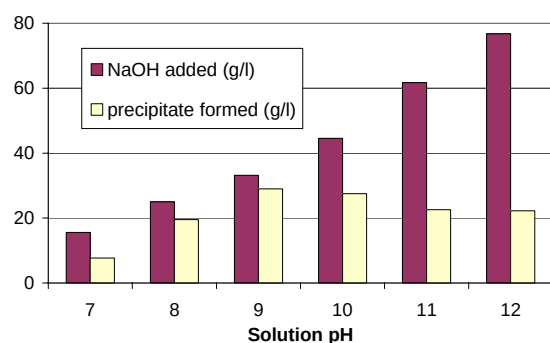


Figure 13. Formation of precipitate from salt solutions prepared using HCl.

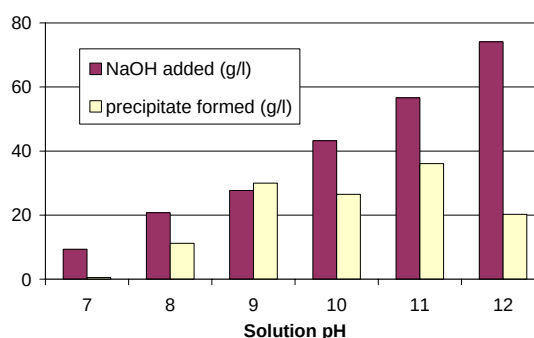


Figure 14. Formation of precipitate from salt solutions using HNO<sub>3</sub>.

## 5. SIGNIFICANCE OF RESULTS / FUTURE PLANS

The locations of already hoisted, piled or tailed ultramafic deposits are now known, but their amount, mineralogy and mineral technical properties still need more clarification. The existing processing infrastructure and logistics make them easier to be considered as future raw material resources, than non-utilized *in situ* rock formations, if suitable industrial scale process technologies are developed for CCS purposes. Significant progress with gas-solid carbonation of magnesium oxide and magnesium hydroxide has been achieved and the process conditions for a three-stage process based on serpentine have been identified. Work on this process will proceed at Åbo Akademi University in 2007.

Leaching and carbonation of silicate minerals could simultaneously produce pure carbonate minerals and provide a fast CO<sub>2</sub> sequestration process. However, more research is required to develop sustainable carbonation processes with reduced requirements of energy and additives. A potential new PCC production concept was discovered, that could produce a valuable product for the pulp and paper industry by using industrial alkaline by-products and fix CO<sub>2</sub> as carbonate simultaneously. This discovery has led to a spin-off project, SLAG2PCC, where the concept is currently being studied in detail.

International co-operation supported by this project has been fruitful and of a high standard. Ron Zevenhoven has been co-writing the chapter on mineral carbonation and actively participating in the production of the IPCC Special report on CO<sub>2</sub> capture and storage, which was published last year by Cambridge University Press [XXIII]. The 4<sup>th</sup> Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage was arranged by Zevenhoven, Teir, Eloneva, and Fogelholm at Dipoli, Espoo, and was considered a success both by arrangers and participants (from Finland, Sweden, Norway, Denmark, Estland, Latvia, Lithuania, Russia, and Germany). The conference held a high standard with speeches given by The Finnish Minister of Environment, Jan-Erik Enestam, and Jukka Leskelä of Finnish Energy Industries.

## 6. ACKNOWLEDGEMENTS

We acknowledge the Geological Survey of Finland for participating in this research with their parallel TEKES-project ECOSERP (1.1.2004 - 30.6.2006). We acknowledge the Finnish Recovery Boiler Committee, Nordic Energy Research, and the National Technology Agency of Finland (TEKES) for financial support. We also thank Outokumpu, Fortum, Nordkalk, Aker Kvaerner, Foster-Wheeler and Enprima for participating in the steering group of these projects.

We thank Hannu Revitzer at the Laboratory of Physical Chemistry and Electrochemistry at TKK for providing ICP-AES analysis services and assistance with developing our experimental setups. We also thank Esko Pöyliö and Rita Kallio at Ruukki for providing us with XRF and XRD services. We thank the people working at the Laboratory of Energy Engineering and Environmental Protection at TKK for facilitating this work. Ron Zevenhoven acknowledges the Academy of Finland for an Academy Researcher position (2004-2005).

## 7. REPORTS AND PUBLICATIONS

(in Chronological order)

- I. Zevenhoven, R., Kavaliauskaite, I. "Mineral carbonation for long-term CO<sub>2</sub> storage: an exergy analysis" *In: Proc. Of ECOS'2003*, Copenhagen June 29 – July 2, 2003
- II. Zevenhoven, R. et al. "Storage of CO<sub>2</sub> as magnesium carbonate in Finland: latest results" Presented at the Third Nordic mini-symposium on CO<sub>2</sub> capture and storage, Trondheim, Norway, October 2-3, 2003
- III. Raiski, T. "CO<sub>2</sub> emissions: mineral carbonation and Finnish pulp and paper industry" Master's thesis. Helsinki University of Technology, January 2004.
- IV. Teir, S., Raiski, T., Zevenhoven, R. "CO<sub>2</sub> emissions: mineral carbonation and Finnish pulp and paper industry" Final report 2003, April 30, 2004
- V. Teir, S., Raiski, T., Kavaliauskaite, I., Denafas, G., Zevenhoven, R. "Mineral carbonation and Finnish pulp and paper industry" *Proc. of the 29th Int. Conf. on Coal Utilization and Fuel Systems*, Clearwater (FL), USA, April 2004 (CDROM)
- VI. Kohlmann, J., Zevenhoven, R. "Mineral carbonation in Finland, an approach to implementation" *Proc. of the 29th Int. Conf. on Coal Utilization and Fuel Systems*, Clearwater (FL), April 2004 (CDROM)
- VII. Zevenhoven, R., Kavaliauskaite, I. "Mineral carbonation for long-term CO<sub>2</sub> storage: an exergy analysis" *Int. J. Thermodynamics* 7(1) 2004, 23-31
- VIII. Zevenhoven, R., Teir, S. "Long-Term Storage of CO<sub>2</sub> as Magnesium Carbonate in Finland", *Proc. of the 3rd Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration*, Alexandria (VA) May 3-6, 2004, paper 519 (11 p.)
- IX. Koljonen, T., Siikavirta, H., Zevenhoven, R., Savolainen, I. "CO<sub>2</sub> capture, storage and re-use potential in Finland" *Energy* 29 (2004) 1521-1527
- X. Kavaliauskaite, I., Teir, S., Denafas, G., Zevenhoven, R. "Mineral carbonation for long-term CO<sub>2</sub> storage and Lithuanian mineral resources" presented at "Energy systems and the environment", conference at Riga Technical University, (Latvia), October 14-16, 2004
- XI. Kavaliauskaite, I., Teir, S., Denafas, G., Zevenhoven, R. "Mineral carbonation for long-term CO<sub>2</sub> storage and Lithuanian mineral resources" poster presented at the Second Trondheim Conference on CO<sub>2</sub> Capture, Transport and Storage, Trondheim (Norway) October 24-26 2004
- XII. Eloneva, S. "Mineral carbonation modelling and carbonate product stability" MSc (Eng) thesis, Helsinki University of Technology, December 2004

- XIII. Teir, S. Eloneva, S., Zevenhoven, R. "Production of precipitated calcium carbonate from calcium silicates and carbon dioxide" *Energy Conversion & Management*, 46 (18-19) 2954-2979
- XIV. Kavaliauskaite, I., Uibu, M., Teir, S., Kuusik, R., Zevenhoven, R., Denafas, G. "Carbon dioxide long-term emissions and its storage options in the Baltic Region" Presented at ECOSUD2005/ 5th Int. Conf. on Ecosystems and Sustainable Development, Caldis (Spain) May 3-5, 2005
- XV. Zevenhoven, R., Eloneva, S., Teir, S. "Long-term CO<sub>2</sub> storage as mineral carbonates in Finland (including tests in an FB reactor)" presented at the 50th IEA FBC meeting, Toronto, Canada, May 22, 2005
- XVI. Teir, S., Eloneva, S., Zevenhoven, R. "Reduction of CO<sub>2</sub> emissions by calcium carbonate production from calcium silicates". In: *Chemical Engineering Transactions*, Volume 7, 2005, p.571-576.
- XVII. Teir, S., Eloneva, S., Zevenhoven, R. "Co-utilisation of CO<sub>2</sub> and calcium-rich wastes for calcium carbonate production" In: *Proceedings of ECOS 2005*, Trondheim, Norway, 20-22 June 2005
- XVIII. Zevenhoven, R., Eloneva, S., Teir, S. "Chemical fixation of CO<sub>2</sub> in carbonates: routes to valuable products and long-term storage" invited lecture for 8th Int. Conf. on Carbon Dioxide Utilisation (ICCDU-VII), Oslo, June 19-23, 2005
- XIX. Zevenhoven, R. *et al.* "CO<sub>2</sub> emissions: mineral carbonation and Finnish pulp and paper industry" Final report 2004, June 30, 2005
- XX. Zevenhoven, R. *et al.* "Storage of CO<sub>2</sub> as carbonates in Finland - the latest results" presented at the 4th Nordic Mini-symposium on CO<sub>2</sub> Capture and Storage, Espoo, Finland, Sept. 8-9, 2005
- XXI. Eloneva, S., Teir, S., Zevenhoven, R. "Carbonation of slags from iron- and steel industry" presented at the 4th Nordic Mini-symposium on CO<sub>2</sub> capture and storage, Espoo, Finland, Sept. 8-9, 2005
- XXII. Zevenhoven, R., Teir, S., Eloneva, S., Aatos, S. "Mineral carbonation for long-term storage of carbon dioxide – results from R&D work in Finland" abstract for the American Geophysical Union (AGU) Fall 2005 Meeting, San Francisco (CA), December 5-9, 2005
- XXIII. M. Mazzotti, J.C. Abanades, R. Allam, K.S. Lackner, F. Meunier, E. Rubin, J.C. Sanchez, K. Yogo, R. Zevenhoven, 2005. Mineral carbonation and industrial uses of carbon dioxide. In: *IPCC Special report on carbon dioxide capture and storage*, Cambridge University Press, 2005, chapter 7 (p. 319-338).
- XXIV. Teir S., Aatos S., Isomäki O.-P., Kontinen A., Zevenhoven R., 2006. Silikaattimineraalien karbonoiminen hiilidioksidin loppusijoitusmenetelmänä Suomen oloissa. *Materia*, 1/2006, 40-46.
- XXV. Teir, S., Eloneva, S., Fogelholm, C.-J., Zevenhoven, R., 2006. Stability of Calcium Carbonate and Magnesium Carbonate in Rainwater and Nitric Acid Solutions. *Energy Conversion and Management*, 47, 3059-3068.
- XXVI. Teir, S. "Reducing of CO<sub>2</sub> emissions by producing calcium carbonates from calcium silicates and steelmaking slags" Licentiate's thesis. *Energy Engineering and Environmental Protection Publications TKK-ENY-27*, Helsinki University of Technology, February 2006.
- XXVII. Zevenhoven, R., Eloneva, S., Teir, S. 2006 "Chemical fixation of CO<sub>2</sub> in carbonates: routes to valuable products and long-term storage" *Catalysis Today*, 115, 73-79.
- XXVIII. Zevenhoven, R., Eloneva, S., Teir, S. 2006 "A study on MgO-based mineral carbonation kinetics using pressurised thermogravimetric analysis" Poster presented at GHGT-8, Trondheim (Norway) June 19-22, 2006
- XXIX. Zevenhoven, R., Eloneva, S., Teir, S. 2006. "Heat optimisation of a two-stage gas-solid mineral carbonation process for long-term CO<sub>2</sub> storage" In *Proceedings of ECOS'2006*, Aghia Pelagia, Crete, Greece, July 12-14, 2006

- XXX. Teir, S., Eloneva, S., Fogelholm, C.-J., Zevenhoven, R., 2006. Dissolution of Steelmaking Slags in Acetic Acid for Precipitated Calcium Carbonate Production. Energy, In Press.

## 8. REFERENCES

BUTT, D.P, LACKNER, K.S., WENDT., C.H., CONZONE, S.D., KUNG, H., LU., Y.-C., BREMSER, J.K., 1996. Kinetics of thermal dehydroxylation and carbonation of magnesium hydroxide. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 79(7), 1892-1988.

BÉARAT, H., MCKELVY, M.J., CHIZMESHYA, A.V.G, SHARMA, R., CARPENTER, R.W., 2002. Magnesium hydroxide dehydroxylation/carbonation reaction processes: Implications for carbon dioxide mineral sequestration *J. Amer. Ceram. Soc.*, 85(4), 742-748.

GOFF, F., LACKNER, K.S., 1998. Carbon Dioxide Sequestering Using Ultramafic Rocks. *Environmental Geosciences*, 5 (3), 89–101.

GOLDBERG, P., ZHONG-YING, C., O'CONNOR, W.K., WALTERS, R.P., 2001. CO<sub>2</sub> mineral sequestration studies in U.S. *In: Journal of Energy & Environmental Research*, Vol. 1, No. 1, U.S. Department of Energy. Available from: [http://www.netl.doe.gov/publications/journals/jeer\\_toc.html](http://www.netl.doe.gov/publications/journals/jeer_toc.html) [Accessed 9.11.2005]

HUIJGEN, W.J.J., COMANS, R.N.J, 2003. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Energy research Centre of the Netherlands (ECN), Report number ECN-C--03-016. Available from: <http://www.ecn.nl> [Accessed 27.7.2005]

HUIJGEN, W.J.J., COMANS, R.N.J, 2005. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation – Literature Review Update 2003-2004. Energy research Centre of the Netherlands (ECN), Report number ECN-C--05-022. Available from: <http://www.ecn.nl> [Accessed 3.11.2005].

IPCC, 2001. Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Houghton, J.T., Ding, Y., Griggs, D.J., Noguer, M., van der Linden, P.J., Xiaosu, D. (Eds.). UK: Cambridge University Press.

KAKIZAWA, M., YAMASAKI, A., YANAGISAWA, Y., 2001. A new CO<sub>2</sub> disposal process via artificial weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid. *Energy*, 26, 341–354.

LACKNER, K., 2002. Carbonate chemistry for sequestering fossil carbon *Annu. Rev. Energy Environ.*, 27, 193-232.

LACKNER, K.S., 2003. A guide to CO<sub>2</sub> sequestration. *Science*, 300, 1677-1678.

FINNISH MINISTRY OF TRADE AND INDUSTRY, 2005. Lähiajan energia- ja ilmastopolitiikan linjauksia - kansallinen strategia Kioton pöytäkirjan toimeenpanemiseksi. National Climate and Energy Strategy. Available from: [http://www.ktm.fi/energia-\\_ja\\_ilmastostrategia](http://www.ktm.fi/energia-_ja_ilmastostrategia) [Accessed 29.11.2005]

## CO<sub>2</sub>-tutkimuksen päätelmiä

Sebastian Teir<sup>1</sup>, Sanni Eloneva<sup>1</sup>, Soile Aatos<sup>2</sup>,  
Carl-Johan Fogelholm<sup>1</sup>, Ron Zevenhoven<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Teknillinen korkeakoulu (TKK)

<sup>2</sup>Geologian tutkimuskeskus (GTK)

<sup>3</sup>Åbo Akademi (ÅA)

Soodakattilapäivä, M/S Mariella 1-3.11.2006



5.10.2012

1

## CO<sub>2</sub>-tutkimuksen taustaa

- Energiatekniikan ja ympäristönsuojelun laboratorio
- Vastuullinen johtaja: TKK:n dosentti/Åbo Akademin professori Ron Zevenhoven
- Pohjoismaiden Energiatutkimusprojekti
  - Nordic CO<sub>2</sub> Sequestration (NoCO<sub>2</sub>) (2003-2006)
- TEKES-projektit:
  - CO<sub>2</sub> Nordic Plus (2003-2006)
  - Ecoserp (2004-2006)
- Projektien aikana on syntynyt 2 diplomityötä ja 1 lisensiaattityö, sekä useita muita julkaisuja

5.10.2012

2



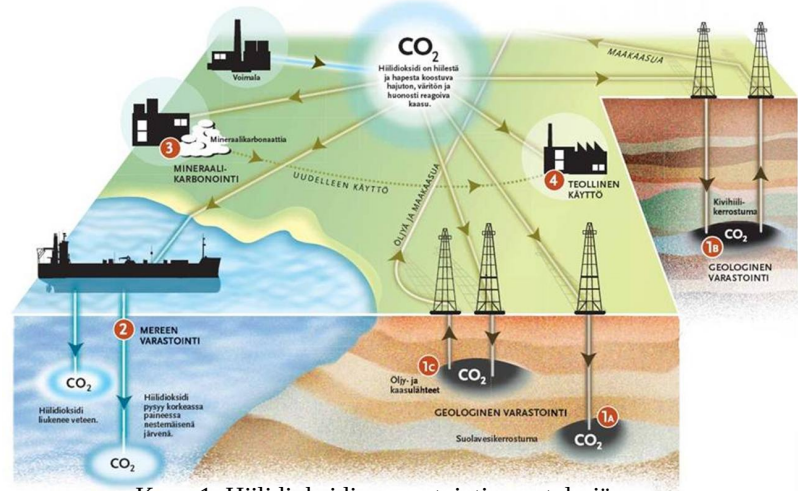
# CO<sub>2</sub>-tutkimuksen taustaa



- Hiilidioksidipäästöjä vähennettävä
  - Suomi: 11 Mt/a vuosina 2008-2012
- CO<sub>2</sub> varastointi mahdollisuuksia:
  - Geologiset muodostumat
  - Valtameret
  - Mineraalien karbonointi (l. mineraaleihin sitomalla)



- Hiilidioksidin erotus ja talteenotto
  - CO<sub>2</sub> erotetaan esim. savukaasuista
  - Estetään pääsy ilmakehään varastoimalla erittäin pitkäksi ajaksi



Kuva 1. Hiilidioksidin varastointimenetelmiä

5.10.2012

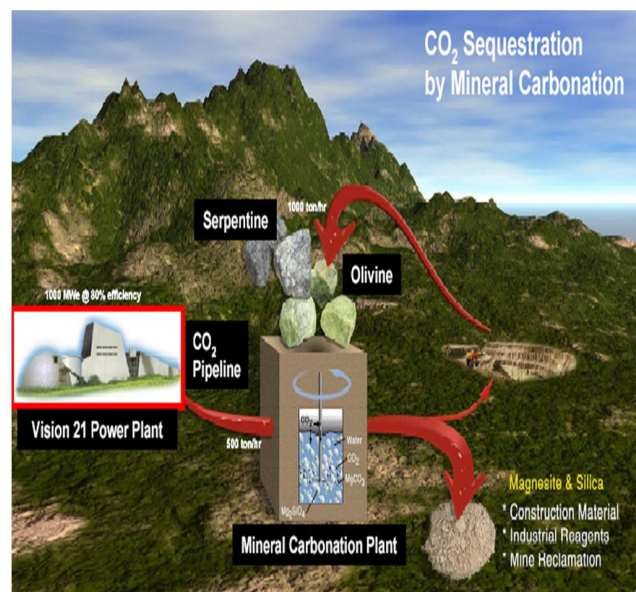
3



## Mineraalien karbonointi



- Luonnon oma prosessi
- $\text{MO} + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{MCO}_3 + \text{lämpöä}$
- Sopivia metallioksidea (MgO ja CaO) sisältäviä silikaattimineraaleja runsaasti
  - Syntyy SiO<sub>2</sub> ja magnesium- tai kalsiumkarbonaatti
- Suurin kapasiteetti ja varastointiaika
- Reaktio hidas ja nopeuttaminen vaatii
  - energiaa ja/tai
  - kemikaaleja



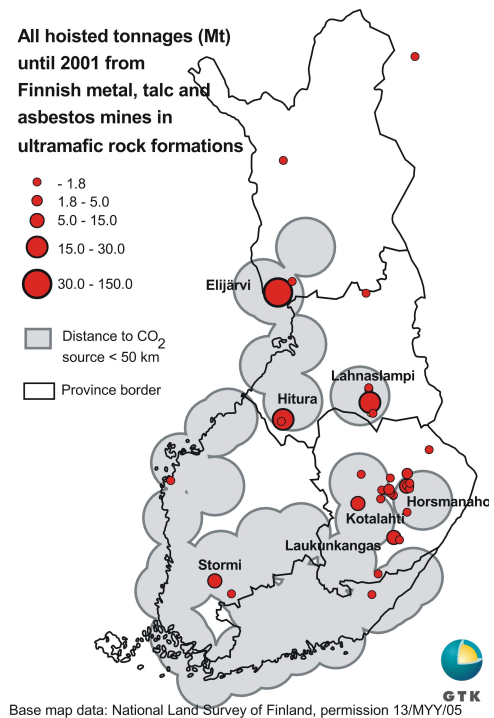
Kuva 2. Hiilidioksidin varastoiminen mineraalikarbonaattina

5.10.2012

4



- Suomalaiset magnesiusilikaatit:
  - Mafisia ja ultramafisia kiviä (esim. serpentiiniitti) runsaasti
    - serpentiinistä ~40 % MgO
    - osa louhittuna
  - Outokumpu-Kainuu ultraemäksisten kivien vyöhyke 11 Mt CO<sub>2</sub>/a 200-300 vuotta
  - Tarkat määrät ja koostumukset suppeasti dokumentoituja
- Suomalaiset kalsiumsilikaatit:
  - Teollisuuden sivutuotteet esim. teräskuonat (~0.4 Mt CO<sub>2</sub>/a)



Base map data: National Land Survey of Finland, permission 13/MYY/05

Kuva 3. Hiilidioksidipäästöt ja louhitut tonnit ultramafisista kivilouhoksista

5.10.2012

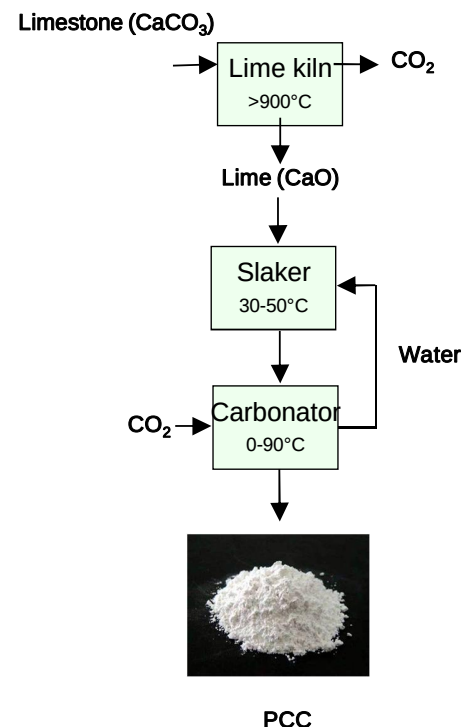
5



## Suomen sellu- ja paperiteollisuus & mineraalien karbonointi



- CO<sub>2</sub> päästöt
  - Sähkön- ja lämmöntuotanto suurin lähde
  - ~15 % syntyy fossiilisten polttoaineiden käytöstä muissa prosesseissa
    - Kalkinpolttouunit ja infrapunakuivattimet
- Kaustisointiprosessi
  - Viherlipeä ja kalsiumoksidi muodostavat valkolipeää ja kalkkia:
    - $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S} + \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{NaOH} + \text{NaS}$
  - CaCO<sub>3</sub> poltetaan kalkinpolttouunissa jotta CaO saadaan uudelleen käyttöön: CO<sub>2</sub> vapautuu
- CaCO<sub>3</sub> paperin täyte- ja pinnoiteaineena
  - 700 kt/a pinnoitteena ja 300 kt/a täyteaineena + 400-500 kt/a PCC:tä
  - Terästeollisuuden kuonista PCC:tä ~1Mt/a



Kuva 4. Prosessikaavio saostetun kalsiumkarbonaatin tuotantoprosessista

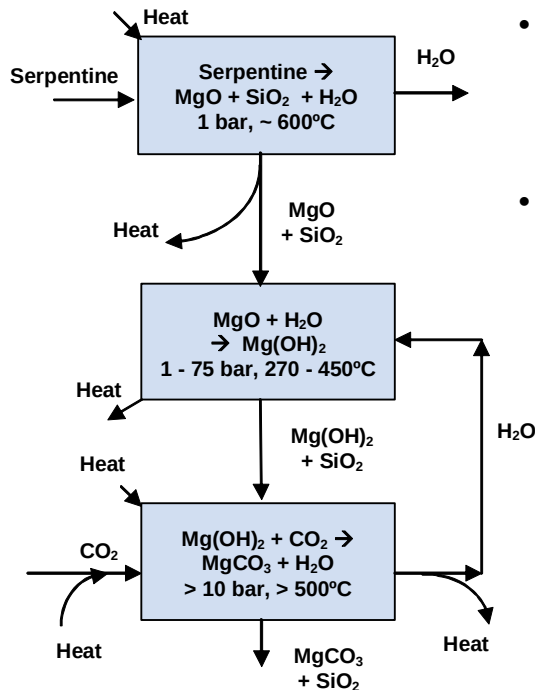
5.10.2012

6



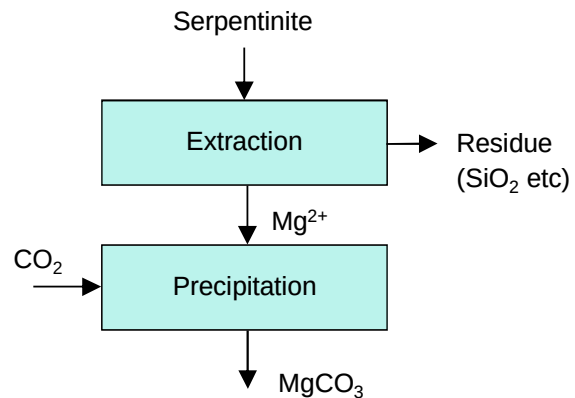


# Karbonointi prosessit:



Kuva 5. Prosessikaavio serpentiinin karbonoimisesta MgO:a ja Mg(OH)<sub>2</sub> tuottamalla

- Korkealämpötila- ja paine prosessi magnesiumsilikaattien karbonoimiseksi (kaasu-kiinteä-reaktiot)
- Magnesiumin tai kalsiumin erottamien mineraaleista (tai jätteistä) liuottamalla ennen karbonaatin saostamista



Kuva 6. Prosessikaavio MgCO<sub>3</sub> valmistamisesta serpentiinistä Mg<sup>2+</sup> erottamalla

5.10.2012

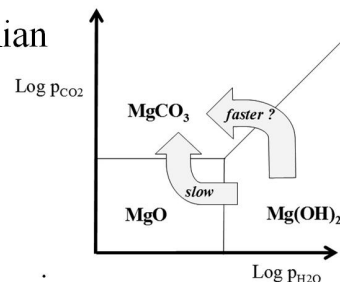
7



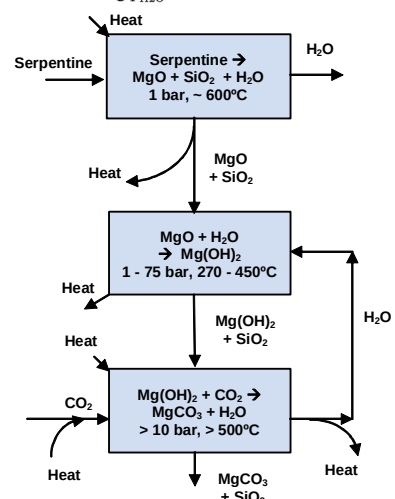
## Korkealämpötila- ja paine prosessi magnesiumsilikaattien karbonoimiseksi (kaasu-kiinteä-reaktiot)



- Magnesiumsilikaattien suora karbonointi liian hidas
- Porrastettu prosessi tarpeellinen:
  - MgO erotus endoterminen
  - MgO:n (tai Mg(OH)<sub>2</sub>:n) karbonointi eksoterminen
  - Kokonaisprosessilla mahdollisuus eksotermisuuteen
- Tutkimuksemme tarkastelee:
  - MgO:n ja Mg(OH)<sub>2</sub>:n karbonoimisen kinetiikkaa
  - Mg(OH)<sub>2</sub> tuottamista MgO-sisältävistä mineraaleista
  - Kolmivaiheisen serpentiinin karbonoimisprosessin optimoimista



Kuva 7. Faasidiagrammi MgO:n, Mg(OH)<sub>2</sub>:n ja MgCO<sub>3</sub> stabiilisuudesta, H<sub>2</sub>O:n ja CO<sub>2</sub>:n osapaineisiin nähden



Kuva 8. Prosessikaavio serpentiinin karbonoimisesta MgO:a ja Mg(OH)<sub>2</sub> tuottamalla

5.10.2012

8

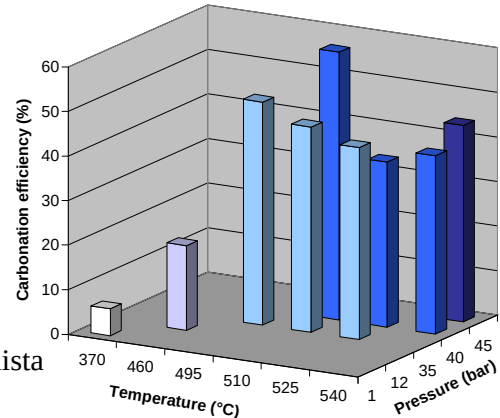




## Korkealämpötila- ja paine prosessi magnesiumsilikaattien karbonoimiseksi (kaasu-kiinteä-reaktiot)



- Kinetiikka:
  - termogravimetrinen analyysi
  - $\text{MgO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3$ 
    - 5.6 % konversio 1 bar:ssa
    - paineen lisäys vähentää karbonoitumista
  - $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3$ 
    - Paineen ja lämpötilan nousu lisäsivät karbonoitumista
    - Paras karbonoitumistehokkuus ~60 %
    - XRD-analyysin perusteella tuotokset sisälsivät merkittävästi  $\text{MgCO}_3$ :sta
- Kolmivaiheisen serpentiini-karbonoimis-prosessin optimoiminen:
  - $\text{Mg}(\text{OH})_2$  tuottaminen serpentiinistä ilman välivaiheita ei ole järkevää



Kuva 9. Tulokset  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ :n konversiosta  $\text{MgCO}_3$ :ksi, useilla eri lämpötila/paine yhditelmillä (6 h, 99 %-vol  $\text{CO}_2$ /1 %-vol  $\text{H}_2\text{O}$ )

5.10.2012

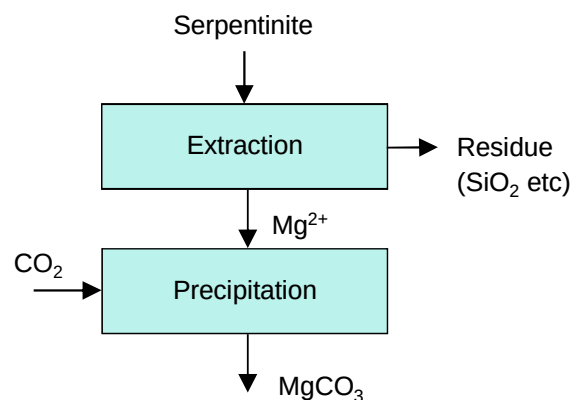
9



## Magnesiumin tai kalsiumin erottamien mineraaleista (tai jätteistä) liuottamalla ennen karbonaatin saostamista



- Mahdollisesti nopeita, mutta vaativat energiaa ja/tai lisäaineita
- Tutkimuksemme kohteet:
  - Kalsiumin liuottaminen kalsiumsilikaateista tai teräksen valmistuksen kuonista
  - Kalsiumkarbonaatin saostaminen
  - Magnesiumin liuottamista serpentiiniiteistä
  - Magnesiumkarbonaatin saostaminen



Kuva 10. Prosessikaavio  $\text{MgCO}_3$  valmistamisesta serpentiiniiteistä  $\text{Mg}^{2+}$  erottamalla

5.10.2012

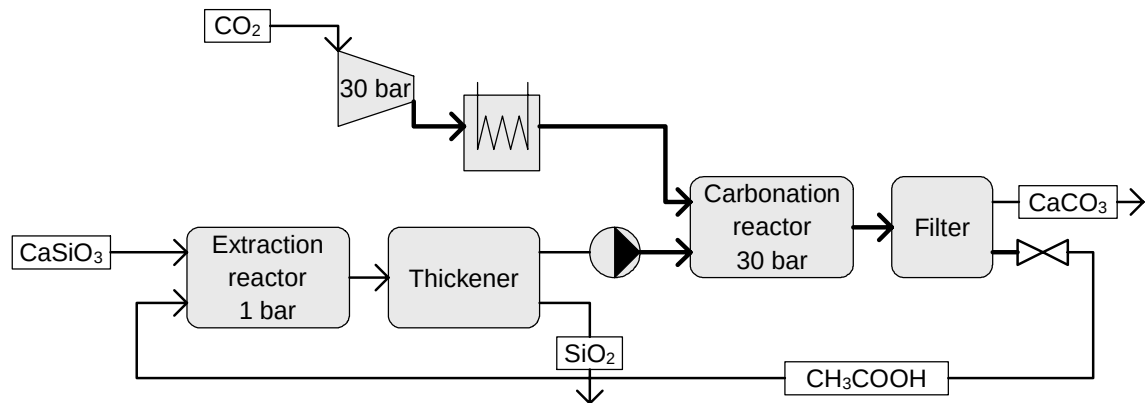
10



## Kalsiumin liuottaminen kalsiumsilikaateista tai terästeollisuuden kuonista:



- Mallintaminen:
  - Kahden kalsiumkarbonaattia tuottavan prosessiehdotuksen vertailu nykyiseen PCC:n tuotantoprosessiin
  - PCC:n valmistaminen kalsiumsilikaateista etikkahappoprosessilla tehokkainta
    - Sitoo 0.34 t CO<sub>2</sub> per tuotettu CaCO<sub>3</sub> tonni



Kuva 11. Prosessikaavio saostetun kalsiumkarbonaatin valmistamisesta kalsiumsilikaateista etikkahappoprosessilla

5.10.2012

11

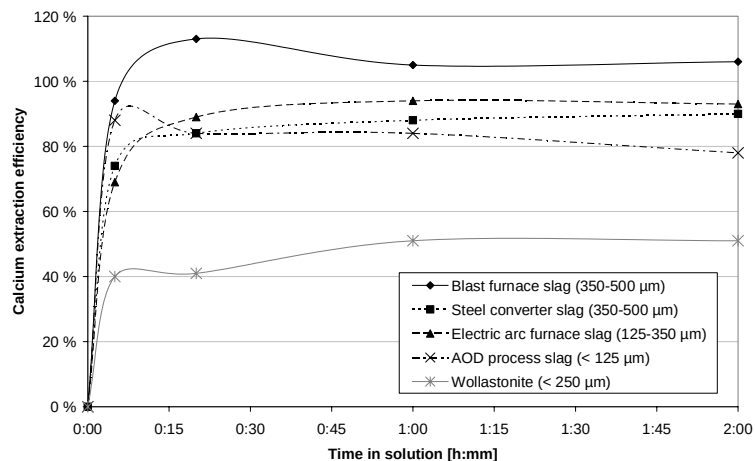


## Kalsiumin liuottaminen kalsiumsilikaateista tai terästeollisuuden kuonista:



- Laboratoriokokeet:
  - Kalsiumin liuottaminen etikkahappoa käyttämällä wollastoniitista ja terästeollisuuden kuonista (30 °C, 50 °C, 70 °C)
  - Kuonista liuottaminen huomattavasti tehokkaampaa: ~100 % 15 minuutissa vs. ~50 % 2 tunnissa
  - Tarvitaan 6-7 ml etikkahappoa per g masuunikuonaa (~12 mol CH<sub>3</sub>COOH/mol Ca)
  - Lämpötilan nosto nopeuttaa erotusta, mutta lisää hapontarvetta

Kuva 12. Kalsiumin erotus useista terästeollisuuden kuonista ja wollastoniitista etikkahappoliuoksessa (33.3 wt-% CH<sub>3</sub>COOH, 50 °C)



5.10.2012

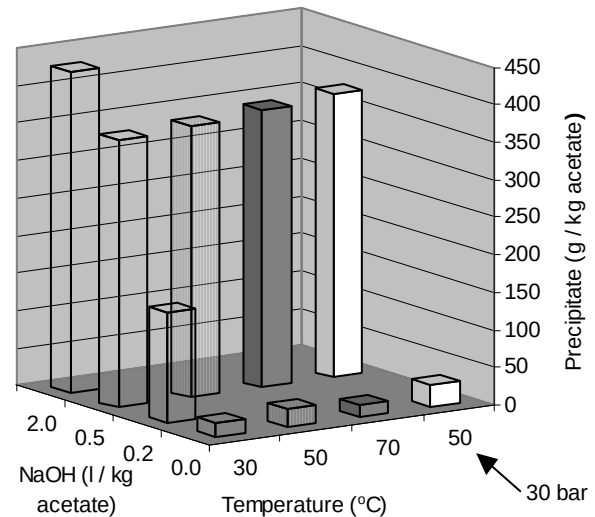
12



## Kalsiumkarbonaatin saostaminen:



- Laboratoriokokeet:
  - Liuoksen alhainen pH estää karbonaatin saostamisen
  - Etikkahappo voidaan haihduttaa liuoksesta => syntyy asetaattia
  - Asetaattiliuos lievästi emäksinen (pH~8)
  - Selvän saostuman syntymiseen vaadittiin NaOH lisäys
    - 0.5 l NaOH per kg asetaattia
    - 80-90 % puhdasta  $\text{CaCO}_3$
  - Paineella (1-30 bar) ja lämpötilalla (30-70 °C) ei suurta merkitystä



Kuva 13. Lämpötilan ja NaOH lisäyksen vaikutus  $\text{CaCO}_3$  saostumiseen

Alhaisemmat paineet ja lämpötilat!

Etikkahapon ja natriumhydroksidin määriä pienennettävä (kierrätys)!

5.10.2012

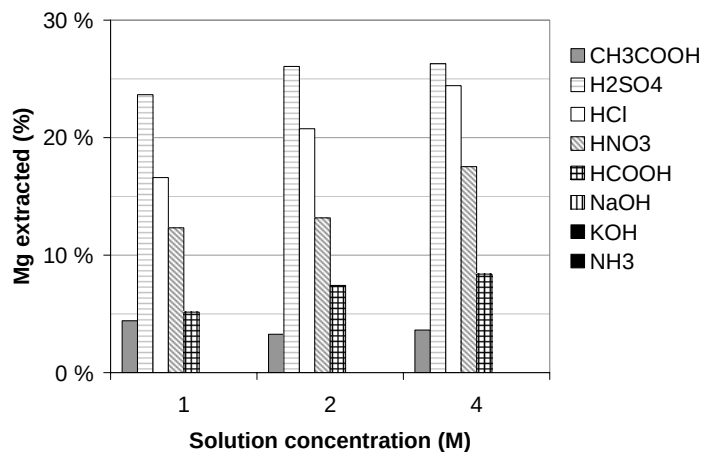
13



## Magnesiumin liuottaminen serpentiniiteistä:



- Laboratoriokokeet:
  - Hapoilla ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) ja emäksillä ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{KOH}$ ) (1M, 2M ja 4M) yhden tunnin aikana 20 °C:ssa
  - 3-26 % Mg:sta hapoilla
  - Happokonsentraatiolla vain lievä vaikutus
  - Ei merkittävää Mg liukenemista emäksisillä liuksilla
  - 70 ° C:ssa  $\text{HCl}$ :lla,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :lla, ja  $\text{HNO}_3$ :lla
    - 100 % Mg:sta liukenee



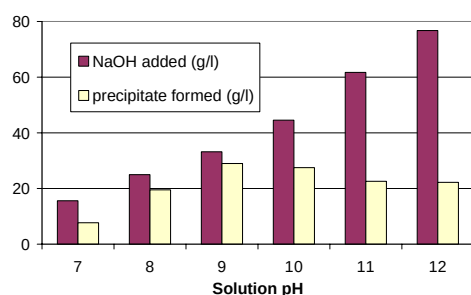
Kuva 14. Serpentiniitistä erotetun Mg:n suhteellinen massa 1M, 2M ja 4M happo- ja emäskonsentraatioissa

5.10.2012

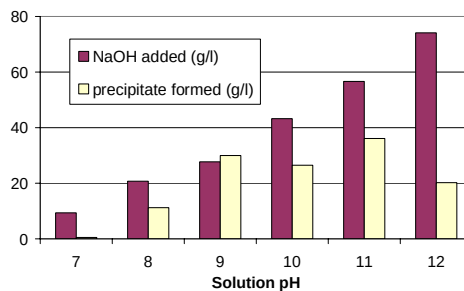
14



- Laboratoriokokeet:
  - Serpentiiniä liuotettiin 4 M HCl:ssa tai HNO<sub>3</sub>:ssa 70 °C:ssa 2 tuntia
  - Syntynyt liuos suodatettiin ja happo haihdutettiin pois => syntyi magnesiumsuoloja
  - Suolaliuokseen lisättiin NaOH siten, että saatiin haluttu pH säilymään
  - pH 9 optimaalinen HCl:sta valmistetulle suolalle
  - pH 9 ja pH 11 optimaaliset HNO<sub>3</sub>:sta valmistetulle suolalle
  - ~1 g NaOH tarvittiin yhtä muodostunutta saostuma grammaa kohden



Kuva 15. Saostuman muodostuminen HCl:sta valmistetusta suolaliuoksesta



Kuva 16. Saostuman muodostuminen HNO<sub>3</sub>:sta valmistetusta suolaliuoksesta

5.10.2012

15



## Loppupäätelmät ja tulevaisuuden suunnitelmat



- Louhitut ultramafiset esiintymät ovat tiedossa, mutta tarkat määrät ja koostumukset on vielä selvítettävä
- Merkittävää edistystä on saavutettu MgO:n ja Mg(OH)<sub>2</sub>:n karbonoinnissa (kaasu-kiinteä)
  - Työ tulee jatkumaan Åbo Akademiin 2007 lähtien
- Liuottamalla silikaattimineraaleja ennen karbonoimista voitaisiin tuottaa puhtaita karbonaatteja ja sitoa samalla CO<sub>2</sub>:a nopeasti
  - Kestävän prosessin löytämiseksi tarvitaan lisää tutkimusta
- Syntyi idea PCC:n tuottamisesta terästeollisuuden kuonia karbonoimalla
  - Seurauksena SLAG2PCC-projekti (2005-2007)

5.10.2012

16



# Kiitos!



... ja yhteistyökumppanimme:



**BLACK LIQUOR RECOVERY  
BOILER ADVISORY COMMITTEE  
(BLRBAC)**

# BLRBAC

2006

## BLRBAC Basics

Black Liquor Recovery Boiler Advisory  
Committee

- ◆ Objective - promote improved safety of recovery boilers through the interchange of knowledge, experience and data.
- ◆ Meetings in April and October in Atlanta
  - **next meeting March 27, 28 & 29, 2007**
- ◆ Members from recovery boiler: operating, manufacturing and insuring companies.
  - plus associate members with direct interest

# BLRBAC Internet Site

- ◆ [www.blrbac.org](http://www.blrbac.org)
- ◆ Guidelines and questionnaires
  - Draft revisions for review
- ◆ Articles of Association, Operating Procedures
- ◆ Meeting registration forms and information
- ◆ Meeting minutes

## BLRBAC Subcommittees (8)

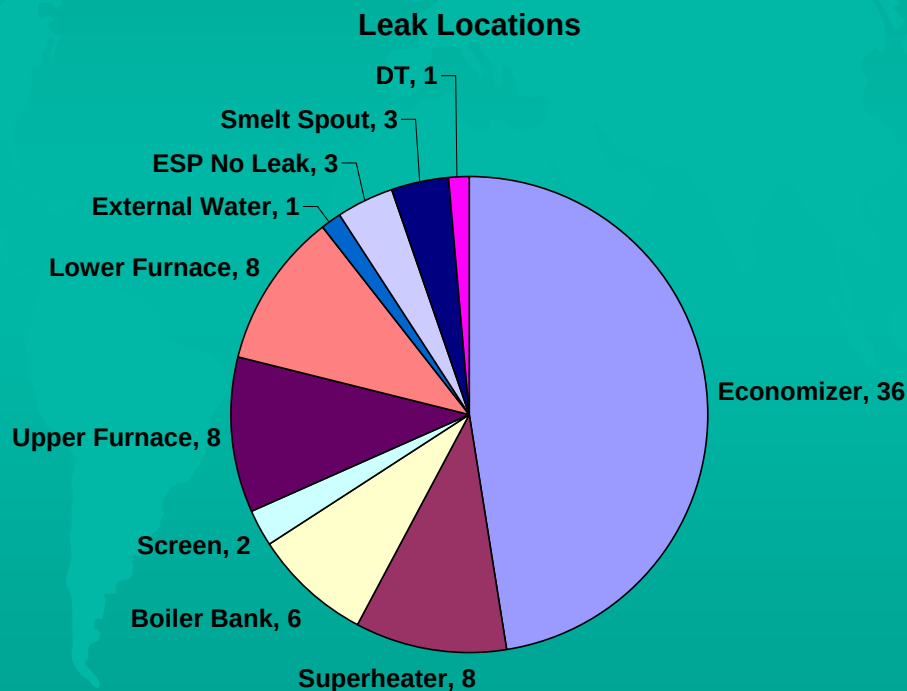
- ◆ ESP (Emergency Shutdown Procedure)
- ◆ Safe Firing of Black Liquor
- ◆ Safe Firing of Auxiliary Fuel
- ◆ Personnel Safety
- ◆ Instrumentation
- ◆ Waste Streams Advisory
- ◆ Fire Protection in Direct Contact Evaporator
- ◆ Materials & Welding



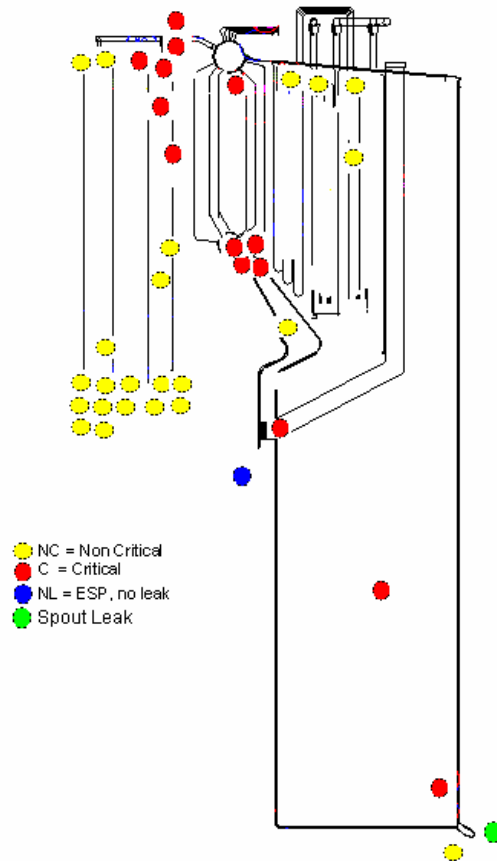
# Incident Questionnaire Review

- ◆ 77 North American incidents
  - 1 Dissolving Tank Explosion
  - 29 Critical
  - 41 Non-critical
  - 30 EPD'd
    - ✦ 23 Critical
  - 3 Spout Leaks
- ◆ 3 International incidents

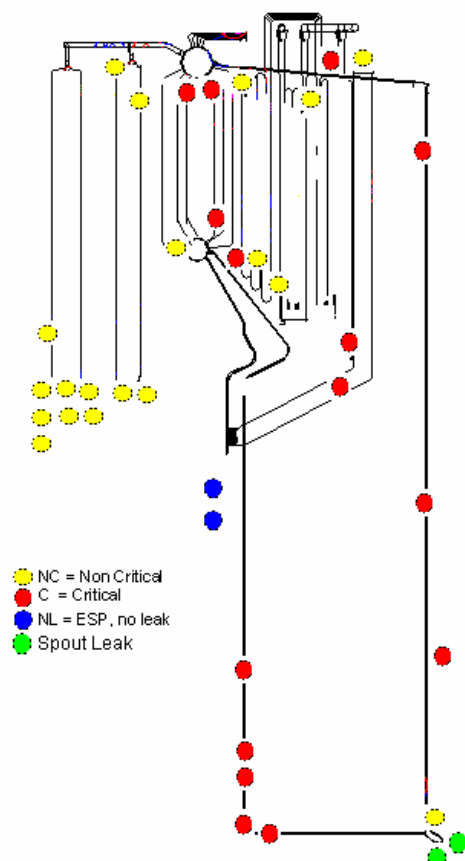
## Incident Locations



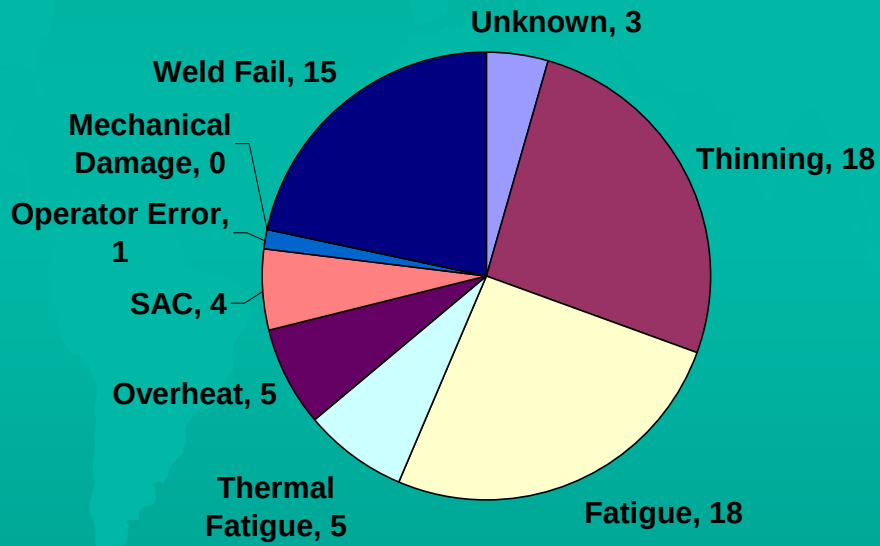
Spring 2006



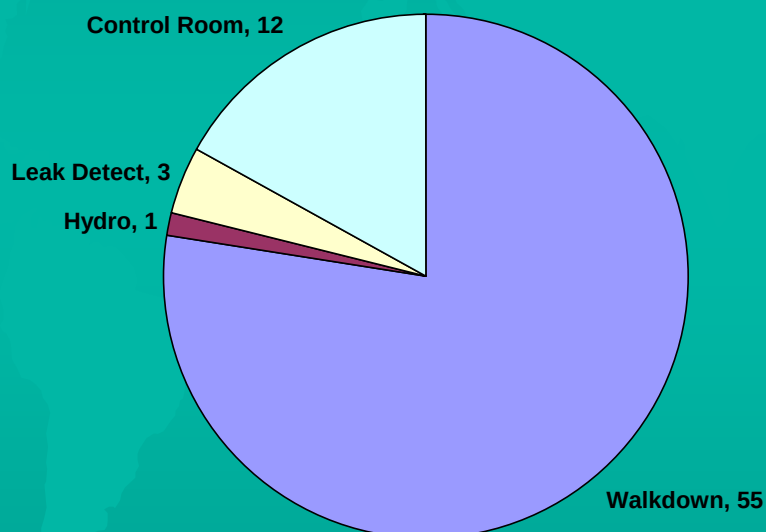
Fall 2006 Incident Locations



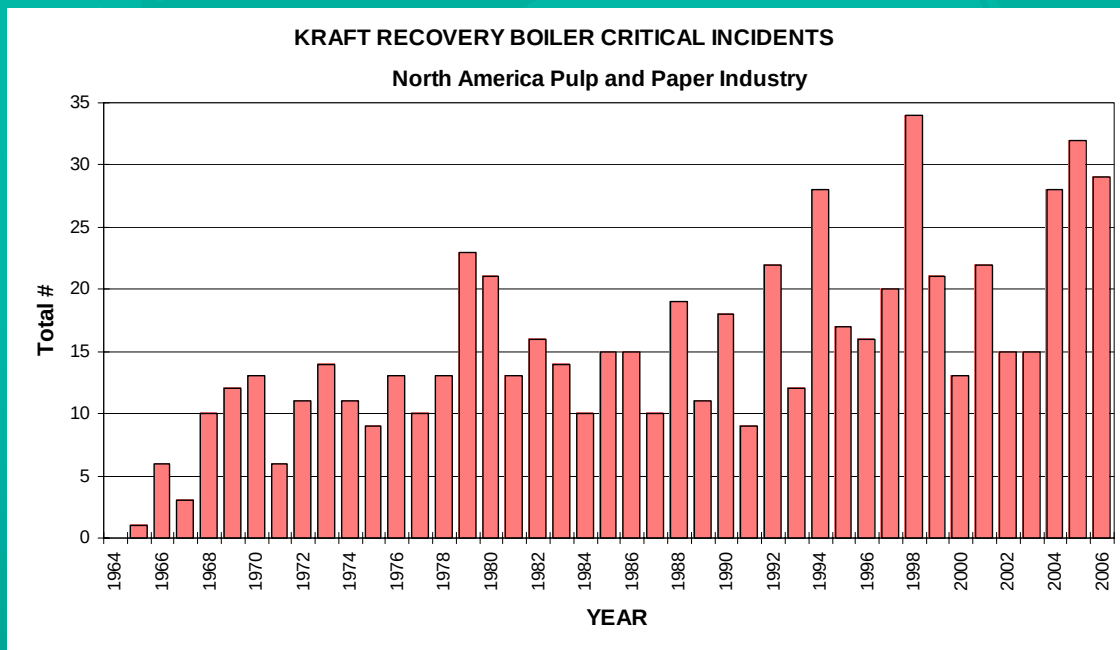
# Root Cause



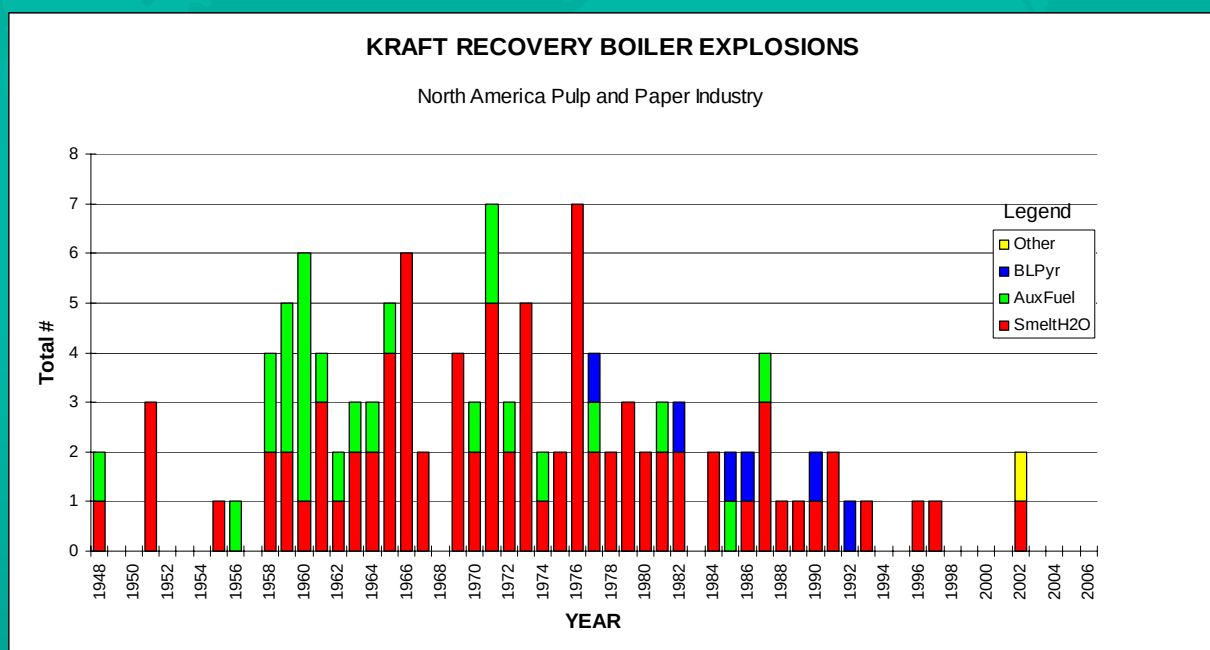
# How Discovered



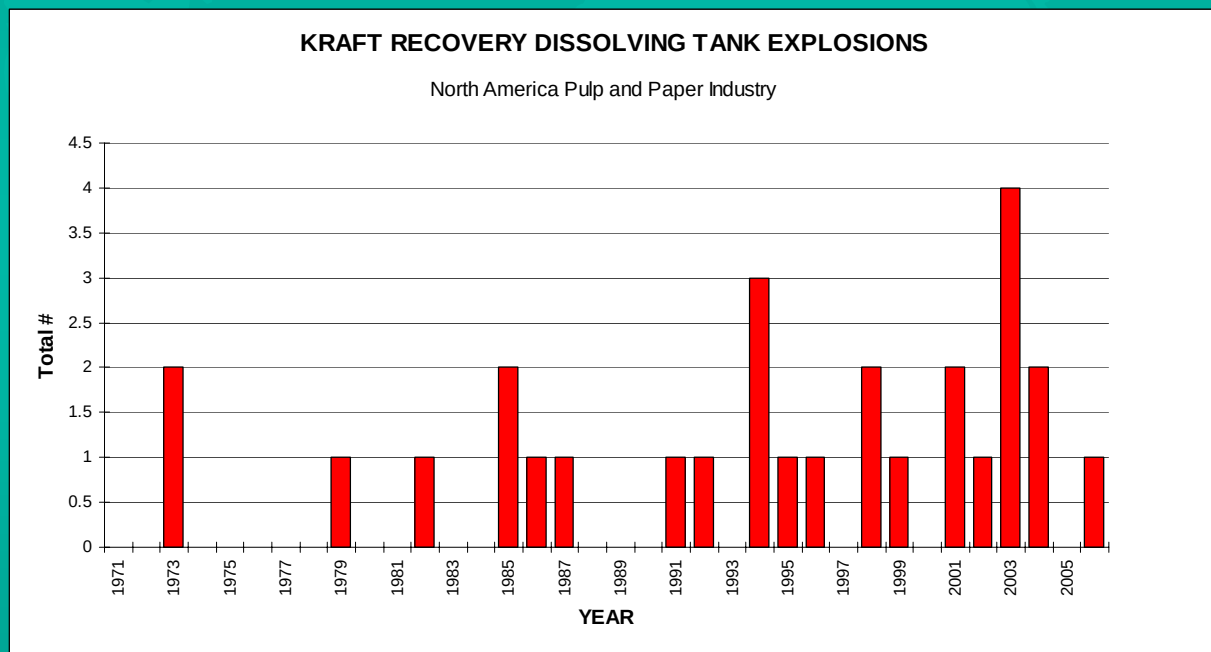
# Critical Incidents to Date



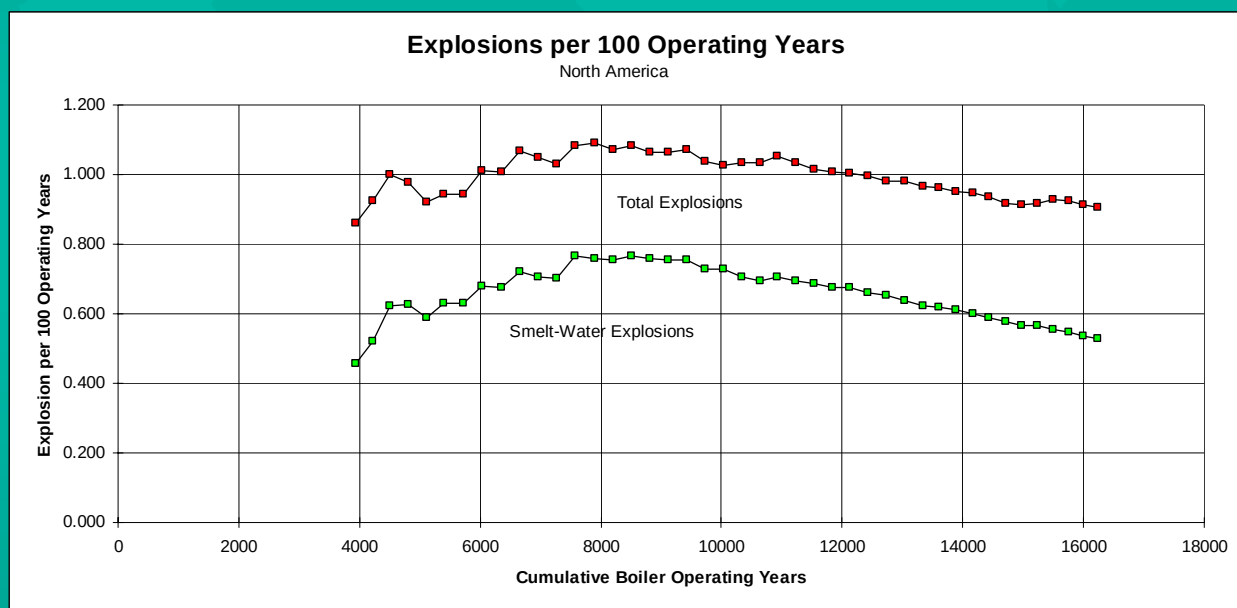
# Boiler Explosion History



# Dissolving Tank Explosions



# Explosion History per 100 Oper Yr



**SODAHUSKOMMITTÉN**  
**(*SNRBC*)**

**Mikael Ahlroth, ÅF**  
**David Good, ÅF**

# Sodahuskommittén

## Sodahuskommittén – Ruotsalais-norjalainen Soodakattilakomitea

### Vuosikatsaus 2006

Mikael Ahlroth

Ruotsalaisnorjalaisen Soodakattilakomitean sihteeri

Sähköposti: mikael.ahlroth@afconsult.com

### Johdanto

Ruotsalaisnorjalaisen soodakattilakomitean vuosikatsaus sisältää tietoa komitean organisaatiosta, komitean jäsenten kattiloista, vauriokatsauksen sekä tietoa komitean uusista suosituksista.

### Ruotsalais-norjalainen Soodakattilakomitea

Ruotsalaisnorjalainen Soodakattilakomitea edustaa 23 sellutehdasta Ruotsissa ja kahta Norjassa. Jäsenillämme on yhteensä 32 soodakattilaa, joista kaksi Norjassa. Norjalainen Borregaard, joilla on Vanicellin hävityskattila Sarpsborgissa, on myös komitean jäsen. Muita jäseninä ovat kaksi katsastusyhtiötä, kaksi laitetoimittajaa, Ruotsin Paperintyöntekijöiden liitto sekä Ruotsin valtiollinen työturvallisuusviranomainen. Komitean toiminta rahoitetaan jäsenmaksuilla. Jokainen tehdasjäsen maksaa 20 äyriä per tonni luvanvaraista selluntuotantoa. Laitetoimittajat maksavat tehdasjäsenten keskiarvoa vastaavan summan.

Komitea on aatteellinen yhdistys jonka päämiehenä toimii ÅF:n Tutkimussäätiö ÅForsk. Komitealla on kaksi vakinaista alakomiteaa: Vaurioalakomitea, joka selvittää jäsenten ilmoittamat vauriot sekä Suositusalakomitea, joka laatii suosituksia soodakattiloiden käytöstä ja laitteistuksesta. ÅF-Process AB hoitaa komitean jokapäiväistä toimintaa. Komitean organisaation on seuraavanlainen, Kuva 1:



**Kuva 1** Ruotsalais-norjalaisen Soodakattilakomitean organisaation

Sodahuskommittén

c/o Ängpanneföreningens Forskningsstiftelse, Box 8133, 104 20 Stockholm, Sverige

Puh. + 46 8 657 1000, Faksi + 46 8 657 3757

# Sodahuskommittén

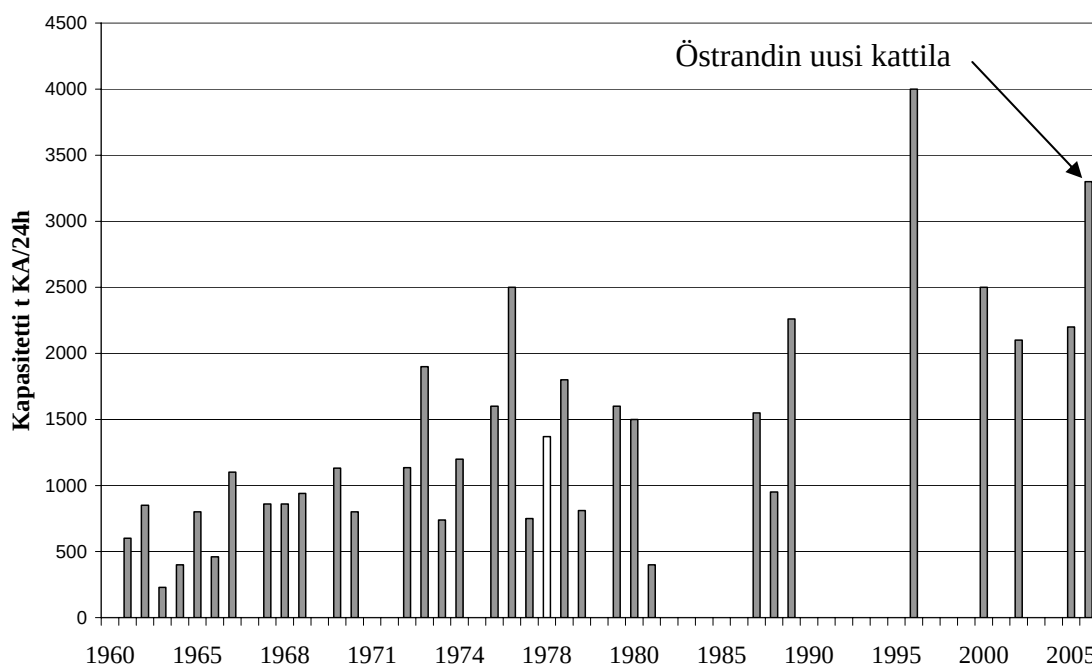
Ruotsalais-norjalainen Soodakattilakomitea perustettiin 1965 nimellä ”Nödnedelningskommittén”. Perustamisajankohtana pääpaino oli suositusten laatiminen sulavesiräjähdyksen ennalta ehkäisemiseen. Myöhemmin komitean toiminta laajeni muihin soodakattilan käyttöön ja turvallisuuteen liittyviin asioihin ja nimi muutettiin ”Sodahuskommittén”:ksi. Turvallisuus on tänäkin päivänä komitean ensisijainen prioriteetti.

Komitean toimintakuvaan kuluvat seuraavat momentit:

- ❑ Soodakattilaprosessin tietämyksen lisääminen ja syventäminen.
- ❑ Ympäristön ja työympäristön parantaminen
- ❑ Tutkia ja raportoida jäsenten soodakattilavaurioita
- ❑ Laatia suosituksia soodakattilan, oheislaitteiston ja soodakattilarakennuksen rakenteesta ja käytöstä.
- ❑ Myötävaikuttaa soodakattilateknologian kehitykseen.

## Jäsenten kattilakanta

Ruotsalais-norjalaisen Soodakattilakomitean tehdasjäsenillä on yhteensä 32 soodakattilaa. Kattiloiden ikä- ja kapasiteettijakauma on näytetty Kuva 2.



**Kuva 2.** Ruotsalais-norjalaisen Soodakattilakomitean jäsenten kattilakanta (laskettu keskivertokattila valkoinen pylväs).

Kuten kuvasta näkyy, kattilakanta Ruotsissa ja Norjassa on melko iäkäs ja suhteellisen pieni. Komitean jäsenten keskivertokattilailmä on 28 vuotta ja keskivertokattilakoko on 1370 t KA/vuorokaudessa.

Ruotsin toinen korkeapainesoodakattila otettiin käyttöön Östrandissa (3300 t KA/24h, 106 bar, 515 °C) lokakuun alkupuolella.

Sodahuskommittén

c/o Ångpanneföreningens Forskningsstiftelse, Box 8133, 104 20 Stockholm, Sverige

Puh. + 46 8 657 1000, Faksi + 46 8 657 3757



# Sodahuskommittén

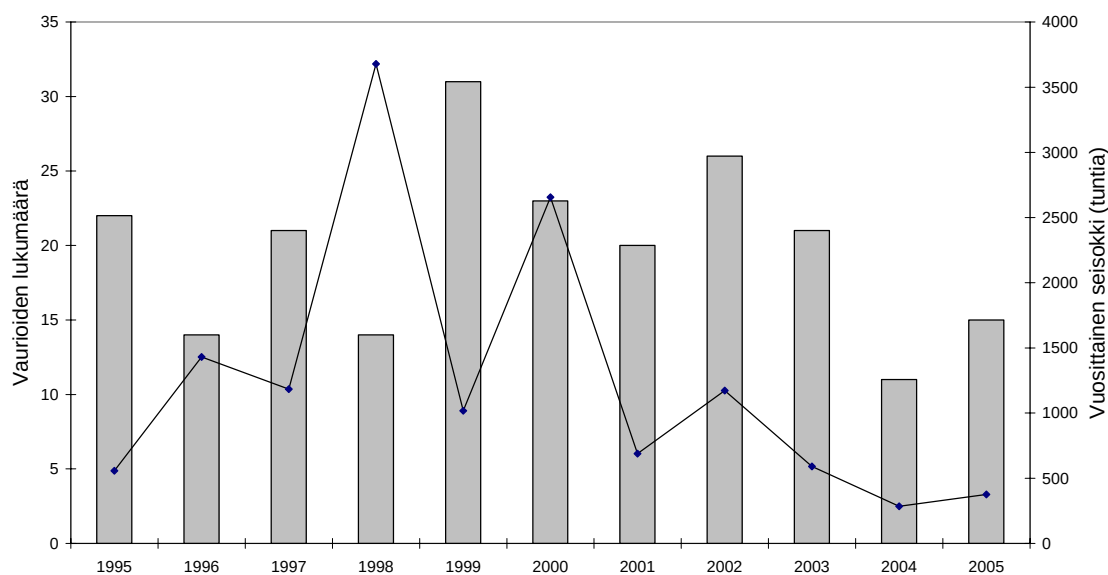


**Kuva 3.** Ruotsin uusiin soodakattila, Östrand, aloitti lipeän polttamisen 9. lokakuuta. (Kuva SCA Östrandin luvalla.)

Skoghallin (2200 t KA/24h, höyrypaine 108 bar, tulistus 500°C) ja Östrandin kattilat saavat jatkoa jo ensi vuonna, kun Obbolan uusi korkeapainesoodakattila otetaan käyttöön (800 t KA/24h, höyrypaine 110 bar, tulistus 505°C).

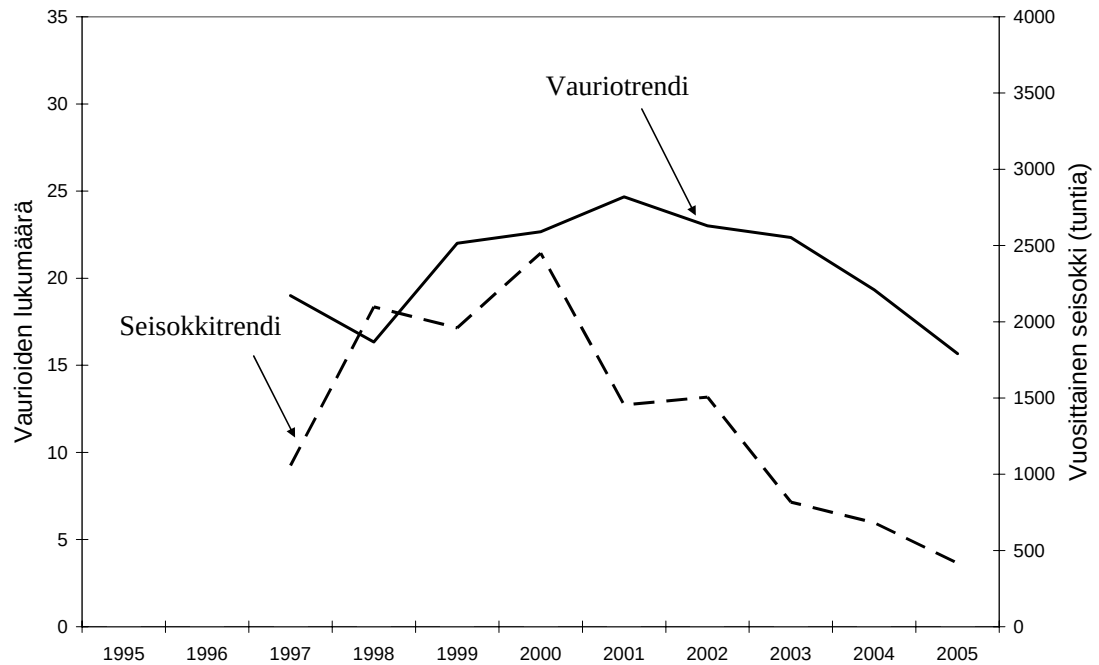
## Vauriot 2005

Vuonna 2005 komitealle ilmoitettiin 15 vauriota (katso kuvat 4-6 ja taulukko 1)

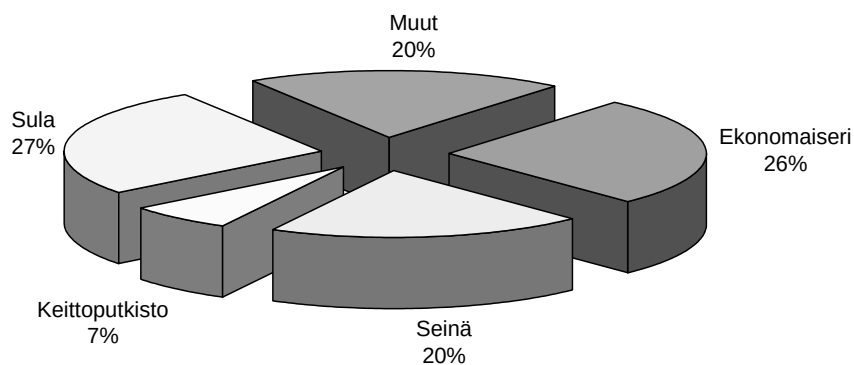


**Kuva 4.** Ilmoitettujen vaurioiden lukumäärä (pylväs) ja vuosiseisokki 1995–2005.

# Sodahuskommittén



**Kuva 5.** Vaurio ja seisokkitrendit (kolmen vuoden liukuva keskiarvo) 1995-2005.



**Kuva 6.** Vuoden 2005 vauriot osa-alueittain.

# Sodahuskommittén

**Taulukko 1.** Vuonna 2005 ilmoitetut vauriot

| Numero | Vauriotyyppi                                         | Seisokki (tuntia) |
|--------|------------------------------------------------------|-------------------|
| 05-01  | Nuohoimen irtoaminen                                 | -                 |
| 05-02  | Sularännin vaurio                                    | -                 |
| 05-03  | ”Near mud drum” korroosiota                          | 44.5              |
| 05-04  | Ekonomaiserivuoto                                    | 48                |
| 05-05  | Ekonomaiserivuoto                                    | 34                |
| 05-06  | Sula- ja pesuvesivuoto                               | 80                |
| 05-07  | Ekonomaiserivuoto                                    | 42                |
| 05-08  | Ekonomaiserivuoto                                    | -                 |
| 05-09  | Sulavuoto                                            | -                 |
| 05-10  | Pieni räjähdys sularännissä/liuottajassa             | -                 |
| 05-11  | Ohuita putkiseiniä ja säröjä nokan alapuolella       | -                 |
| 05-12  | Säröjä primääri-ilma-aukoissa (kompond)              | -                 |
| 05-13  | Putkivuoto ja putken repeäminen nokan ylä-<br>osassa | 76                |
| 05-14  | Putkivuoto (pohjapuhallus)                           | 26                |
| 05-15  | Putkivuoto (dolezal)                                 | 25                |

Viime vuonna sattui suhteellisen monta sulavuotoa. Suuremmilta liuottajaräjähdyksiltä on välttytty, mutta viime vuonna sattui melko vakava pienempi räjähdys sularännissä. Syytä ei ole voitu varmuudella selvittää, luultavasti on kyse jonkinmoisesta kaasuräjähdyksestä.

Ekonomaiserivauriot olivat normaalilla tasolla, samoin seinäputkistoon liittyvät vauriot. Tulistinvaurioilta säästytettiin viime vuonna. Tosin vaurioiden ilmoittaminen takkuilee, on esimerkkejä vaurioista, jotka on ilmoitettu noin pari vuotta jälkikäteen.

Yleistä kehitystä katsottaessa voidaan todeta, että vaikuttaa siltä että yhä useampi vaurio löydetään vuosihuoltojen ja muiden suunniteltujen seisokkien yhteydessä.

**Taulukko 2.** Vuoden 2006 ilmoitetut vauriot (tammikuu-syyskuu)

# Sodahuskommittén

| Numero | Vauriotyyppi      | Seisokki (tuntia) |
|--------|-------------------|-------------------|
| 06-01  | Ekonomaiserivuoto | 48                |
| 06-02  | Tulistinvuoto     | (48)              |
| 06-03  | Venttiilivuoto    | (48)              |
| 06-04  | Sulavuoto         | -                 |
| 06-05  | Haihduttamovaurio | -                 |
| 06-06  | Sularännivaurio   | -                 |
| 06-07  | DCS error state   | -                 |
| 06-08  | DCS error state   | -                 |
| 06-09  | DCS error state   | -                 |
| 06-10  | Dolezal           | -                 |

Uutta on, että Sodahuskommittén tästä vuodesta lähtien käsittelee valikoivasti vaurioita haihduttamossa.

Henkilöturvallisuuden kannalta vakavin viime vuonna sattunut vaurio oli 05-10, Pieni räjähdys sularännissä/liuottajassa. Kyseisessä tehtaassa on sattunut useita kaasuräjähdysä, jonka tuloksena sularännin suojakotelo on irronnut liuottajan kattorakennelmas-  
ta (Kuva 7). Suojakotelo on myös muuttanut muotoaan räjähdysten voimasta (Kuva 8).



**Kuva 7.** Irronnut sularännin suojakotelo

# Sodahuskommittén



**Kuva 8.** Räjähäntynyt suojakotelo. Kotelo on selvästi paisunut räjähdysksen voimasta (musta ruutu on piirretty vertailun vuoksi).

## Uudet suositukset

Komitean perustamisesta lähtien, suositusten laatiminen on ollut komitean päätoimiala. Tänä vuonna käytämme yli 75 000 EUR ja huomattavan määrän vapaaehtoista työtä jäsenten taholta uusien suositusten laatimiseen ja vanhojen päivittämiseen.

Suositukset on jaettu kuuteen eri osa-alueeseen:

- A. Ammattitermit ja käsitteet
- B. Rakenne ja laitteet
- C. Käyttö ja käyttöhäiriöt
- D. Katsastus ja huolto
- E. Koulutus
- F. Turvamääräykset

**Taulukko 3.** Tänä vuonna tullaan hyväksymään yksi suositus:

D2 Suositus soodakattilan katsastuksesta.

D2 tulkitsee mitä voimassaoleva lainsäädäntö tarkoittaa käytännössä soodakattilaa katsottaessa kattilan omistajan näkökulmasta.

# Sodahuskommittén

Suosituslakomitea on tarkastanut kaikkien suositusten sisällön ja päätenyt siihen johtopäätökseen, että periaatteessa kaikki suositukset pitää päivittää. Syy tähän on teknii-  
kan nopea kehitys sekä uusi lainsäädäntö. Suositusten päivittäminen on komitealle mit-  
tava urakka, johtuen suuresta määrästä suosituksia (42 kpl).

Ruotsinkieliset suositukset ovat jäsenten saatavina maksutta. Suositukset ovat myöskin  
myytävänä ulkopuoliselle taholle.

## Koulutus

Nykyään P&L Nordic yhtiö kouluttaa kaikki sertifioitavat soodakattilan käyttäjät Ruot-  
sissa Sodahuskommitténin hyväksynnällä. Itse sertifikaatin jakaa komitea. Soodakatti-  
lakäyttäjä suorittaa kahden vuoden pituisen koulutuksen. Yhteensä noin 720 soodakatti-  
lakäyttäjää on sertifioitu vuosina 1994–2005. Sertifiointin jälkeen voi vielä suorittaa  
erillisen turvallisuuskurssin.

## Tutkimustoiminta

Perinteisesti ruotsalais-norjalaisen soodakattilakomitean tutkimustoiminta on ollut hy-  
vin pienimuotoista. Nytemmin asiassa on tapahtunut muutos.

### Tulevaisuuden soodakattilan edellytykset – projekti

Komitea pohti 2005 miten toimintaa pitäisi kehittää seuraavat kolme vuotta. Lopputulos  
oli, että jäsenistömme haluaa lisätä tutkimustoimintaa. Tuloksena komitea päätti aloittaa  
projektin ”Förutsättningar för framtidens sodapanna (3FS)” – Tulevaisuuden soodakatti-  
lan edellytykset. Projekti on kolmivuotinen (2006-2008) ja kokonaisbudjetti on noin  
250 000 EUR (komitean omaa sekä julkista rahoitusta).

Projektissa aiotaan tutkia mitkä seikat mahdollistavat kahden vuoden yhtäjaksoisen ajon  
seisokkien välissä. Muita tärkeitä seikkoja ovat prosessi- ja henkilöturvaan liittyvät sei-  
kat ajettaessa korkealla paineella ja kuiva-ainepitoisuuksilla. Ajatuksena on tehdä sarja  
mittauksia yhdessä korkeapainesoodakattilassa.

Vuosi 2006 käytetään valmisteluun. Ensi vuonna suoritetaan pääosa laskelmista ja katti-  
lamittauksista. Julkinen loppuraportti valmistunee syksyllä 2008.

Muut tutkimuskohteet:

- ❑ Selvitys mustalipeän vaahtoutumisesta ja kaasunkehityksestä mustalipeäsäiliössä  
sekoittajan käynnistyessä seisokin jälkeen. Kaasumittaus toisessa tehtaassa on  
suunnitteilla, mutta on viivästynyt mittausvälineissä ilmenneiden ongelmien ta-  
kia.
- ❑ Sularänneissä sattuneiden räjähdysten vuoksi, Sodahuskommittén suoritti pikai-  
sesti jäsenkyselyn, jossa kysyttiin jäsentemme ongelmista sularänneissä ja liuot-  
tajissa. Komitea haki myös julkista rahoitusta suorittaakseen kaasumittauksia su-  
larännin läheisyydessä – onnistumatta!

Soodakattilapäivä  
Viking Line  
2 marraskuuta 2006

# Annual Report from the Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee

---

David Good, ÅF  
Vice-Secretary of the Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee

**Sodahuskommittén**  
The Swedish Norwegian Recovery Boiler Committee

## Topics

- The organization of the SNRBC
- State of the boiler park in Sweden and Norway
- Incidents 2005 – statistics and general comments
- New recommendations 2006
- Ongoing research projects

**Sodahuskommittén**  
The Swedish Norwegian Recovery Boiler Committee

# The organization of the SNRBC

## The Board of the SNRBC

Chairman: Staffan Carlsson, Södra Cell Mönsterås

Secretary: Mikael Ahlroth, ÅF

16 members (11 voting)

### Recommendations Subcommittee

Lars Andersson, ÅF

Totally 4 members

### Incidents Subcommittee

Bert Flodqvist, ÅF

Fredrik Bruno, ÅF

Totally 11 members

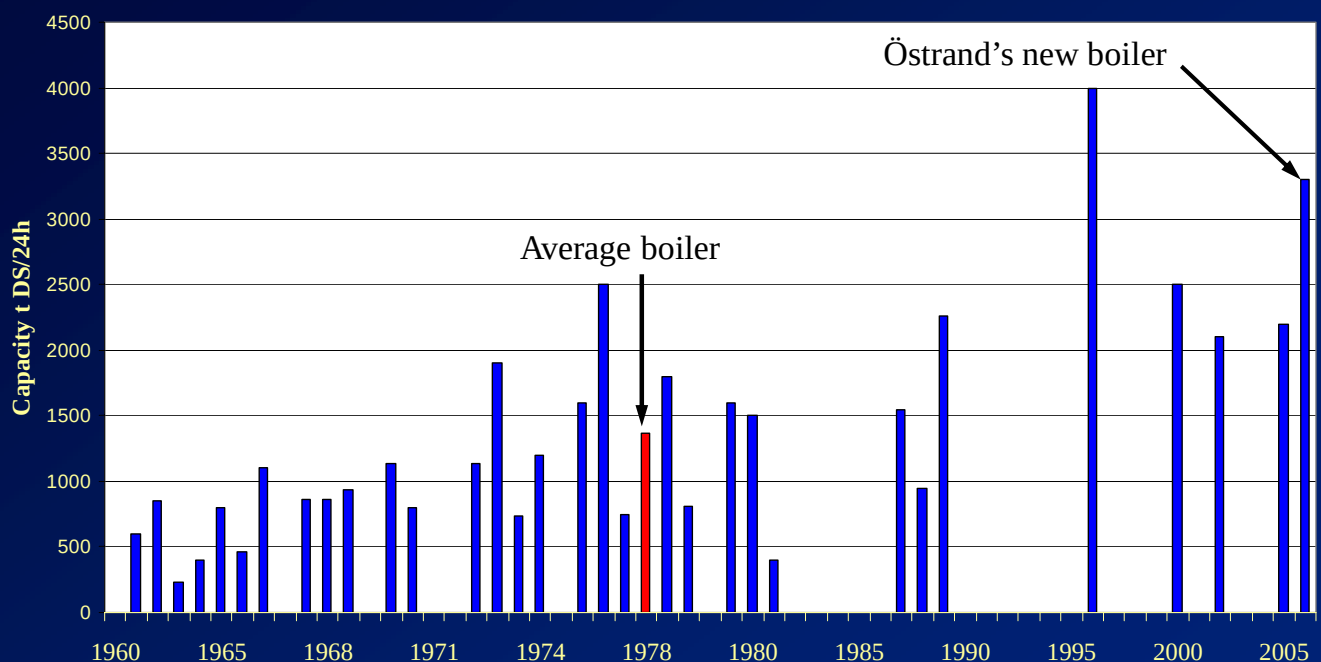
### Training Subcommittee

Thomas Sjögren, Stora Enso

Totally 3 members

**Sodahuskommittén**  
The Swedish Norwegian Recovery Boiler Committee

# The boiler park in Sweden and Norway



**Sodahuskommittén**  
The Swedish Norwegian Recovery Boiler Committee



# General information

- Total number of recovery boilers in Sweden and Norway: 32, two of which are located in Norway.
- One three-boiler mill (M-real Husum), five two-boiler mills, the rest (19) are single boiler mills.
- Average boiler size: 1.370 mt DS/ 24 hrs.
- Average age: 28 years.
- New boiler projects: Östrand and Obbola.

## Boiler projects

### SCA Östrand - Andritz:

- 3.300 mt DS/24 hrs. (expansion 4.400 mt DS/24 hrs)
- 106 bar/515°C
- Liquor DS 73% (expansion 80%)
- Start-up: October 9<sup>th</sup>, 2006.

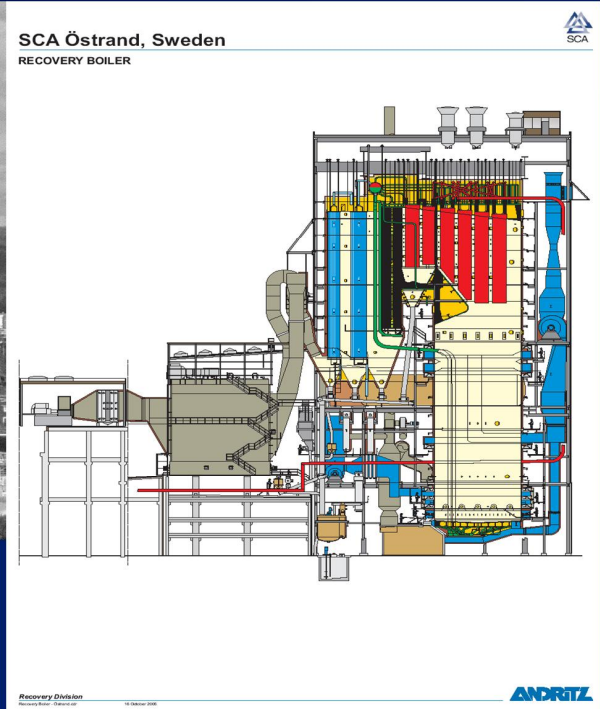
### SCA Obbola - Andritz

- 1.000 mt DS/24 hrs.
- 110 bar/505°C
- Liquor DS 74%
- Start-up: October 2007.

# SCA Östrand



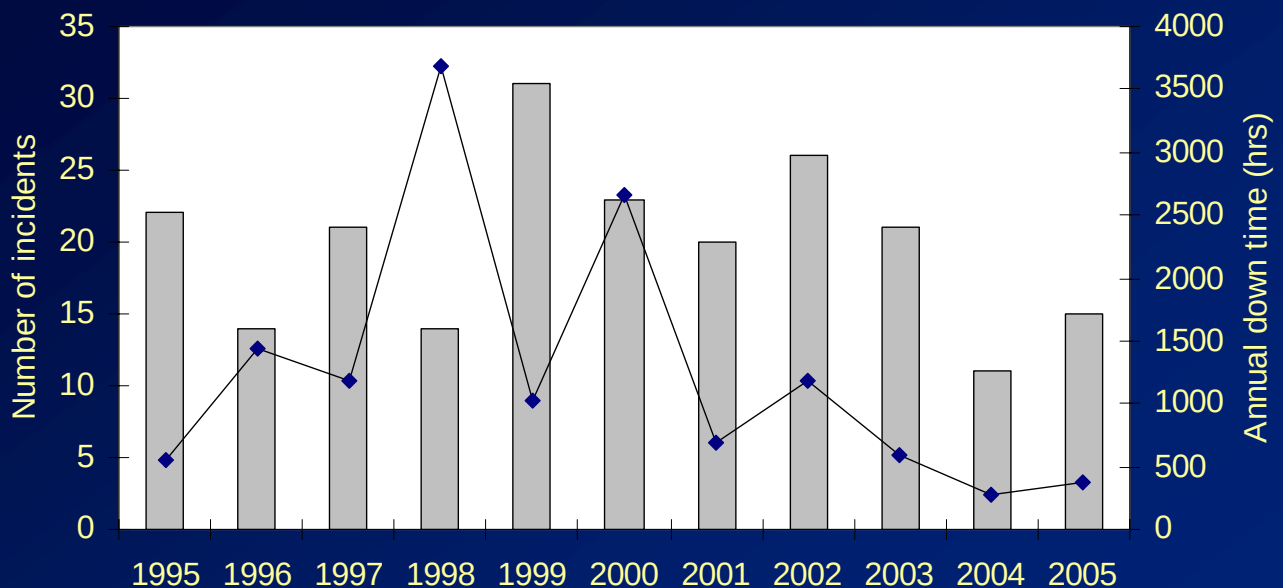
New boilerhouse



**Sodahuskommittén**  
The Swedish Norwegian Recovery Boiler Committee

## Incidents

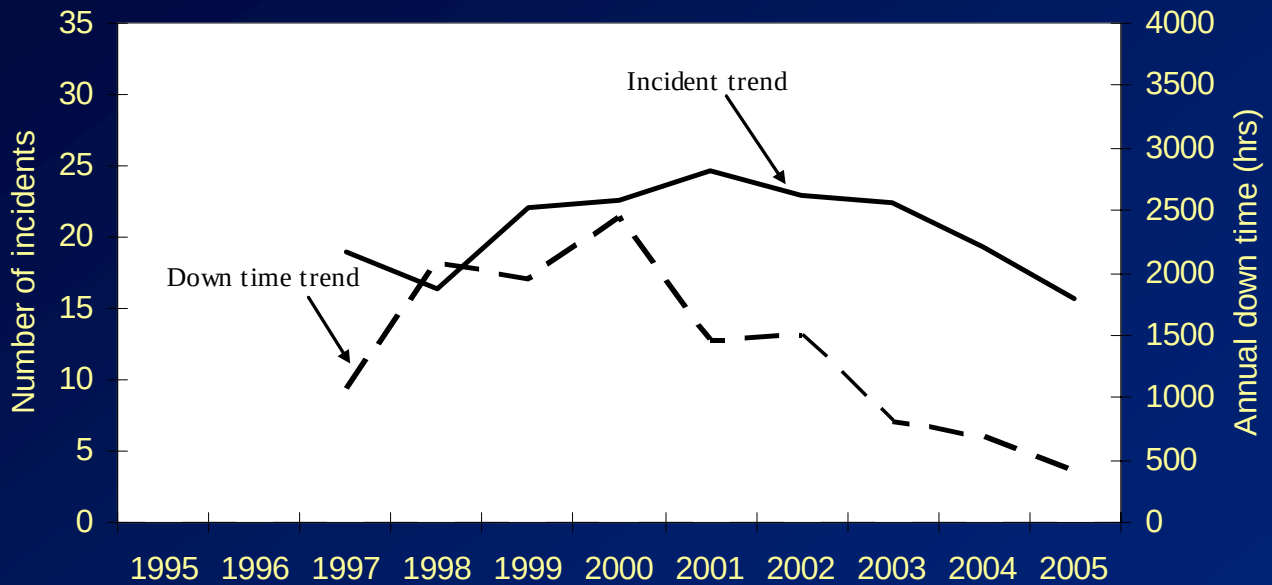
A total of 15 incidents reported for 2005 (until September 2006)



**Sodahuskommittén**  
The Swedish Norwegian Recovery Boiler Committee

# Incidents

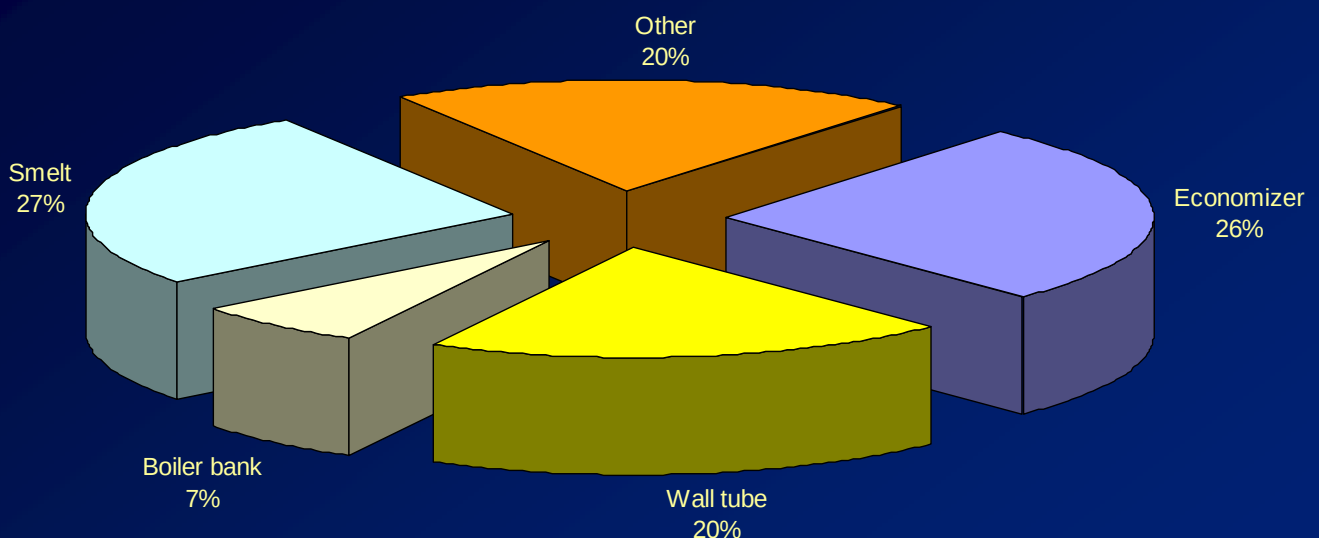
A total of 15 incidents reported for 2005 (until September 2006)



Two -three year running average

**Sodahuskommittén**  
The Swedish Norwegian Recovery Boiler Committee

## Incidents per area 2005



**Sodahuskommittén**  
The Swedish Norwegian Recovery Boiler Committee

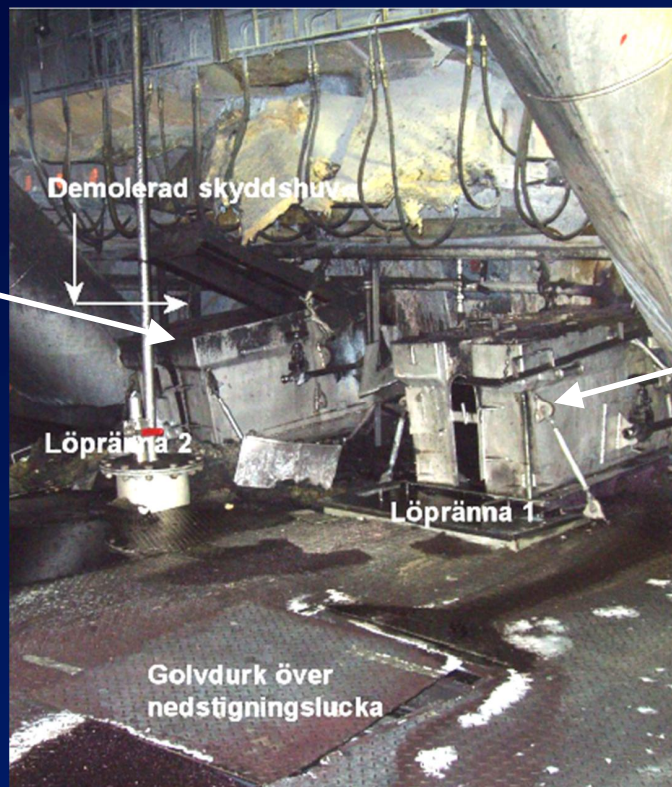
# Expansion of scope

- The evaporation plant is important for the safe and uninterrupted operation of the recovery boiler.
- From 2006 onwards, the SNRBC will also selectively investigate incidents in the evaporation plant.

**Sodahuskommittén**  
The Swedish Norwegian Recovery Boiler Committee

## Incident 05-10: Smelt spout explosion

**Demolished  
Spout 2**



**Sodahuskommittén**  
The Swedish Norwegian Recovery Boiler Committee



## 05-10: Smelt spout explosion, cont'd

- The most serious incident in 2005.
- Explosion is believed to have taken place in the spout or in the hood.
- The explosion is assumed to be a gas explosion.
- The Swedish Occupational Safety and Health Administration has put tight restrictions on working in this area at the mill.
- The SNRBC has set up an ad-hoc team to investigate the cause and ways to prevent future incidents.

**Sodahuskommittén**  
The Swedish Norwegian Recovery Boiler Committee

## 05-10: Smelt spout explosion, cont'd



The damage after another explosion earlier in 2005.

**Sodahuskommittén**  
The Swedish Norwegian Recovery Boiler Committee

## 05-10: Smelt spout explosion, cont'd



The hood was clearly deformed. (Black box drawn for reference.)

**Sodahuskommittén**  
The Swedish Norwegian Recovery Boiler Committee

*Meddelande från*  
**Sodahuskommittén**

## Recommendations (44)

Categories:

- A: Technical terminology (3)
- B: Construction and equipment (19)
- C: Operation and operational disturbances (11)
- D: Inspection and maintenance (7)
- E: Training (2)
- F: Safety protocols (2)

**Sodahuskommittén**  
The Swedish Norwegian Recovery Boiler Committee

# New recommendations in 2006

- D2 – Recovery boiler inspection

All recommendations will be revised during the next few years to comply with new European legislation.

## The possibilities of future recovery boilers

A research project 2006-2008

- The SNRBC Board has decided to approve a quite ambitious three-year research project. 50% of the funding will come from external sources.
- The project will focus on
  - combustion chemistry
  - smelt properties
  - emissionsin modern, high-pressure recovery boilers with modern air systems and firing high dry solids black liquor.
- The aim is to find the factors that enable two year operation between maintenance stops.
- Other important issues are process and occupational safety when burning very high dry solids liquor in high pressure boilers.

# Other research activity - ongoing

- Chemical reactions in unmixed black liquor and possible gas explosion risks in heavy liquor tanks

First measurements made last fall, high concentration of turpentine in heavy liquor tank off gases. Project is ongoing and should be completed in 2007.

- Smelt spout explosion investigation

Ad-hoc team looks at smelt spout explosions and protective measures, including clothing. A member inquiry has been circulated to obtain information about how common these kind of problems are. Project is halted due to lack of fund and will only continue if further funds can be secured.

**Sodahuskommittén**  
The Swedish Norwegian Recovery Boiler Committee



Thank you for your attention!

**Sodahuskommittén**  
The Swedish Norwegian Recovery Boiler Committee



# **ERILAISTEN LIPEÄSUUTTIMIEN VAIKUTUS LIPEÄN PISAROITUMISEEN**

***Ville-Pekka Heikkilä, Kvaerner Power Oy***

# Erilaisten lipeäsuuttimien vaikutus lipeän pisaroitumiseen

Soodakattilapäivä 2.11.2006

Ville-Pekka Heikkilä

**AKER KVÆRNER**™

part of the Aker group

## Tutkimuksen tavoitteet ja toteutus

- Tavoitteena oli tutkia suutintyyppien eroja:
  - lipeän pisaroitumisessa ja avautumiskulmassa
  - pisaran lähtökulmassa
  - pisaran lähtönopeudessa
  - painehäviössä
  - likaantumistaipumuksessa
- Tutkittiin 7 erilaista suutinta kahdella suomalaistehtaalla
  - toisella tehtaalla havulipeä ja toisella koivulipeä
- Tekijät:
  - Pasi Miikkulainen & Ari Kankkunen (TKK/ENY)
  - Ville-Pekka Heikkilä (Kvaerner Power Oy)
- Mittaukset tehtiin syksyllä 2005

**AKER KVÆRNER**™

part of the Aker group

## Käytännön toteutus

- Kaikki suuttimet samaa kokoa (sisähalkaisija 30 mm)
- Testattava suutin (1 kpl) oli takaseinällä
  - muut takaseinän ruiskut pois käytöstä
- Suuttimet testattiin vakiotilavuusvirralla 4 litraa/s
  - säätö tehtaan oman mittarin mukaan
- Kukin suutin oli pesässä noin 3 h
  - kuvattiin tietyin väliajoin
- Kattilan kuorma ja ruiskutuslämpötila pidettiin normaalitasolla
- Prosessidata kerättiin tehtaan järjestelmästä

## Ruiskutusparametrit

|                                             | Tehdas A    | Tehdas B    |
|---------------------------------------------|-------------|-------------|
| Lipeälaji                                   | Havu        | Koivu       |
| Viskositeetti, mPa s                        | 108 - 187   | 49 - 95     |
| Kuiva-ainepitoisuus, %                      | 76.3 – 78.3 | 76.5-79.9   |
| Tilavuusvirta, l/s                          | 3.0 – 4.1   | 4.0 – 4.1   |
| Massavirta, kg/s                            | 4.34 – 5.91 | 5.75 – 6.05 |
| Ruiskutuslämpötila, °C                      | 133 - 134   | 132 - 133   |
| Kiehumispisteen nousu, °C                   | 17 – 18     | 17 - 20     |
| Ero kiehumispisteeseen ( $\Delta T_e$ ), °C | 15 - 17     | 12 - 16     |

## Paineen ja suutinputken lämpötilan mittaus



**AKER KVÆRNER**

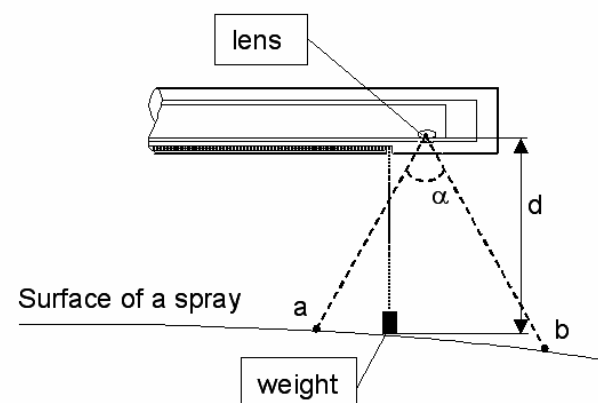
9-Oct-06

© 2006 Aker Kvaerner

Slide 5

part of the Aker group

## Tulipesäendoskooppi (TKK/ENY)



**AKER KVÆRNER**

9-Oct-06

© 2006 Aker Kvaerner

Slide 6

part of the Aker group

# Lipeän pisaroituminen, Tehdas A

Kuvat 0.5 m päässä suuttimesta



suuttimet: 3, 4, 5 ja 7



suuttimet: 2, 6 ja 8

**AKER KVAERNER**

9-Oct-06

© 2006 Aker Kvaerner

Slide 7

part of the Aker group

## Avautumiskulma

Tehdas A

| Aika, min/<br>Suutin nro | 0          | 30         | 60         | 90  | 120 |
|--------------------------|------------|------------|------------|-----|-----|
| 2                        | <i>158</i> | -          | -          | -   | -   |
| 3                        | -          | <i>116</i> | -          | -   | -   |
| 4                        | 156        | 156        | <i>180</i> | 150 | -   |
| 5                        | 127        | <i>138</i> | -          | -   | -   |
| 6                        | -          | -          | -          | -   | -   |
| 7                        | 138        | -          | -          | -   | -   |
| 8                        | 135        | -          | -          | 129 | 122 |

*kursiivilla = epävarma tulos*

Tehdas B

| Aika, min/<br>Suutin nro | 0          | 30         | 60         | 90         | 120        |
|--------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 2                        | <b>165</b> | <b>147</b> | <b>154</b> | <b>154</b> | 184        |
| 3                        | 176        | 153        | 147        | 161        | 155        |
| 4                        | 156        | 135        | 150        | 135        | 138        |
| 5                        | -          | -          | -          | -          | -          |
| 6                        | <b>148</b> | <b>136</b> | <b>137</b> | <b>127</b> | <b>126</b> |
| 7                        | 176        | 149        | 162        | 164        | 140        |
| 8                        | 104        | 110        | 110        | 112        | 110        |

**punaisella = epäsymmetrinen kulma**

**AKER KVAERNER**

9-Oct-06

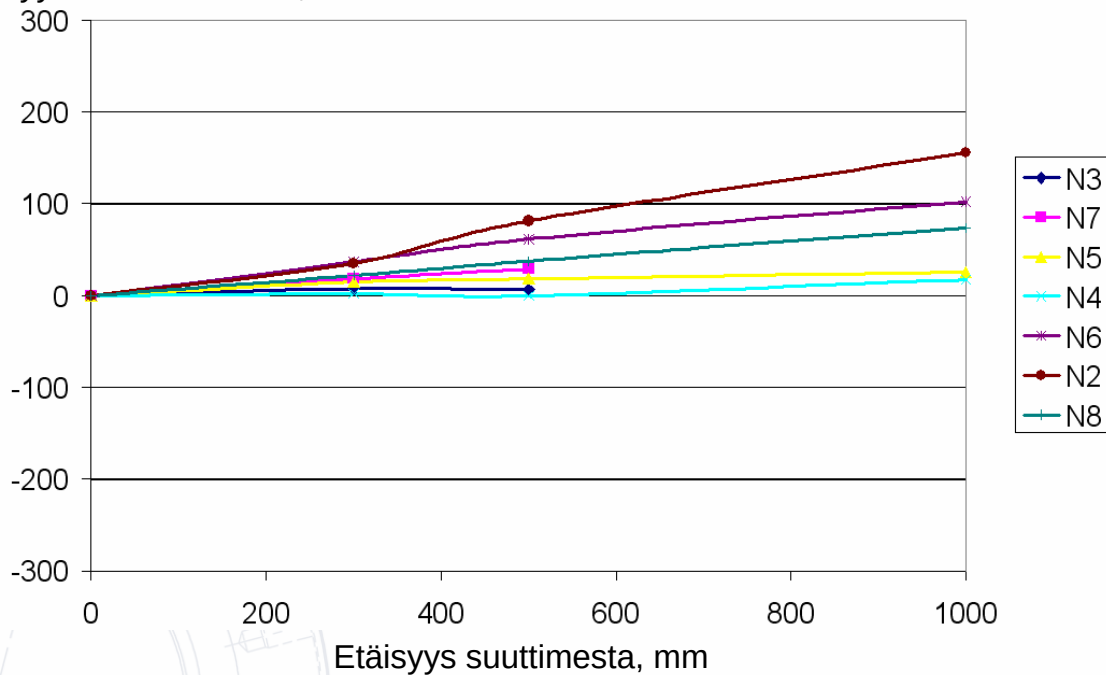
© 2006 Aker Kvaerner

Slide 8

part of the Aker group

# Pisaran lähtökulma, Tehdas A

Etäisyys lusikan tasosta, mm



9-Oct-06

© 2006 Aker Kvaerner

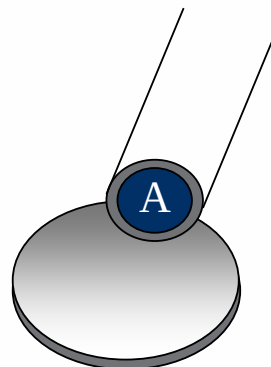
Slide 9

AKER KVAERNER

part of the Aker group

## Dimensioton nopeus, määritelmä

$$u^* = \frac{\text{Mitattu nopeus suihkun keskilinjalla}}{\text{Laskettu kiehumattoman nesteen nopeus poikkipinnalla A}}$$



9-Oct-06

© 2006 Aker Kvaerner

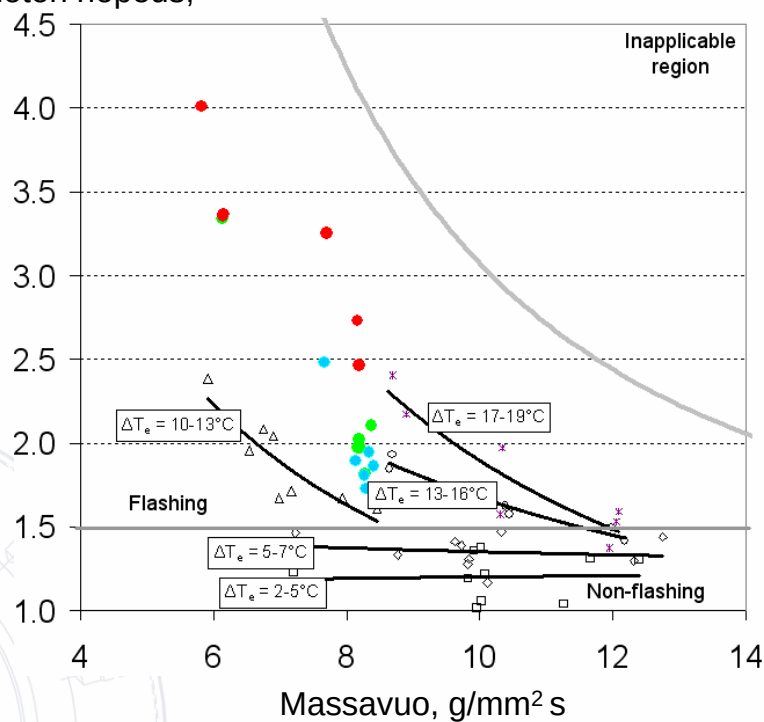
Slide 10

AKER KVAERNER

part of the Aker group

# Dimensioton nopeus, mittaustulokset

Dimensioton nopeus, -



AKER KVAERNER

9-Oct-06

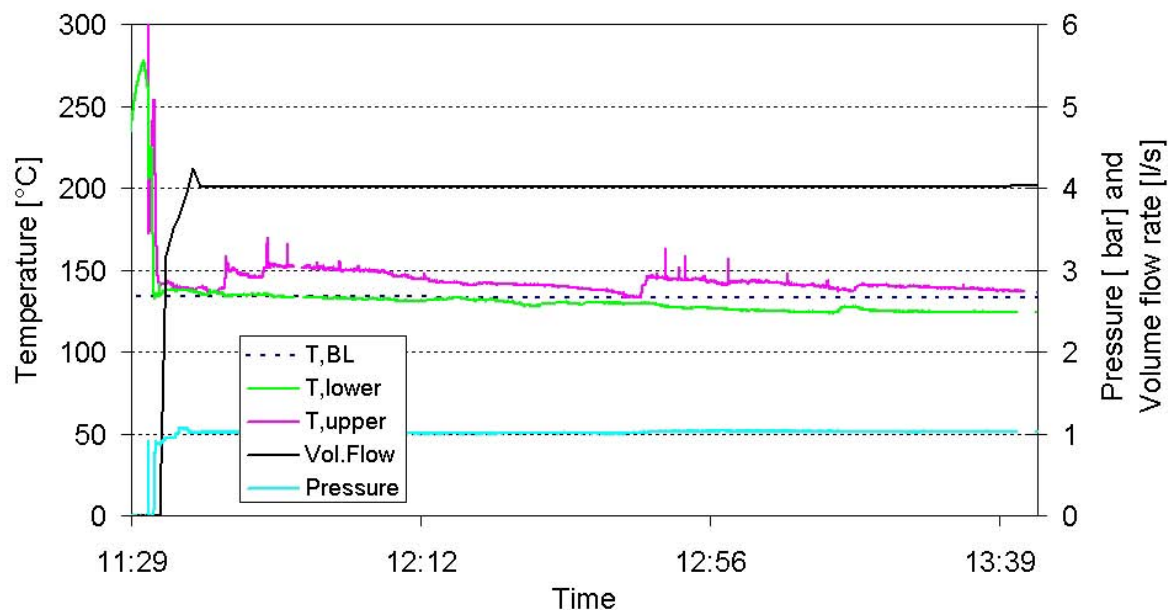
Slide 11

part of the Aker group

© 2006 Aker Kvaerner

## Tehdas A: suutinputki pysyy melko viileänä

Nozzle 7  
8.9.05 Measurements 5-8



AKER KVAERNER

9-Oct-06

Slide 12

part of the Aker group

© 2006 Aker Kvaerner



# Likaantumistaipumusta vaikea mitata



9-Oct-06

© 2006 Aker Kvaerner

Slide 13

**AKER KVAERNER**

part of the Aker group

## Yhteenveto

- saimme mustaa valkoiselle lipeäsuuttimien käytöksestä:
  - pari suutintyyppiä todettiin hyviksi monessakin asiassa, samoin pari suutintyyppiä todettiin huonoiksi
  - suutinmitoituksessa "arvattavaa" jää nyt vähemmän
- CFD-mallinnuksen lähtötietoja korjattiin mittausten perusteella oikeaan suuntaan
- saimme yleissivistävää tietoa ruiskutusprosessista
- kiitämme yhteistyöstä:
  - Tehdas A
  - Tehdas B
  - TKK / Energiatekniikan ja ympäristönsuojelun laboratorio

9-Oct-06

© 2006 Aker Kvaerner

Slide 14

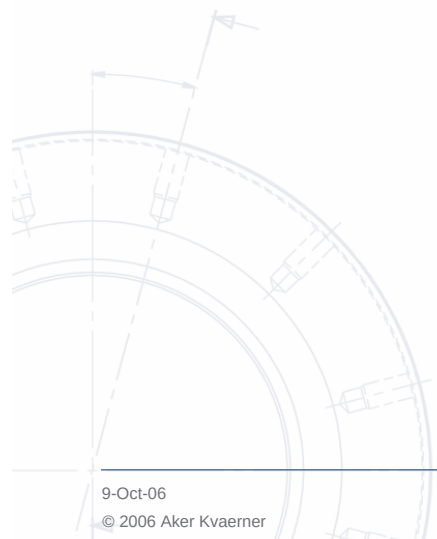
**AKER KVAERNER**

part of the Aker group



# Copyright

Copyright of all published material including photographs, drawings and images in this document remains vested in Aker Kvaerner and third party contributors as appropriate. Accordingly, neither the whole nor any part of this document shall be reproduced in any form nor used in any manner without express prior permission and applicable acknowledgements. No trademark, copyright or other notice shall be altered or removed from any reproduction.



**AKER KVÆRNER**

part of the Aker group

9-Oct-06

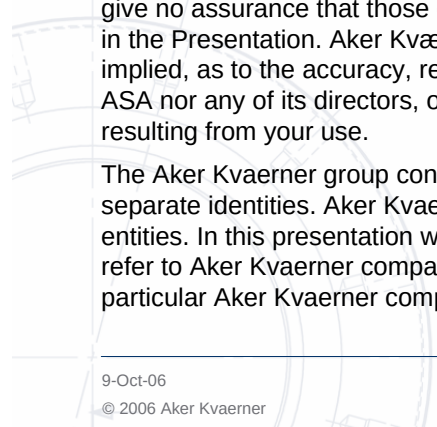
© 2006 Aker Kvaerner

Slide 15

# Disclaimer

This Presentation includes and is based, inter alia, on forward-looking information and statements that are subject to risks and uncertainties that could cause actual results to differ. These statements and this Presentation are based on current expectations, estimates and projections about global economic conditions, the economic conditions of the regions and industries that are major markets for Aker Kvaerner ASA and Aker Kvaerner ASA's (including subsidiaries and affiliates) lines of business. These expectations, estimates and projections are generally identifiable by statements containing words such as "expects", "believes", "estimates" or similar expressions. Important factors that could cause actual results to differ materially from those expectations include, among others, economic and market conditions in the geographic areas and industries that are or will be major markets for Aker Kvaerner's businesses, oil prices, market acceptance of new products and services, changes in governmental regulations, interest rates, fluctuations in currency exchange rates and such other factors as may be discussed from time to time in the Presentation. Although Aker Kvaerner ASA believes that its expectations and the Presentation are based upon reasonable assumptions, it can give no assurance that those expectations will be achieved or that the actual results will be as set out in the Presentation. Aker Kvaerner ASA is making no representation or warranty, expressed or implied, as to the accuracy, reliability or completeness of the Presentation, and neither Aker Kvaerner ASA nor any of its directors, officers or employees will have any liability to you or any other persons resulting from your use.

The Aker Kvaerner group consists of many legally independent entities, constituting their own separate identities. Aker Kvaerner is used as the common brand or trade mark for most of these entities. In this presentation we may sometimes use "Aker Kvaerner", "Group", "we" or "us" when we refer to Aker Kvaerner companies in general or where no useful purpose is served by identifying any particular Aker Kvaerner company.



**AKER KVÆRNER**

part of the Aker group

9-Oct-06

© 2006 Aker Kvaerner

Slide 16

## **TYÖVAATETUTKIMUKSEN TULOKSIA**

***Susanna Mäki, Työterveyslaitos***



## **Työvaatetutkimuksen tuloksia. Susanna Mäki, Työterveyslaitos Työympäristön kehittäminen, Suojautuminen ja tuoteturvallisuus.**

Soodakattilatyöntekijöiden suojautuminen kuuman sulan roiskeilta tutkimus käynnistyi yhteistyössä Työterveyslaitoksen Suojautuminen ja tuoteturvallisuus tiimin, Suomen Soodakattilayhdistys ry:n ja seitsemän eri sellutehtaan soodakattilan kanssa, vuonna 2005. Tutkimus on Työsuojelurahaston rahoittama hanke nro 104375 ja loppuraportti hankkeesta valmistuu vuonna 2006. Tutkimusryhmän vastuullisena vetäjänä on toiminut tiimipäällikkö tekn.tohtori Helena Mäkinen ja toteutuksesta on vastannut apulaistutkija Susanna Mäki, laboratorio-tekniikko Hanna Koskinen, tutkija Sirkku Isopahkala, laboratoriotekniikko Pasi Polvi, tietojärjestelmäpäällikkö Kalevi Nieminen, (tutkija Sanna Karkkula) Työterveyslaitokselta.

Yhteistyötahoina ovat olleet Suomen Soodakattilayhdistys ry:n lipeätyöryhmän lisäksi seuraavat sellutehtaiden soodakattilat ja yritykset:

- Oy Metsä-Botnia Ab, Kemi, Kaskinen, Rauma
- Stora Enso Oyj, Oulu, Veitsiluoto
- UPM-Kymmene Oyj, Kuusankoski, Pietarsaari
- Filtercon Oy, Rauma

### **Tavoite**

Tavoitteena oli selvittää soodakattilatyöntekijöiden tarvitsemat suojaimet, työn asettamat vaatimukset suojaimille, markkinoilla olevien suojainten ja suojavaatemateriaalien todellinen suojauskyky kuuma kemikaalisulaa vastaan, käyttäjien toiveet käytettävyydelle. Kehittää testausmenetelmää soodalle ja etsiä testausten perusteella parhaiten suojaava materiaali, sekä suojavaatteen mallin kehittäminen vastaamaan työntekijöiden tarpeita. Selvityksen perusteella määritellään soodakattilatyöntekijöille sopivimmat suojainmallit.

### **Tausta**

Sellutehtaiden voimalaitosten soodakattilalla kuuma kemikaalisula on aiheuttanut työntekijöille tapaturmia ja vaaratilanteita, sekä normaalien työvuorojen aikana että kunnossapitotöissä. Palovammoja ja vaaratilanteita ovat aiheuttaneet kuuma kemikaalisula (noin 840 °C) etenkin sularännien tukoksia avattaessa, kunnossapitotöissä sekä erilaisissa prosessin häiriötilanteissa. Sattuneissa tapaturmatapauksissa käytössä ollut työ- tai suojavaatetus ei ole suojannut työntekijää tarpeeksi sulan roiskeilta. Onnettomuustilanteissa esimerkiksi käytössä ollut palosuojatusta puuvillasta tai polyesterista valmistettu vaate ei ole antanut tarvittavaa suojausta.

Esimerkiksi Sosiaali- ja terveysministeriön tapaturmarekisterin mukaan vuonna 2001 sattui 2 vakavaa tapaturmaa, joissa tukoksen avauksessa työntekijän päälle roiskui kuuma kemikaalisulaa, aiheuttaen eriasteisia palovammoja työntekijöille.

*"Sellutehtaan soodakattilalaitoksella prosessinhoitajalle sattui tapaturma, kun kuuma mustalipeää roiskui prosessinhoitajan päälle. **Roiskeet aiheuttivat palovammoja käsivarteen, kaulaan ja kasvoihin. Vakavimmat vammat tulivat käsivarteen.** Vahingoittuneella oli käytössään kypärä ja siihen kiinnitetty kasv suoja, visiiri, mikä aivan ilmeisesti on lieventänyt seurausvaikutusten vakavuutta. Arvioitu työkyvyttömyyden kesto on muutama kuukausi". Lähde: SOSIAALI- JA TERVEYSMINISTERIÖ TAPATURMASELOSTUS-REKISTERI*

**Olisiko tapaturma voitu estää, jos käytössä olisi ollut paremmin suojaavat henkilönsuojaimet?**

Eri selluteollisuuden tehtaissa henkilönsuojainten käyttö ja taso on hyvin kirjavaa. Lisäksi henkilönsuojainten todellista kykyä suojata kuumalta kemikaalisulalta ei ole tutkittu. Tarkoituksenmukaista ja suojaavaa vaatetusta ja muuta henkilön suojausta käyttämällä vähennetään työntekijän riskiä saada palovammoja kuumasta kemikaalisulasta.

**Työturvallisuuslaki ja suojaimet**

Työntekijöiden, joilla on tulen tai kuumuuden aiheuttamia vaaroja työympäristössä, tulee käyttää suojavaatteita ja suojaimia, jotka täyttävät eurooppalaisen suojaindirektiivin perusvaatimukset VNp 1406:93. Työturvallisuuslaki velvoittaa työnantajaa mm. huolehtimaan työntekijöiden turvallisuudesta, poistamaan vaara- ja haittatekijät tai jos tämä ei ole mahdollista, korvaamaan ne vähemmän vaarallisilla tai vähemmän haitallisilla. Laki velvoittaa selvittämään työstä, työtilasta ja työolosuhteista aiheutuvat haitta- ja vaaratekijät. Huomioon on otettava mm. esiintyneet tapaturmat, ammattitaudit ja työperäiset sairaudet sekä vaaratilanteet sekä työn kuormitustekijät. Työturvallisuuslaki velvoittaa myös työntekijää noudattamaan työnantajan antamia määräyksiä ja ohjeita. Yleiset vaatimukset täyttävät suojaimet tunnistaa CE-merkinnästä. CE-merkitty suojain täyttää eurooppalaisen suojaindirektiivin perusvaatimukset (Suomessa VNp 1406:93). Kuitenkaan CE-merkintä ei tarkoita, että suojain välttämättä suojaa sularoiskeilta, vaan työnantajan tulee tarkistaa suojaus suojainmyyjältä.

Vaatimusstandardia EN 531:1994 (kuumansuojavaatetus) käytetään tulkitsemaan direktiivin yleisiä vaatimuksia kuumassa teollisuustyöympäristössä. Standardin EN 531 mukainen vaatetus suojaa työntekijää lyhytaikaiselta liekkikosketukselta, ja ainakin yhden tyyppistä muuta kuumuusrasitusta vastaan (liekkikuumaus, lämpösäteily tai sularautaa tai -alumiini). Mutta vaatimusstandardissa ei huomioida suojautumista kuumalta kemikaalisulalta.

**Menetelmät**

Tutkimuksessa selvitettiin työntekijöiden tarvitsemat suojavaatteet ja suojaimet, työolot, työn asettamat vaatimukset suojaimille, saatavilla olevien suojavaatemateriaalien ja suojainten suojauskyky sekä käyttäjien toiveet käytettävyydelle. Testausten perusteella etsittiin parhaiten suojaavat suojavaatemateriaalit ja kehitettiin suojavaatteen mallia vastaamaan työntekijöiden tarpeita. Tutkimus koostui seuraavista alueista:

- kyselyistä soodakattilatyöntekijöille sekä esimiehille/työsuojeluhenkilölle (käytössä olevat suojaimet, vaatimukset, toiveet)
- suojainselvityksestä (käytössä olevien suojainten kartoittaminen eri tehtaissa)
- suojavaatemateriaaliselvityksestä
- materiaalien testauksesta (testimenetelmän kehittäminen)
- suojavaatemallin suunnittelusta (suojaavatemallin kehittäminen haastattelujen ja kyselyjen perusteella vastaamaan työntekijöiden ja käytön tarpeita)
- koekäyttö



## Työterveyslaitos

### Työpaikkakäynnit ja haastattelut 2005- Kyselyt ja työolot

Kyselyn avulla kartoitettiin soodakattila työntekijöiden suojainten nykytilanne ja kokemukset suojaimista eri tehtailla. Lisäksi selvitettiin käyttäjien toiveita ja ehdotuksia suojaimien parantamiseksi. Työntekijöitä ja esimiehiä haastateltiin työpaikoilla ja suoritettiin lämpöolomittauksia soodakattilalla voimalaitoksissa. Tehtaiden suojavaatteiden vastuuhenkilöiden kanssa kartoitettiin myös nykyisin käytettäviä suojautumisratkaisuja ja niiden huoltoa.

Työntekijöitä vastasi kyselyyn 61, vuonna 2005. Työntekijöitä haastateltiin henkilökohtaisesti 36 (Oy Metsä-Botnia Ab, Kemi, Kaskinen, Rauma. Stora Enso Oyj, Oulu, Veitsiluoto. UPM-Kymmene Oyj, Kuusankoski, Pietarsaari). Soodakattilayhdistyksen kautta lähetettyihin kyselylomakkeisiin saatiin postitse vastauksia 25 (Oy Metsä-Botnia Ab, Kemi, Joutseno, Äänekoski. Stora Enso Oyj, Kotka, Veitsiluoto. UPM-Kymmene Oyj, Tervasaari).

Työolomittauksissa mitattiin pienimuotoisena mittauksena ilman lämpötila (°C) ja kosteus (RH %) työpisteissä mm. ränneillä ja lipeäsuuttimilla. Keskimääräinen lämpötila oli kattila-alueilla 25,3 °C, vaihteluvälin ollessa 14 °...35 °C:tta. Ilman suhteellinen kosteus oli keskimäärin 26,8 % (10,5...47 %). Esim. yksittäisessä mittauksessa työntekijän tekemän kierroksen aikana ympäristön lämpötila vaihteli 16°... 31,8 °C välillä.

### Käytössä oleva vaatetus ja suojaimet

Soodakattilaprosessin työntekijöiden käyttämät henkilönsuojaimet ja suojavaatetus vaihtelevat eri yrityksissä. Vaatimuksia suojaimille ja vaatteille asettavat kuuma työympäristö ja tarve suojaukseen kemikaalisularoiskeilta, mutta samalla suojainten on oltava riittävän käyttömukavia. Yrityksissä on päädytty erilaisiin ratkaisuihin työntekijöiden suojaamisessa. Yleisin on palosuojatusta kankaasta valmistettu haalari, joka ei kuitenkaan anna riittävää suojaa kemikaalisularoiskeita vastaan. Myös normaaleja palosuojaamattomia työvaatteita on käytössä. Muita suojaimia ovat kasvojensuojaimet ja suojakäsineet. Osassa yrityksistä työntekijöille on annettu työpisteisiin lisäsuojaimia, kuten aluminoituja essuja, käytettäväksi vaarallisen työvaiheen aikana, joka ei myöskään anna suojaa kuumalta kemikaalilta.

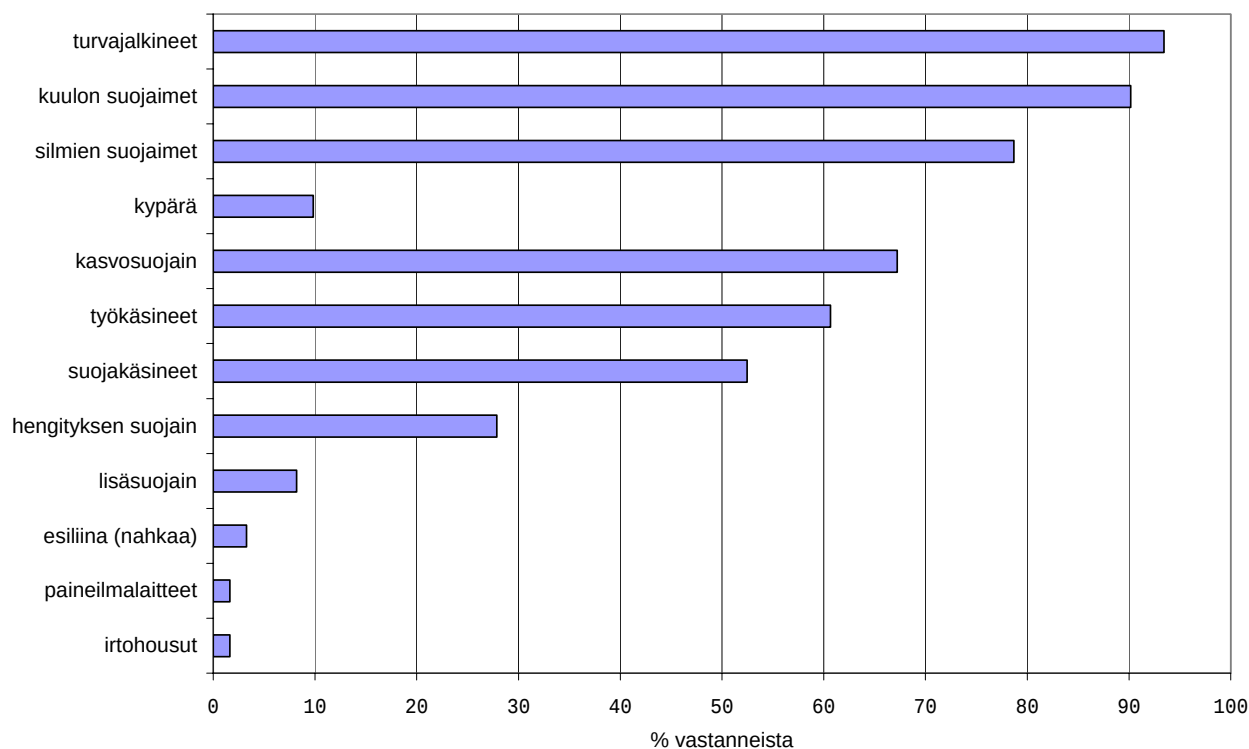
Lähes kaikki vastanneet käyttivät turvajalkineita, vaikkakin sandaalimallisista jalkineista kumisaappaisiin. Kuulosuojaimia ilmoitti käyttävän noin 90 % vastanneista, silmiensuojaimia alle 80 %, kasvojensuojaimia alle 70 %. Suojainten käytön ongelmaksi osoittautui suojainten yhteensopimattomuus.

Kuvissa 1-3 on esitetty työntekijöiden eri suojainten käyttö, tapaturmissa kuuman kemikaalin roiskeille altistuneet vartalon alueet ja eri vartalon alueiden suojaustarve.

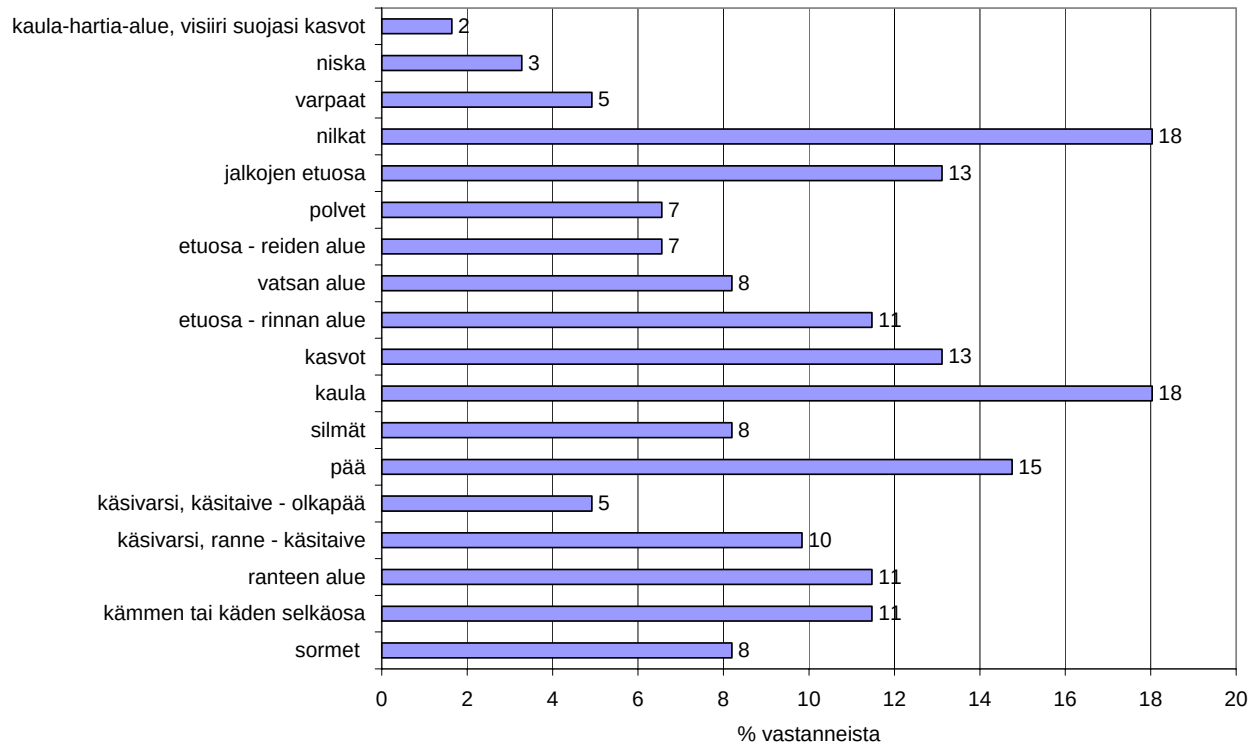


## Työterveyslaitos

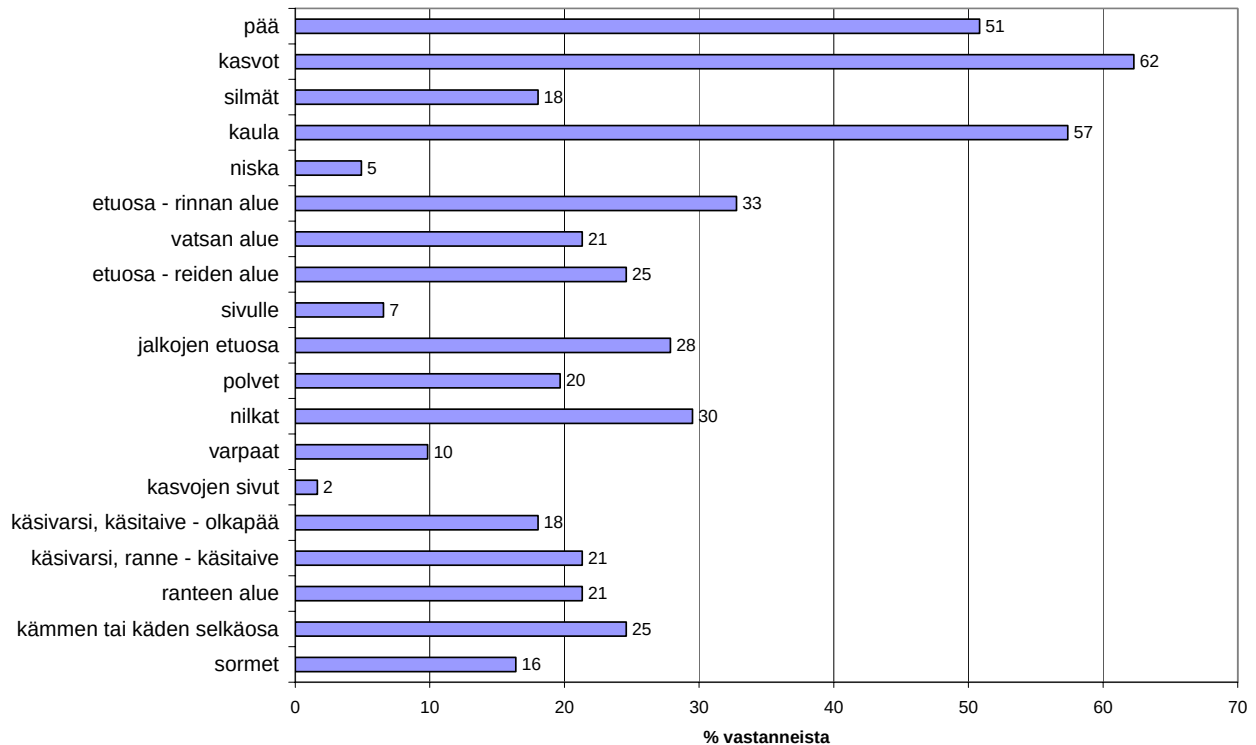
Kuva 1. Työntekijöiden suojainten käyttö



Kuva 2. Tapaturmissa kuuman kemikaalin roiskeille altistuneet vartalon alueet



Kuva 3. Eri vartalon alueiden suojaustarve



### Materiaalien testaus

Työterveyslaitoksella testattiin 26 erilaista markkinoilla olevaa materiaalikombinaatiota. Testeissä oli mukana erilaisia vaatetuskäyttöön soveltuvia materiaaleja, mutta myös silikonipäällystettyjä materiaaleja. Materiaalitestit tehtiin Työterveyslaitoksella kehitetyllä testimenetelmällä, joka on muunneltu sulametallin keston testausstandardista (EN 373). Kuumen kemikaalisulan vaikutuksen testaamiseksi ei ole olemassa eurooppalaista standardoitua testausmenetelmää. Soodasulan roiskumista demonstroititiin kaatamalla kuumaa sulaa n. 50 g suppilon läpi. Suppilosta kemikaalisula tippui pisaroina näytteelle, joka oli telineessä 75 asteen kulmassa. Kuumen kemikaalisulan lämpötila oli 850°C kaatovaiheessa. Lämpötila-anturien avulla mitattiin lämpötila myös materiaalinäytteen alta, simuloiden ihoon kohdistuvaa lämpötilaa. Tutkimuksen materiaalitestien perusteella parhaimman suojauksen kuumaa sulaa vastaan saatiin kolmikerrosmateriaaliratkaisulla. Tehtailla käytössä olevat palosuojatut vaatetusmateriaalit eivät ole antaneet tarpeeksi suojaa kuumalta sulan roiskeilta.

### Suojavaatemallin suunnittelu

Tutkimuksessa on suunniteltu työntekijöiden toiveiden mukainen kolmikerrossuojavaatetus. Vaatimukset vaatemallille ja sen yksityiskohdille olivat: suojaus kuumen kemikaalisulan roiskeilta, kaulan alueen suojaus, nilkan alueen suojaus, vaatetuksen soveltuvuus sekä valvomotyöhön että kierrokselle, yhteensopivuus muiden suojainten kanssa.



## Työterveyslaitos

### 3-kerrosvaatetus

Vaatetus suunniteltiin kolmikerrosratkaisuksi ja materiaalit valittiin materiaalitestien tulosten perusteella parhaiten suojaavista materiaaleista. Malli koostuu alusvaatetuksesta, välivaatetuksesta ja lisäsuojaimesta. Lisäsuojainta käytettäisiin työtehtävissä jossa tarvitaan eniten suojausta kuumilta roiskeilta mm. sularänneillä. Lisäsuojain laitettaisiin päälle kierrokselle mentäessä ja valvomossa pidettäisiin kevyempää vaatetusta. Kolmikerrosratkaisu antaa huomattavasti paremman suojan kuumia roiskeita vastaan kuin nyt käytössä oleva työ/suojavaate. Perusvaatetuksen käyttöaikaa voidaan lisätä, jos pahimmalta altistumiselta suojautumiseen käytetään lisäsuojaa. Niiden suunnitellussa pyrittiin ratkaisemaan kriittisten alueiden suojaus kuten kaulan, käsivarsien, etuosan sekä sivun alueen suojaus.

Parannusehdotukset nykyiseen malliin:

- kaulus: korkeampi kaulus/käännettävä kaulus, ylös asti suljettava kauluksen malli
- radiopuhelin tasku: taskun mallin kiinnityksen edelleen kehittäminen, puhelimen pysyvyys taskussa myös eri työasennoissa
- lahkeen suut: vahvistettu lahkeen alue

### Koekäyttö

Protomallin 3-kerrosvaatetuksen valmisti Lindström Oy, protomallit valmistuivat kesän alussa 2006. Lindström Oy tekee protomalleille koepesut ja testaa koepukujen materiaalien soveltuvuuden pesuprosessiin. Vaatteet ovat koekäytössä Kaskisten, Oulun ja Kuusankosken tehtailla. Vaatekokonaisuuteen kuuluvat 3-kerrosvaatetus sekä lisäsuojaimet kasvojen alueen suojaukseen. Lisäksi visiiriä ja maskia on kehitetty yhdessä Euromaskin ja Scott Safetyn kanssa. Euromaskin kehittäminen visiirikokonaisuus saatiin koekäyttöön kesäksi 2006.

### Yhteenveto

Suojainten valinta on aina kompromissi käyttämukavuuden, suojauksen ja hinnan osalta. Suojainten kuitenkin pitäisi suojata työntekijää työn vaaroilta ja haitoilta, jos niitä ei voida teknisin keinoin muuttaa. Tarvittava suojaustaso tulee määrittää kullakin tehtaalla riskinkartoituksen perusteella. Maksimisuojaus saadaan käyttämällä kolmikerrosvaatetusta, varsinkin sularännillä ja häiriö- tai poikkeustilanteissa. Paras suojaus saatiin 3-kerrosmateriaalilla, jonka sileäpintainen silikonipinnoite hylki parhaiten kuumaa vahvaa emäksistä sulasoodaa. Teknisissä kankaissa käytetyn silikonikuidun kuumakesto yleisesti on noin 1000 astetta, ja ainakin tässä tutkimuksessa tehtyjen sulakaatotestien mukaan se kesti parhaiten kuumasularoiskeita. Suojavaatetuksen materiaali oli sileäsidoksista Teflon-käsiteltyä sekoitemateriaalia, sekä alusvaatetuksena käytettiin paloturvalliseksi käsitelty modakryyli/puuvillakuidusta valmistettua neulosta. Materiaalit kehittyvät koko ajan ja tarvittavien vaatetus materiaalien sulan kesto on helposti tarkistettavissa tutkimuksessa kehitetyllä vakio-olosuhteissa tehtävällä testausmenetelmällä.





Suojainten kannalta ongelmana on ettei ainakaan tämän tutkimuksen puitteissa markkinoilta löydetty valmista tuotetta vaan tuotekehitystä tarvittaisiin edelleen mm. kasvojensuojain, kuulosuojain, kypärä ja hengityksensuojaimen kehittämiseksi vastaamaan soodakattilatyön tarpeita. Sillä paras suojaus soodakattilalla saataisiin käyttämällä huppumaista päänalueen yhdistelmäsuojainta. Suodattimella ja puhallinlaitteella varustettu yhdistelmäsuojain yhdistettynä kaulan alueen suojaukseen sopisi kuumaan ja kuormittavaan työhön, mutta sellaisen käyttöönotto vaatisi perusteellisen selvityksen ja työntekijöiden opastuksen.

Suojainten valinnan kriteereitä:

- kypärän/kuulonsuojainten/visiirin yhteensopivuus ja koko pään ja kaulan alueen suojaavuus
  - silmiensuojainten ja visiirin valinta
  - suojaus alapuolelta ja sivuilta tulevilta roiskeilta
  - kuumansuojajalkineiden käyttö, nilkkaa suojaavien kuumansuojajalkineiden valinta
  - kuumansuojakäsineiden käyttö tarvittaessa
  - hengityksensuojainten tarpeen selvitys
  - materiaalin valinta, suojaus kuuman ja vahvan emäksisen kemikaalisulan roiskeilta.
- Esim. visiiri riittävän paksua polykarbonaattia (ei asetaattia) ja myös suojainten eri osien materiaalin kestävyys varmistaminen.

Suojainten ja suojavaatuksen käyttöönotto sekä huolto:

- tiedon välittäminen suoraan työntekijälle
- suojainten kunto tulisi tarkistaa säännöllisin väliajoin

Tutkimuksen loppuraportti valmistuu vuonna 2006. Tutkimuksen tulokset esitellään kotimaisissa ja kansainvälisissä seminaareissa ja kirjoitetaan artikkeleita työturvallisuusalan, tekstiilialan ja paperialan julkaisuihin. Tutkimuksen avulla on saatu tietoa suojaavimmista suojavaatemateriaaleista ja suojaamista ja tutkimuksen tuloksia voidaan käyttää hyödyksi suojavaatteiden ja suojainten valinnassa.



# Työvaatetutkimuksen tuloksia

Työympäristön kehittäminen,  
Suojautuminen ja tuoteturvallisuus  
Mäki Susanna

## Yhteistyökumppanit

- Suomen soodakattilayhdistys ry
  - Soodakattilayhdistyksen lipeätyöryhmä
- Sellutehtaiden soodakattilat
  - Oy Metsä-Botnia Ab, Kemi, Kaskinen, Rauma
  - Stora Enso Oyj, Oulu, Veitsiluoto
  - UPM-Kymmene Oyj, Kuusankoski, Pietarsaari
- Filtercon Oy, Rauma
- Työsuojelurahaston hanke nro 104375, v. 2005-2006

# Työterveyslaitoksen tutkimusryhmä

Mäkinen Helena, tekn.tohtori, tiimipäällikkö

Mäki Susanna, apulaistutkija

Koskinen Hanna, laboratorioteknikko

Isopahkala Sirkku, tutkija

Karkkula Sanna, tutkija

Polvi Pasi, laborioteknikko

Nieminen Kalevi, tietojärjestelmäpäällikkö

## Tavoite

Selvittää:

- soodakattilatyöntekijöiden tarvitsemat suojaimet
- työn asettamat vaatimukset suojaimille
- markkinoilla olevien suojainten ja suojavaatemateriaalien suojauskyky kuumaa kemikaalisulaa vastaan
- käyttäjien toiveet käytettävyydelle

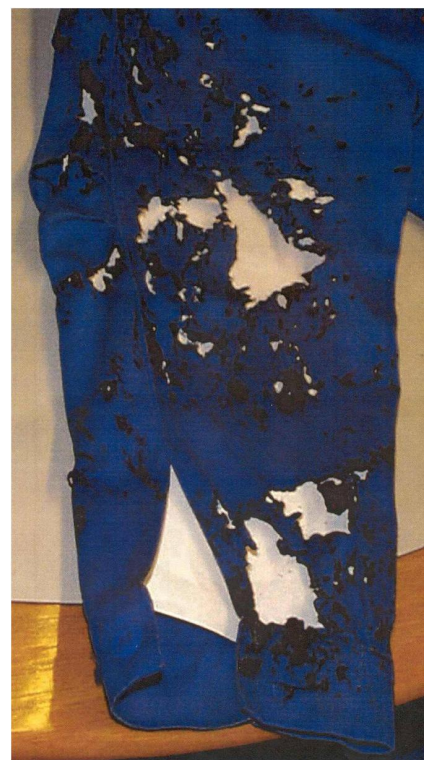
# Tavoite

- kehittää kangasmateriaalien testausmenetelmä
  - kuuma soodaroiske-testimenetelmä
- etsiä testausten perusteella parhaiten suojaava materiaali
- kehittää suojavaatteen mallia vastaamaan työntekijöiden ja työolojen tarpeita

## Tutkimuksen taustaa

Kuuma kemikaalisula on aiheuttanut työntekijöille tapaturmia ja vaaratilanteita

- esim. vaatteet ovat syttyneet, aiheuttaen vakavia palovammoja
- onnettomuustilanteissa käytössä ollut palosuojatusta puuvillasta tai puuvilla/polyesteri-sekoitteesta valmistettu vaate ei ole antanut tarvittavaa suojausta
  - sularännien avaus
  - kunnossapitotehtävät
  - prosessin häiriötilanteet



# Sattuneet tapaturmat

esim. vuonna 2001

- 2 vakavaa tapaturmaa
  - tukoksen avauksessa työntekijän päälle roiskui kuumaa kemikaalisulaa
  - työntekijöille aiheutui eriasteisia palovammoja
- 2 vakavaa ns. läheltä piti-tilannetta

LÄHDE: SOSIAALI- JA TERVEYSMINISTERIÖ, TAPATURMASELOSTUSREKISTERI

## Esimerkki sattuneesta tapaturmasta

"Sellutehtaan soodakattilalaitoksella prosessinhoitajalle sattui tapaturma, kun kuumaa mustalipeää roiskui prosessinhoitajan päälle. Roiskeet aiheuttivat palovammoja käsivarteen, kaulaan ja kasvoihin. Vakavimmat vammat tulivat käsivarteen.

Vahingoittuneella oli käytössään kypärä ja siihen kiinnitetty kasvosuoja, visiiri, mikä aivan ilmeisesti on lieventänyt seurausvaikutusten vakavuutta. Arvioitu työkyvyttömyyden kesto on muutama kuukausi."

Lähde: SOSIAALI- JA TERVEYSMINISTERIÖ TAPATURMASELOSTUS-REKISTERI, v.2005

Olisiko tapaturma voitu estää tai lieventää, jos käytössä olisi ollut paremmin suojaavat henkilönsuojaimet?

## Työturvallisuuslaki

- Työturvallisuuslaki velvoittaa työnantajaa mm.
  - huolehtimaan työntekijöiden turvallisuudesta
  - poistamaan vaara- ja haittatekijät
  - tai jos tämä ei ole mahdollista, korvaamaan ne vähemmän vaarallisilla tai vähemmän haitallisilla
    - huomioon on otettava mm. esiintyneet tapaturmat, ammattitaudit ja työperäiset sairaudet sekä vaaratilanteet sekä työn kuormitustekijät
- Työturvallisuuslaki velvoittaa myös työntekijää noudatamaan työnantajan antamia määräyksiä ja ohjeita

# Työturvallisuuslaki

- Työntekijöiden, joilla on tulen tai kuumuuden aiheuttamia vaaroja työympäristössä, tulee käyttää suojavaatteita ja suojaimia, jotka täyttävät eurooppalaisen suojaindirektiivin perusvaatimukset (VNp 1406:93) ja ovat CE-merkittyjä

## CE-merkintä

- Yleiset vaatimukset täyttävät suojaimet tunnistaa CE merkinnästä
- CE merkitty suojain täyttää eurooppalaisen suojaindirektiivin perusvaatimukset
  - CE-merkintä ei kuitenkaan tarkoita, että suojain välttämättä suojaa sularoiskeilta, vaan työnantajan tulee tarkistaa suojaus suojainmyyjältä



# Suojavaatetus kuumatyössä, standardi EN 531

- vaatimusstandardia EN 531:1994 käytetään tulkitsemaan direktiivin yleisiä vaatimuksia kuumassa teollisuustyöympäristössä
- vaatetus suojaa työntekijää:
  - lyhytaikaiselta liekkikosketukselta + ainakin yhden tyyppistä muuta kuumuusrasitusta vastaan (liekkikuumuus, lämpösäteily tai sularauta tai -alumiini)
- **standardissa ei huomioida suojautumista kuumilta kemikaalisulalta !**

EN 531



A B1 C1 D1 E1

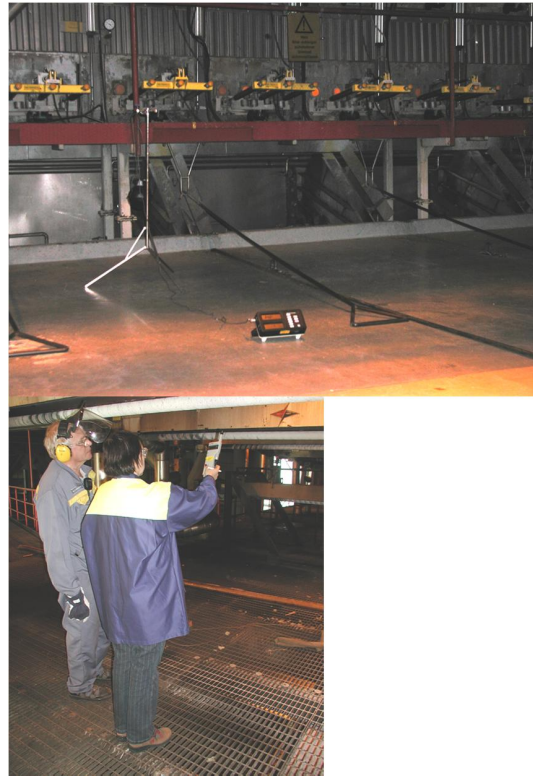
## Tutkimuksen menetelmät

- työolojen kartoitus
  - kierrokset soodakattilalla
  - mittaukset: lämpötila ja kosteus työpisteissä
- kyselyt soodakattilatyöntekijöille
  - henkilökohtaiset haastattelut
  - käytössä olevat suojaimet, vaatimukset, toiveet
- materiaali- ja suojainselvitys
- materiaalitestit
- suojavaatemallin kehittäminen, vaatetuksen suunnittelu
- koekäyttö



# Työpaikkakäynnit ja lämpöolomittaukset

- lämpötila (°C)
- kosteus (rh %)
- työpisteissä:
  - sularännit
  - lipeäsuuttimet
  - ilmasuuttimet



Mäki Susanna, Työterveyslaitos, Soodakattilapäivä 2006

15

## Työolomittaukset

- lämpötila kattila-alueilla: ka 25,3 °C  
vaihteluväli: 14 ...35 °C
- ilman suhteellinen kosteus: ka 26,8 %  
vaihteluväli: 10,5...47 %
- *esim. kierroksen aikana ympäristön lämpötila* 16°... 31,8 °C

Mäki Susanna, Työterveyslaitos, Soodakattilapäivä 2006

16

# Keskimääräiset lämpötilat ja kosteus eri työskentelypaikoilla

| <i>mittauspaikka</i>   | <i>lämpötila, ka °C<br/>(min - max)</i> | <i>kosteus, ka %<br/>(min - max)</i> |
|------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------|
| valvomo,<br>taukotilat | 22 (19 – 23)                            | 27 (16 – 47)                         |
| sularännit             | 27 (15 – 34)                            | 25 (20 – 33)                         |
| lipeäsuuttimet         | 30 (24 – 35)                            | 23 (18 – 29)                         |
| ruiskut                | 28 (24 – 32)                            | 27 (20 – 34)                         |
| ilma-aukot             | 25 (22 – 29)                            | 12 (11 – 14)                         |
| muu kattila-alue       | 24 (15 – 32)                            | 23 (13 – 46)                         |

Mäki Susanna, Työterveyslaitos, Soodakattilapäivä 2006

17



Työterveyslaitos

## Työpaikkakäynnit ja haastattelut

2005

# Työntekijöiden haastattelut ja kyselyt

Yhteensä 61 työntekijää, vuonna 2005

- henkilökohtaiset haastattelut (36)
  - Oy Metsä-Botnia Ab, Kemi, Kaskinen, Rauma
  - Stora Enso Oyj, Oulu, Veitsiluoto
  - UPM-Kymmene Oyj, Kuusankoski, Pietarsaari
- kyselylomakkeisiin vastanneita (25)
  - Oy Metsä-Botnia Ab, Kemi, Joutseno, Äänekoski
  - Stora Enso Oyj, Kotka, Veitsiluoto
  - UPM-Kymmene Oyj, Tervasaari

## Työpaikkakäynnit ja haastattelut

Haastattelut ja kyselyt:

- sattuneet tapaturmat ja vaaratilanteet sekä "läheltä piti" - tilanteet
- käytössä olevat suojaimet
- työntekijöiden käyttökokemukset suojainten käytöstä
- toiveet työ- ja suojavaatteille sekä suojaimille

# Esimiesten kyselyt ja haastattelut

Yhteensä 12

- UPM-Kymmene Oyj 25 %
- Stora Enso Oyj 42 %
- Oy Metsä-Botnia Ab 33 %
- Kuusankoski, Pietarsaari, Kemi, Kaskisten tehdas, Kaukopää, Joutseno, Tervasaari, Kotka, Äänekoski, Kemijärven Sellu Oy

## Esimiesten / työsuojaavaltuutettujen haastattelut ja kyselyt

- työntekijöille sattuneet tapaturmat
- tapaturmien vakavuus (keskimääräinen sairaspoissaolo aika)
- loukkaantuneet vartalonosat
- käytössä oleva suojavaatetus
- suojainten käyttö
- suojainten malli, merkintä ja valmistaja
- ”läheltä piti” tapauksien kirjaus
- kommentit suojavaatetuksesta

# Suojavaate- ja suojainkartoitus

- työ- ja suojavaatteet
  - työvaatteet, kuumansuojavaatteet, lisäsuojaimet
- työ- ja suojakäsineet
- kasvojen- ja silmiensuojaimet
  - visiirit, suojalasit
- kuulonsuojaimet
  - tulppa- tai kupusuojaimet
- turvajalkineet
  - eri mallit: sandaaleista palosaappaisiin
- kypärät



Mäki Susanna, Työterveyslaitos, Soodakattilapäivä 2006

23

## Työympäristön hättatekijät



- sulasooda, musta- ja viherlipeä roiskeet
  - korkeat lämpötilat
    - kontaktikuumuus
    - ympäristön lämpötila
- epäergonomiset työasennot
  - pölyt
  - melu



Mäki Susanna, Työterveyslaitos, Soodakattilapäivä 2006

24

## Tapaturmissa loukkaantuneet vartalonosat (esimies-kysely)

| <i>vartalonosat</i>        | <i>määrä</i> | <i>%</i>   |
|----------------------------|--------------|------------|
| alaraaja lonkasta nilkkaan | 9            | 25         |
| varpaat ja jalkaterä       | 5            | 14         |
| käsivarsi                  | 5            | 14         |
| käsi, sormet               | 4            | 11         |
| silmät                     | 4            | 11         |
| kaula                      | 3            | 8          |
| etuosa                     | 3            | 8          |
| pää                        | 2            | 6          |
| kasvot                     | 1            | 3          |
| <b>yhteensä</b>            | <b>36</b>    | <b>100</b> |

*lipeäsuuttimen vaihdossa mustalipeää roiskunut työntekijän päälle, rännillä sulaa lentänyt vaatetuksen päälle, useimmiten nilkoille ja jalkojen alueelle.*

Mäki Susanna, Työterveyslaitos, Soodakattilapäivä 2006

25

## Soodakattilalla sattuneet tapaturmat

- rännien tukoksia avatessa 31 %
- kunnossapitotöissä 5 %
- lipeäruiskulla 2 %
- muut tehtävät 21 %

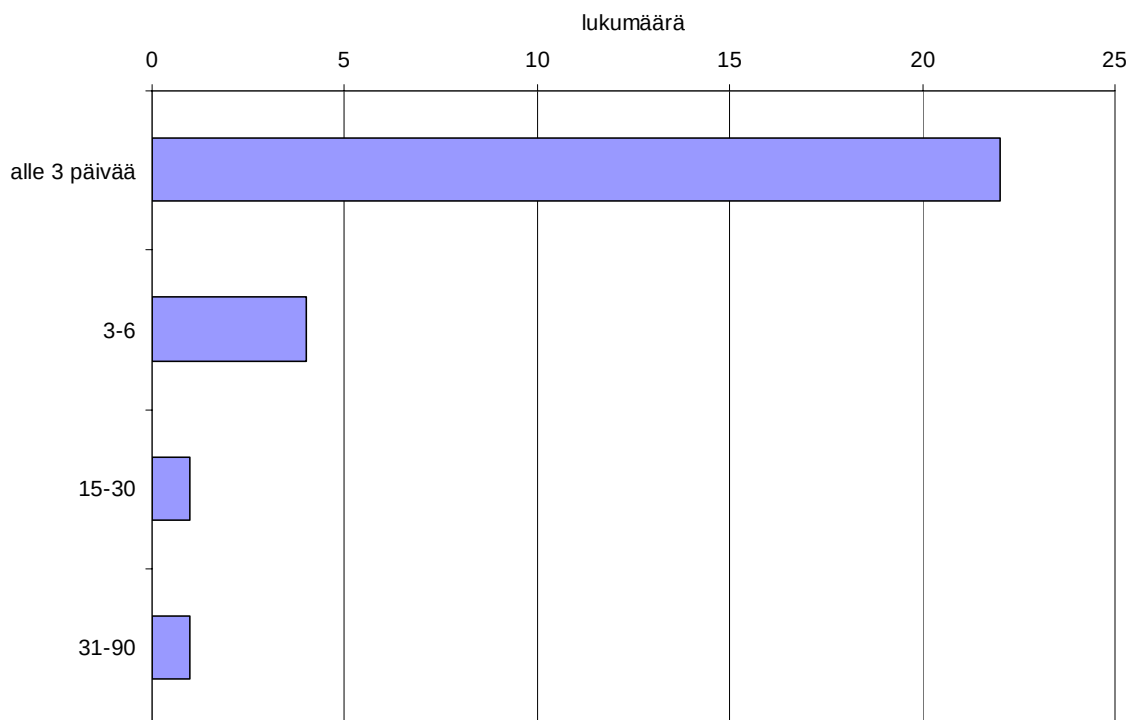
Mäki Susanna, Työterveyslaitos, Soodakattilapäivä 2006

26

# Palovammat

- vakava palovamma 10 %
- lievä palovamma 28 %
- ei palovammoja 10 %
  - ei lääkärihoitoa (palovammat ranteissa)
  - 2 vk sairaspöissaolo (niska paloi, vesirakkulat niskassa)
  - 3 vk sairaspöissaolo
  - 2-3 kk sairaspöissaolo

## sairaspöissaoloaika





# Käytössä oleva vaatetus (N61)

- 67 % takki ja housut
  - 8 % takki ja avohaalari
- 44 % kokohaalari
  - 10 % puuvillaa
  - 31 % palosuojattu
  - 3 % muu



Mäki Susanna, Työterveyslaitos, Soodakattilapäivä 2006

29

## Lisäsuojia

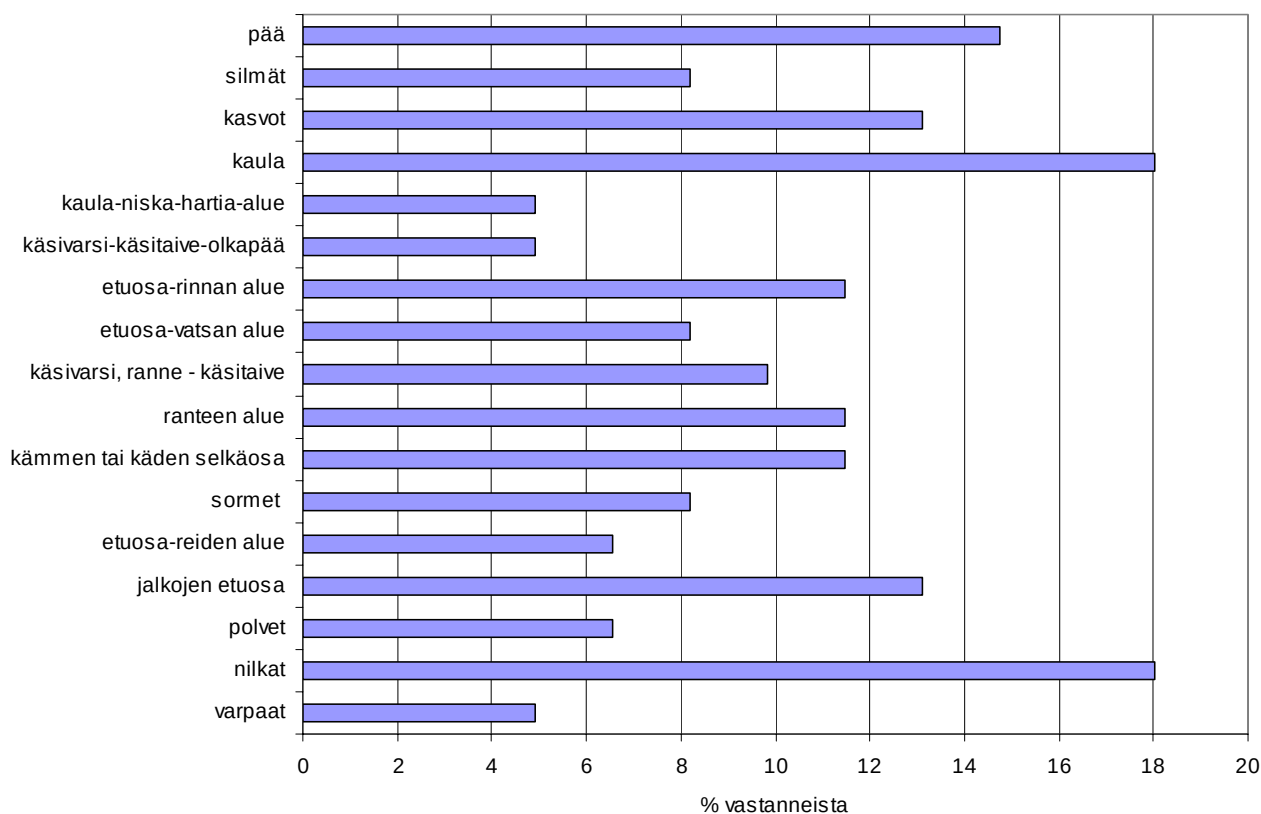


Mäki Susanna, Työterveyslaitos, Soodakattilapäivä 2006

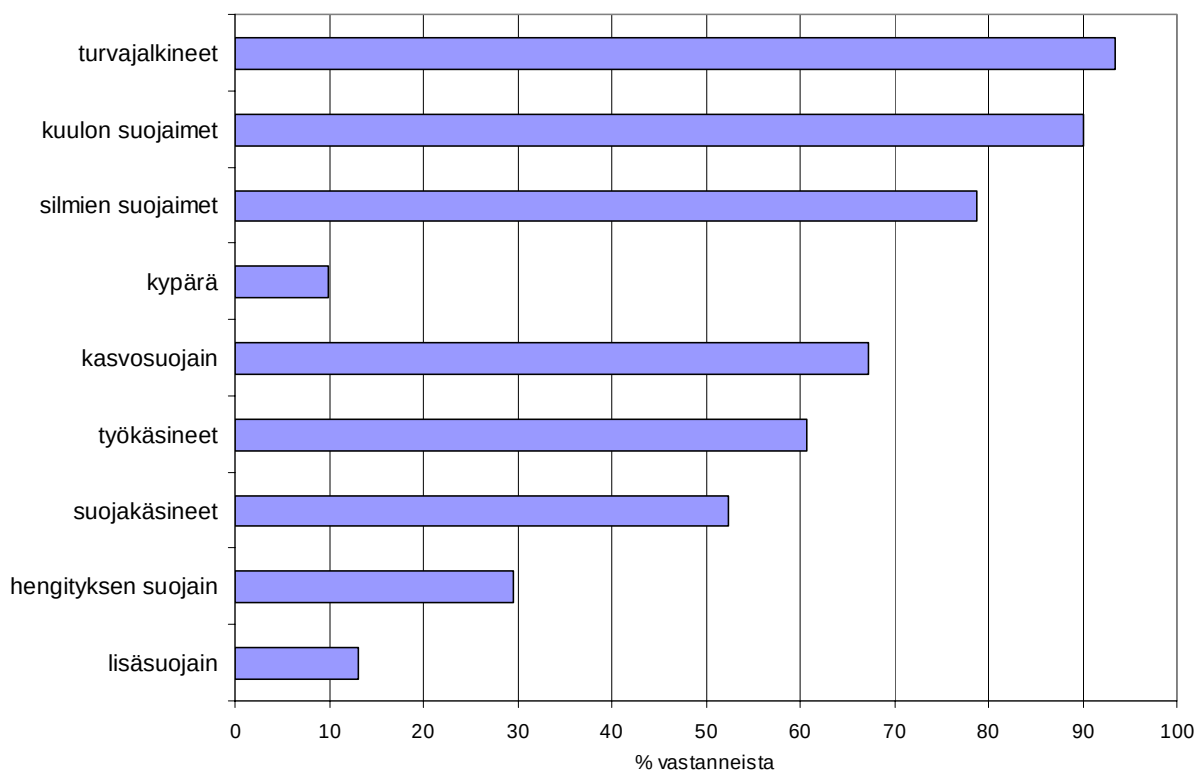
30



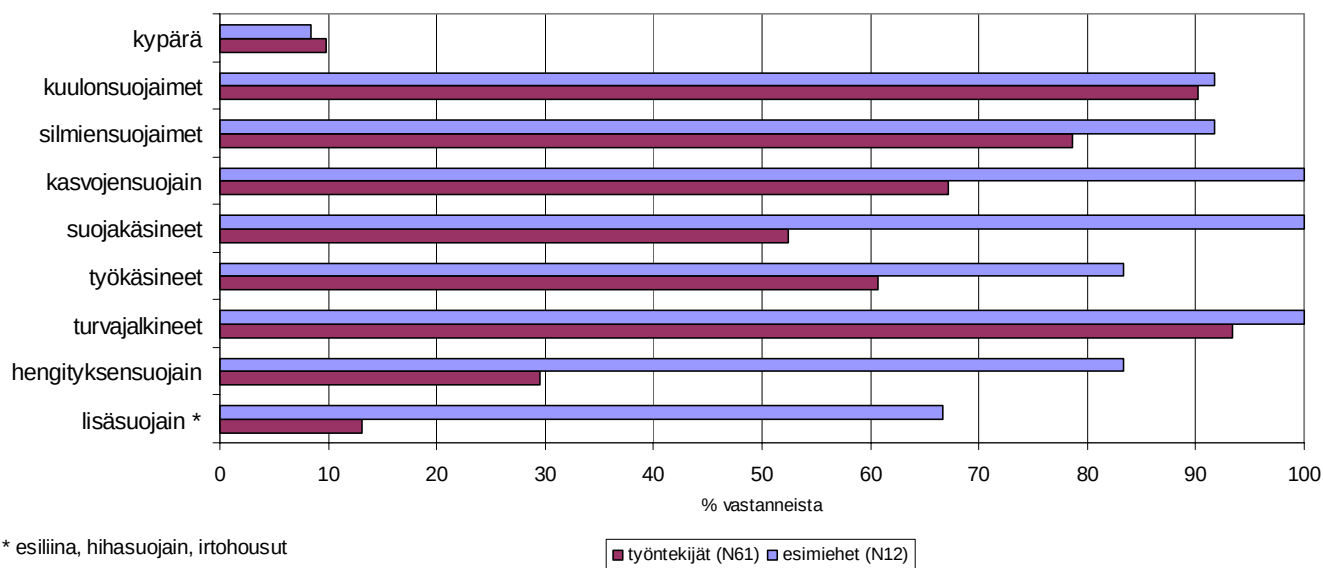
## Roiskeille altistuneet vartalon alueet (N61)



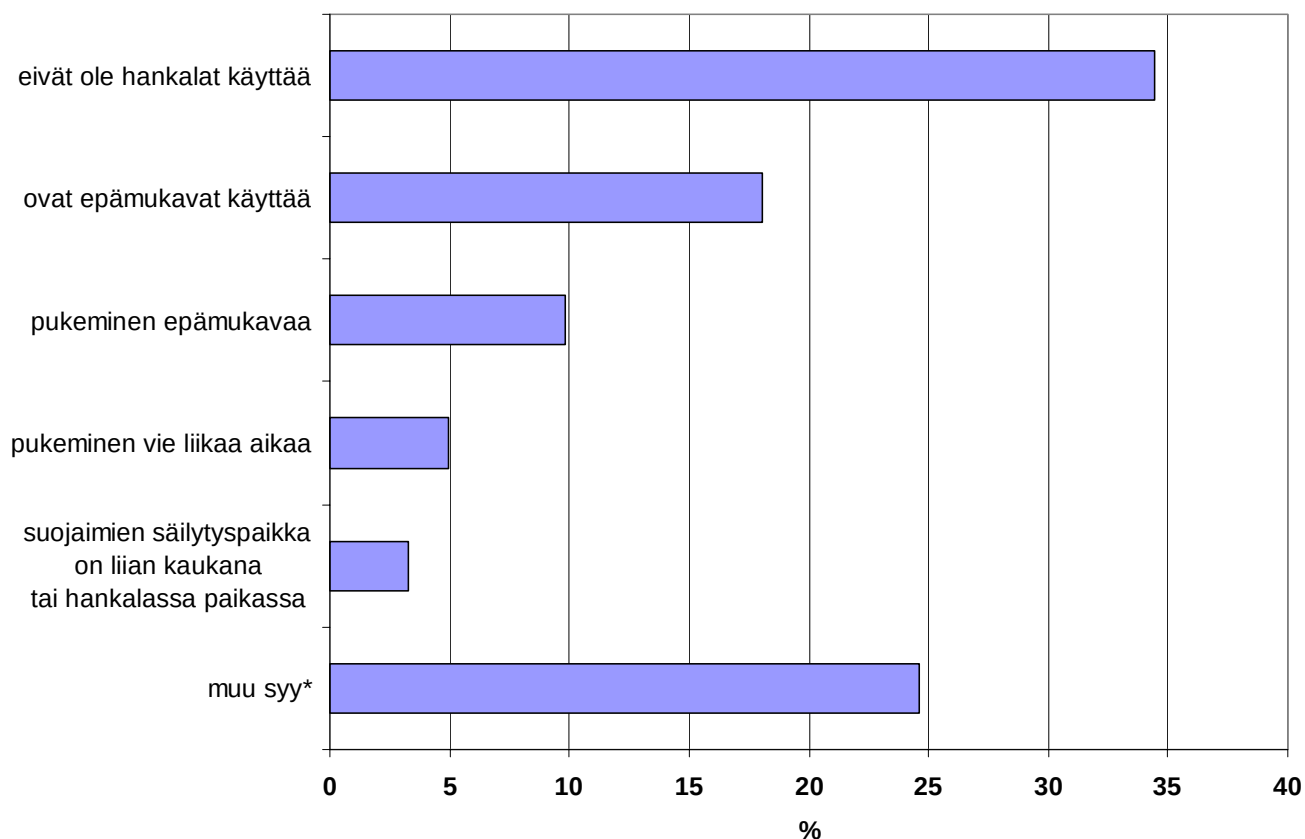
## Työntekijöiden suojainten käyttö (N61)



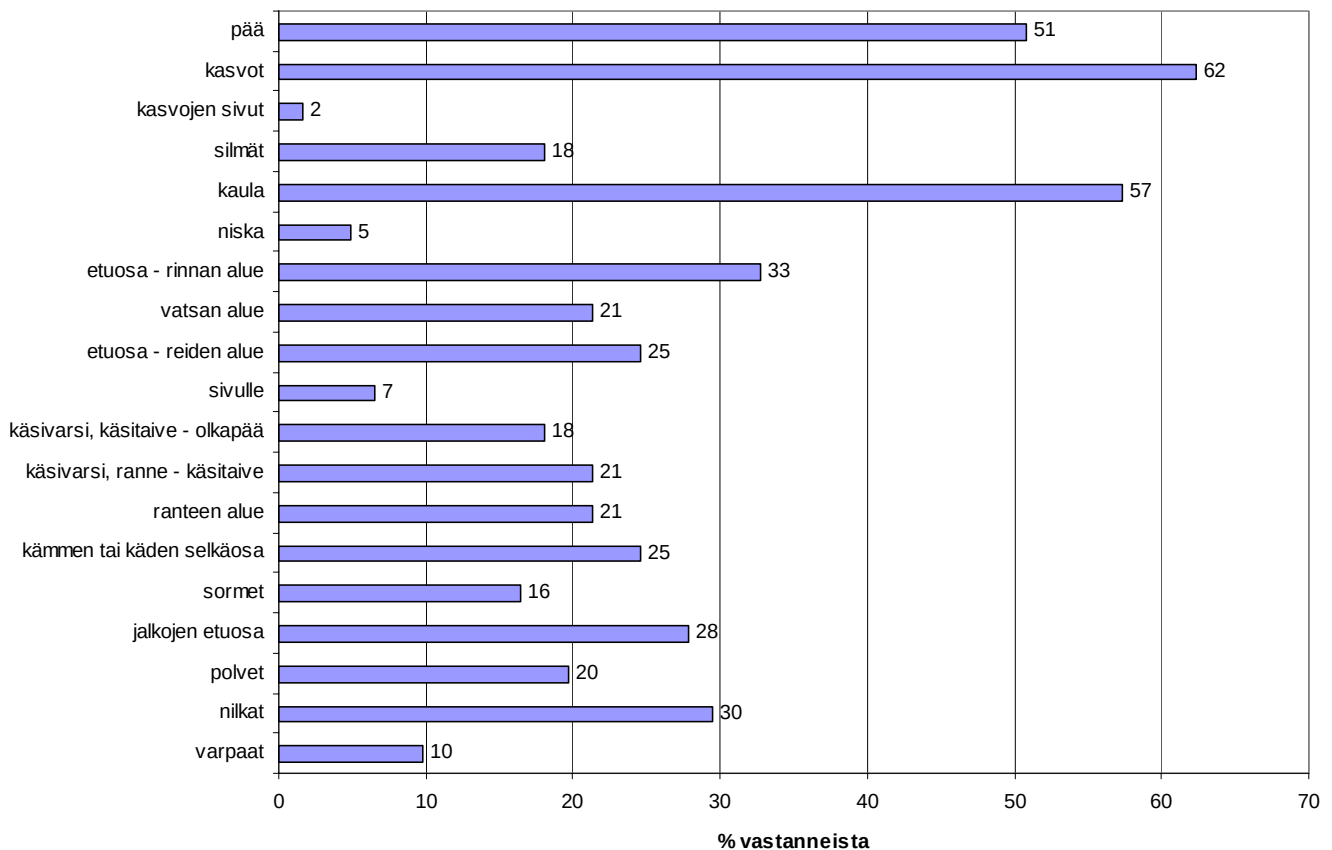
# Suojainten käyttö



## Kokemukset lisäsuojainten käytöstä



# Suojaustarve (N61)



## Tarvittava suojavaatetustyyppi

- lisäsuojain 21 %
- nykyinen vaate (lisätty suojamateriaalia roiskeita vastaan) 18 %
- kokohaalari 16 %
- takki ja housut 11 %
- alusvaatetus:
  - paloturvallinen t-paita

- suojainten yhteensopivuus
  - suojaimet eivät ole yhteensopivia keskenään (20 % vastanneista)
  - kasvosuojaimen kanssa ei voi pitää kuulosuojaimia (11 %)
    - vain tulpat sopivat, mutta eivät suojaa tarpeeksi melulta
    - radiopuhelin ei kuulu tarpeeksi hyvin
  - eivät suojaa tarpeeksi (11 %)

# Tausta - esiselvitys vuonna 2003

## Suojausaste arvioitiin tekoihon avulla

- palosuojatut suojavaatemateriaalit
  - mikään testatuista materiaaleista ei antanut parempaa suojaa kuumia kemikaaliroiskeita vastaan
    - kuuma sooda poltti kankaat ja tekoiho sulii, 3-asteen palovammat
- monikerrosmateriaalit
  - palomiesten monikerrosmateriaali
  - nahka
    - palovammat lievempiä (ihon punoitus)



Mäki Susanna, Työterveyslaitos, Soodakattilapäivä 2006

39

# Materiaalikartoitus 2005

- soveltuvat materiaalinäytteet (26)
  - suojavaatemateriaaleja
  - lisäsuojamateriaaleja; teknisiä materiaaleja
- materiaalimessut  
7-9.6.2006 Frankfurt

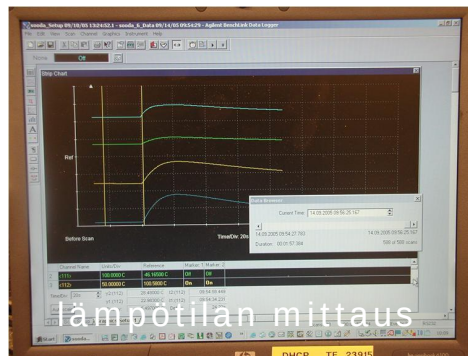


Mäki Susanna, Työterveyslaitos, Soodakattilapäivä 2006

40

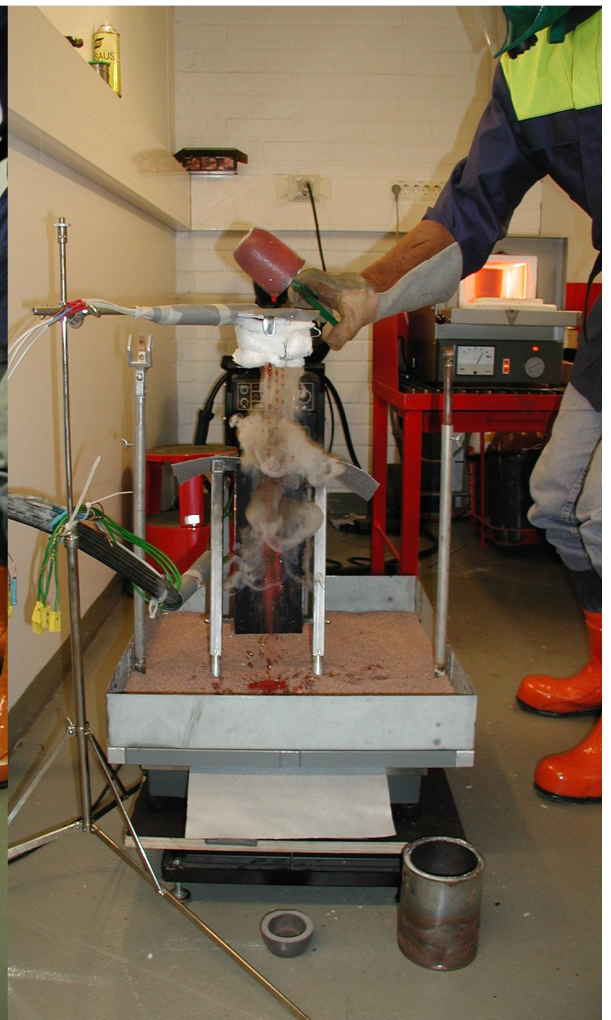


# TTL:n kuumasooda testimenetelmä



Mäki Susanna, Työterveyslaitos, Soodakattilapäivä 2006

41





# Kuumasooda-menetelmä

- kaatolämpötila 824 °C – 933 °C
  - ka 920 °C
- sulatettu sooda 50 g
  - natriumkarbonaatti n.70%
  - natriumsulfidi n.25 %
- näytteelle kaatunut määrä
  - 32 - 52 g, ka 44 g
- lämpötila kankaan alla
  - 48,9 - 96,3 °C



Mäki Susanna, Työterveyslaitos, Soodakattilapäivä 2006

43

## Materiaalitestit



Mäki Susanna, Työterveyslaitos, Soodakattilapäivä 2006

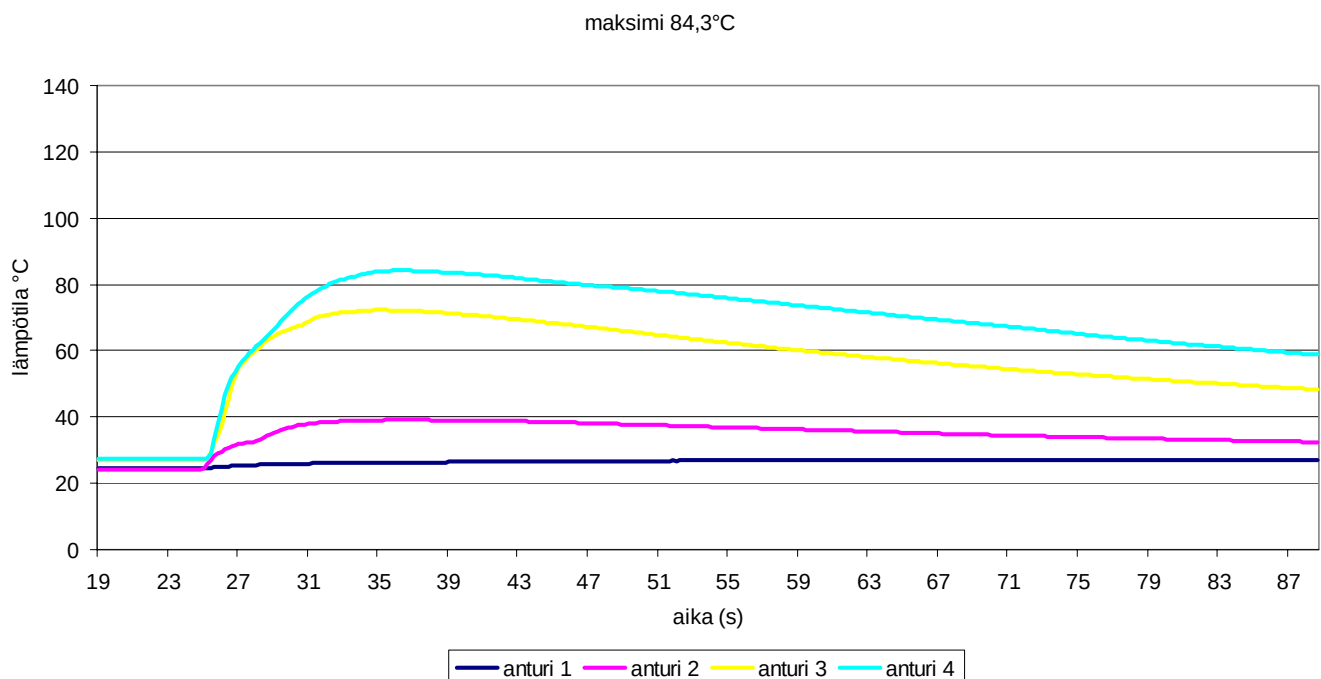
44

# Millaisella materiaalilla paras suoja?

Mäki Susanna, Työterveyslaitos, Soodakattilapäivä 2006

45

Referenssi materiaali + alusvaatetus,  
kaatolämpötila 917°C

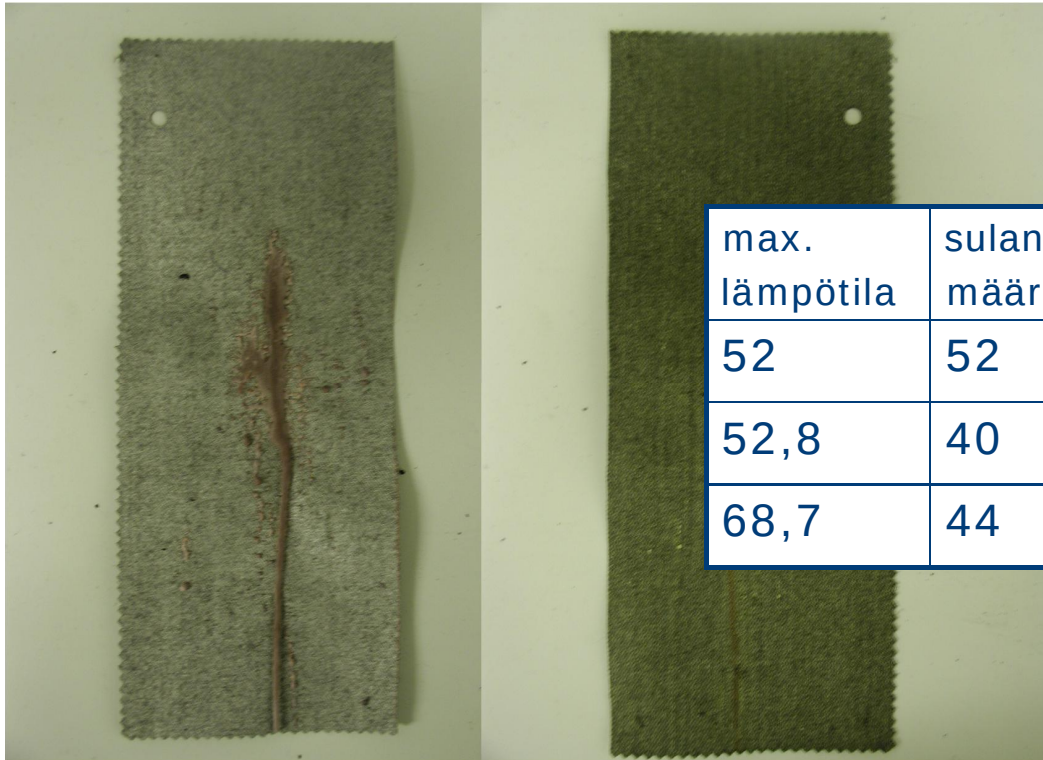


Mäki Susanna, Työterveyslaitos, Soodakattilapäivä 2006

46



30 % Kevlar, 70 % Panox  
+ aluminoitu silikoni pinnoite  
340 g / m<sup>2</sup>



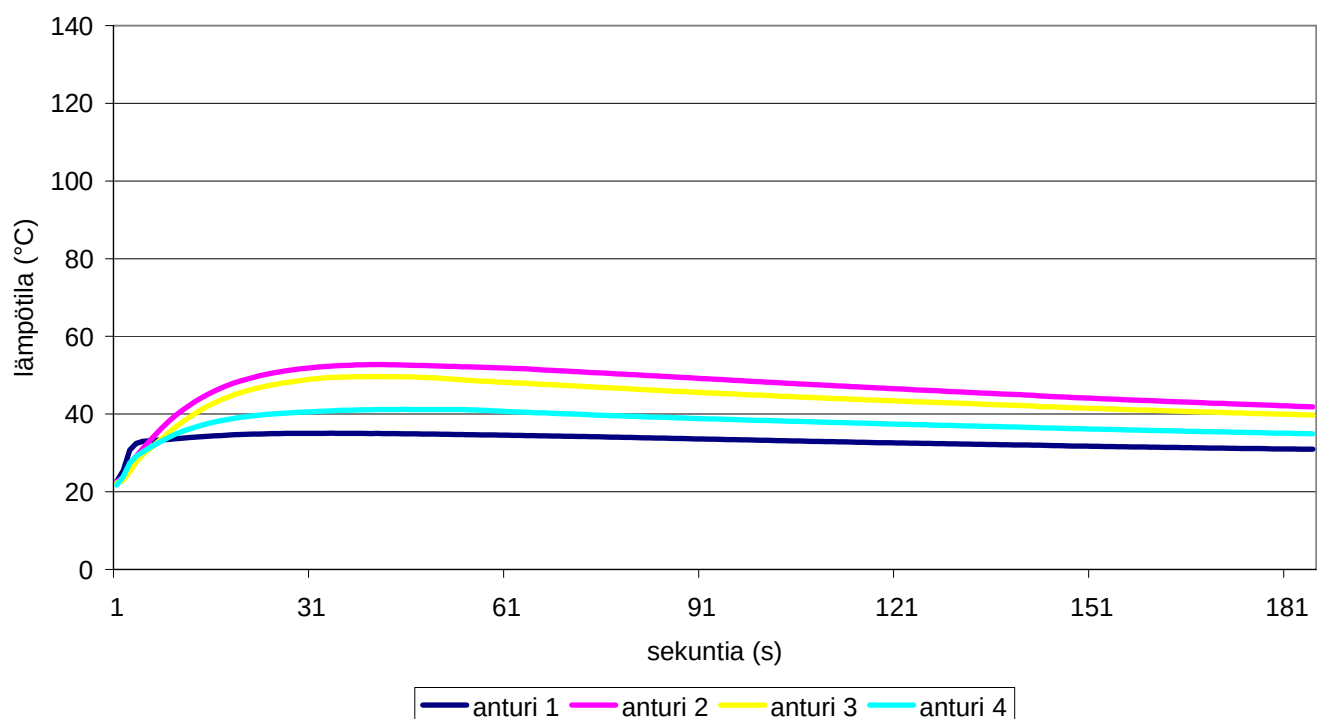
| max.<br>lämpötila | sulan<br>määrä | lämpötila |
|-------------------|----------------|-----------|
| 52                | 52             | 930       |
| 52,8              | 40             | 860       |
| 68,7              | 44             | 913       |

Mäki Susanna, Työterveyslaitos, Soodakattilapäivä 2006

47

## Silikonipinnoitettu kangas

Materiaali: 30% Kevlar, 70% Panox, maksimi 52,8°C (40g, 860°C)



50 % viskoosi, 30 % villa, 17 % PES, 3 % R-Stat  
55 % Protex, 45 % puuvilla



| max.<br>lämpötila | sulan<br>määrä | lämpötila |
|-------------------|----------------|-----------|
| 66,3              | 45             | 913       |
| 52,7              | 43             | 931       |
| 40,2              | 33             | 900       |

Mäki Susanna, Työterveyslaitos, Soodakattilapäivä 2006

49

## Materiaaliyhdistelmä

30 % Kevlar, 70 % Panox

50 % viskoosi, 30 % villa, 17 % PES, 3 % R-Stat

55 % Protex, 45 % puuvilla (neulos)



| max.<br>lämpötila | sulan<br>määrä | lämpötila |
|-------------------|----------------|-----------|
| 36,4 °C           | 47 g           | 925 °C    |

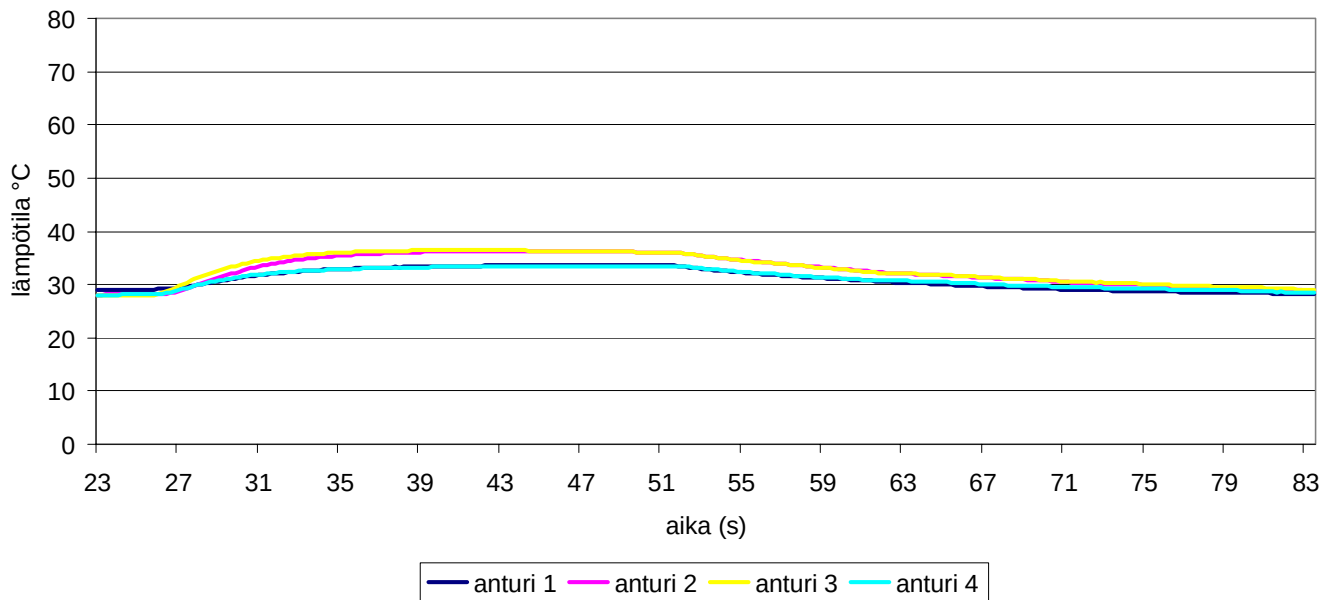
| max.<br>lämpötila | sulan<br>määrä | lämpötila |
|-------------------|----------------|-----------|
| 65,9 °C           | 47 g           | 932 °C    |

Mäki Susanna, Työterveyslaitos, Soodakattilapäivä 2006

50

# 3-kerrosmateriaali, kaatolämpötila 925°C

9+6+1 (3 kaato), maksimi 36,4°C



# Suojainkartoitus 2005

28 suojainta tai suojaimen osaa

- silmiensuojaimia 5
- kasvojensuojaimia 5
- visiiriä/visiirikehyksiä 9
- käsinemalleja/rannesuojia 6
- kypäriä 2



Mäki Susanna, Työterveyslaitos, Soodakattilapäivä 2006

53

## Testattuja silmiensuojaimia



Mäki Susanna, Työterveyslaitos, Soodakattilapäivä 2006

54



# Testattuja kasvojensuojaimia



Mäki Susanna, Työterveyslaitos, Soodakattilapäivä 2006

55

## Maski - visiiriyhdistelmä



Mäki Susanna, Työterveyslaitos, Soodakattilapäivä 2006

56

# Kasvojensuojain



Mäki Susanna, Työterveyslaitos, Soodakattilapäivä 2006

57

# Kypärä - kuulonsuojainyhdistelmä

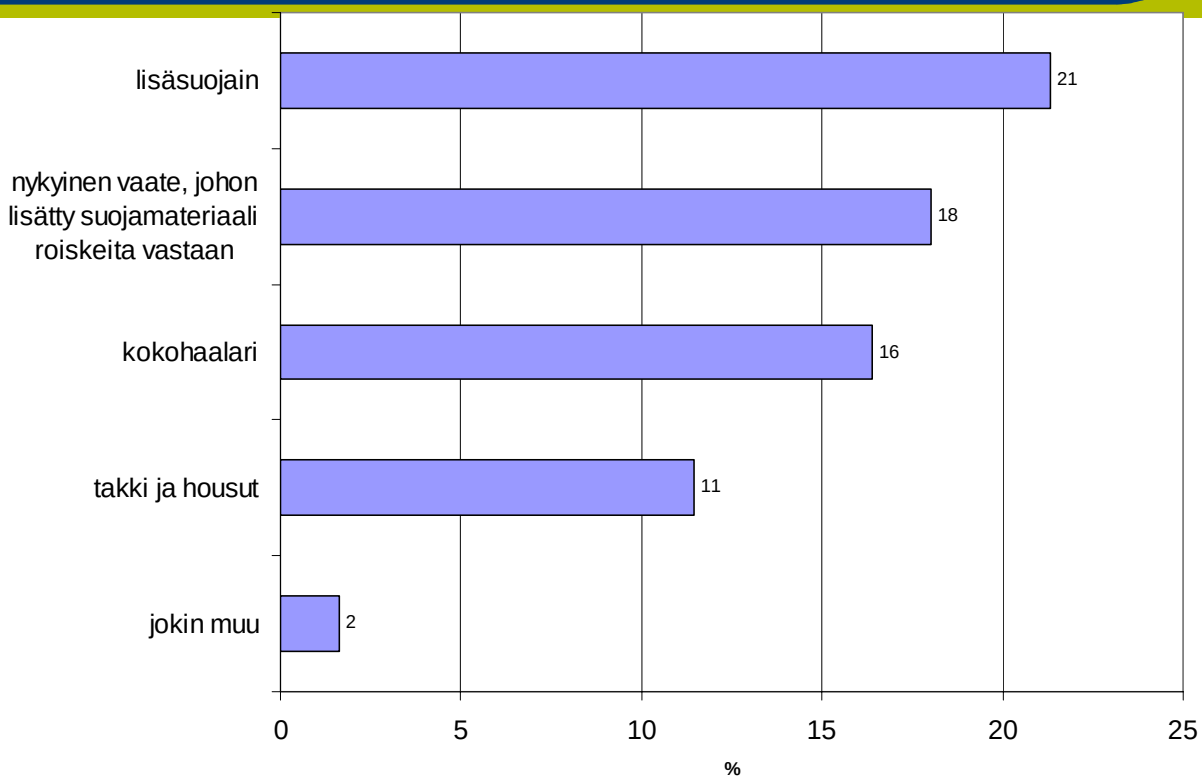


Mäki Susanna, Työterveyslaitos, Soodakattilapäivä 2006

58

# Suojavaatemallin suunnittelu

## Ideat vaatetuksen mallille (N61)



# Vaatimuksia

suojaus kuuman kemikaalisulan roiskeilta

- kaulan alueen suojaus
- nilkan alueen suojaus
- vaatetuksen soveltuvuus sekä valvomotyöhön että kierrokselle
- yhteensopivuus muiden suojainten kanssa

# Parannusehdotukset

- kaulus
  - korkeampi käännettävä kaulus
  - ylös asti suljettava kaulus
- radiopuhelin tasku
  - taskun kiinnityksen kehittäminen
  - puhelimen pysyvyys taskussa myös eri työasennoissa
- lahkeensuut
  - vahvistettu lahkeen alue



## vaihtoehto 1:

- alusvaatetus (trikoo)
- välikerros: housut/paitapusero (paitapusero: valvomo)
- lisäsuojain (silikonipinnoitettu Kevlar+Panox)

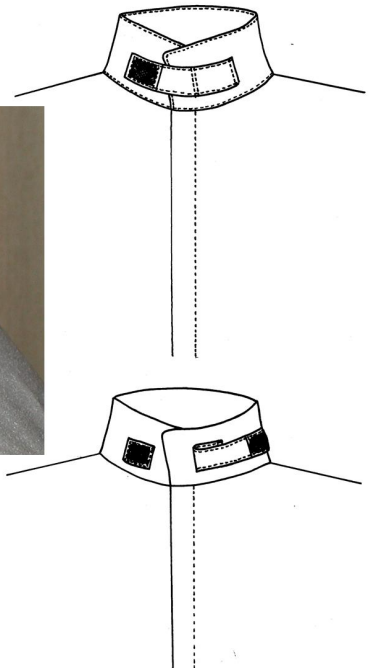
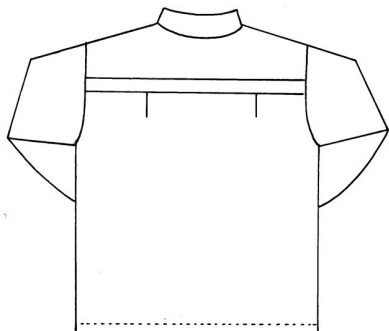
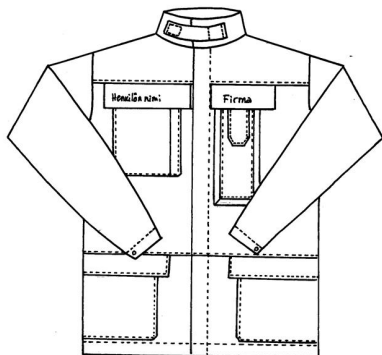
## vaihtoehto 2:

- alusvaatetus (trikoo tai pikeemateriaali)
- välikerros: housut/takki
- lisäsuojain (Kevlar+Panox)

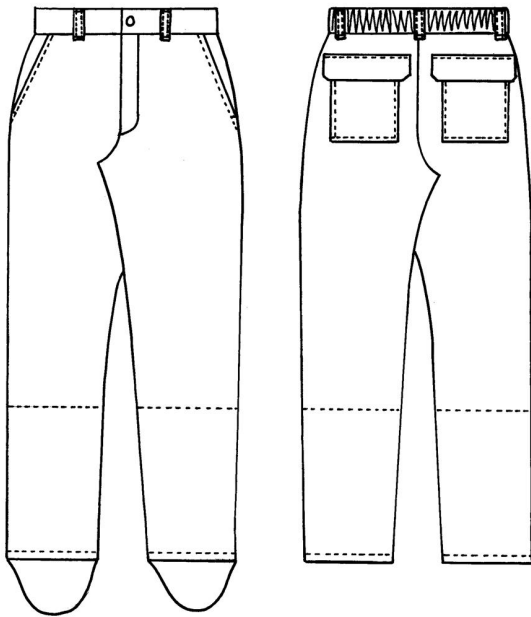
## lisäsuojaimet:

- hengityksensuojain, jossa suojaavasta materiaalista "ns. huppu"
  - suojaa ongelma-alueen (kasvot, silmät, kaula!)

# Takki ja kaulus



# Housut



## vyötärö

- vyötärökaitale, vyölenkit, vyötäröllä takana kuminauhakuja

## taskut

- sivutaskut ja takataskut suojaläpällä

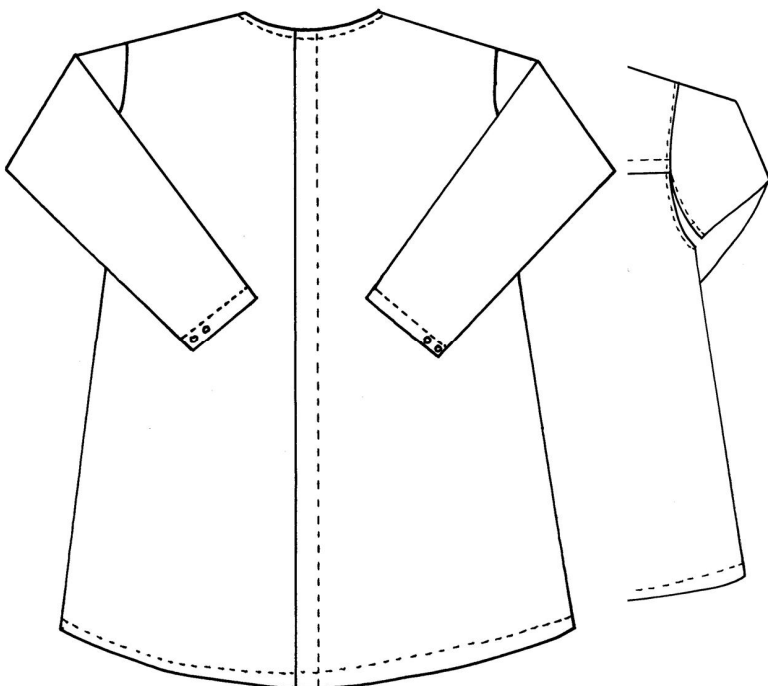
## vahvike

- lahkeensuut vahvistettu (2-kertainen kangas)
- lahkeensuut: "Kaviomalli Lindström"

## materiaali

- Argos®: 50% viskoosia FR, 30% villaa, 17% PES, 3% R-Stat
- 345 g/m<sup>2</sup>
- väri: koekäyttövaate tumman sininen

# Lisäsuojain



## Materiaali:

- F 1120 Si
- 30% Kevlar(R), 70% Panox(R), palosuojattu alumiinipigmentoitu silikonipinnoite
- 340 g/m<sup>2</sup>

## Väri:

- alumiinin harmaa

# Yhteenvedo

## Koekäyttö



- 3-kerros vaatetus
  - alusvaatetus
  - suojavaate
  - lisäsuojain
- kasvojen suojain/maski-visiiri
  - Scott Safety Oy, Vaasa
  - Euromaski Oy, Rauma
- koekäyttö
  - Kaskisten, Oulun ja Kuusankosken tehtaat

# Suojainten kehittäminen

- Euromaski, Rauma
  - visiiri + maski
- Scott Safety, Vaasa
  - kasvonsuojaimen visiiriosa

# Vaatetusmateriaalit

## Paras suojaus

- 3-kerrosmateriaali
  - alusvaatetus, suojavaate, lisäsuojaus
- sileäpintainen kankaan sidos
- silikonipinnoitettu tekninen kangas

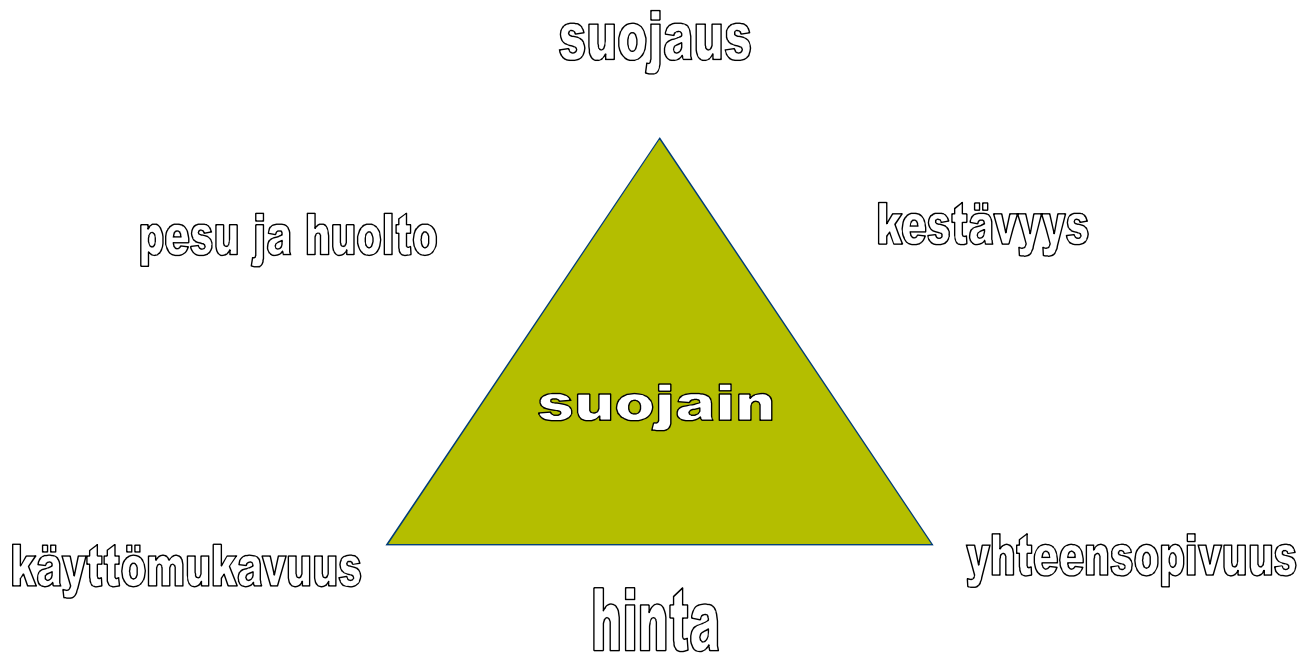
# Materiaalin valinta

- suojaus kuumalta ja vahvalta emäksiseltä kemikaalisulanroiskeilta
- myös suojainten eri osien materiaalien kestävyysvarmistaminen
  - esim. visiiri, paksua polykarbonaattia

## Suojainten valinnakriteerit

- pään/kuulonsuojainten/visiirin yhteensopivuus
- silmiensuojainten ja visiirin valinta
  - suojaus alapuolelta ja sivuilta tulevilta roiskeilta (naamiomalliset suojalasit/huppusuojain)
- kuumansuojakäsineiden valinta tarvittaessa
- hengityksensuojainten tarpeen selvitys
- kypärän käyttö
- kuumansuojajalkineiden käyttö
  - nilkkaa suojaavien kuumansuojajalkineiden valinta

# Suojainten valinta



Mäki Susanna, Työterveyslaitos, Soodakattilapäivä 2006

73

## Suojainten käyttöönotto ja huolto

- tiedon välittäminen suoraan työntekijöille
  - suojavaatetus ja suojautuminen soodakattilalla
  - vaaratekijöiden selvitys
    - työterveydelliset seikat, ammattitaudit
  - suojainten kunto tulisi tarkistaa säännöllisin väliajoin
    - mm. kuulonsuojainten tiivisterengas

Mäki Susanna, Työterveyslaitos, Soodakattilapäivä 2006

74

# Ongelmia

- markkinoilta ei löytynyt valmista pääna alueen suojainta, joka suojaisi tarpeeksi soodakattilatyössä roiskeilta
  - kasvojen-, silmien-, kuulon- sekä kypäräsuojainyhdistelmä
  - paras suojaus saataisiin käyttämällä huppumaista pääna alueen yhdistelmäsuojainta (suodattimella ja puhallinlaitteella varustettu yhdistelmäsuojain)

## Työntekijöiden omia sovelluksia





**TULISTIMIEN KLOORIKORROOSIO**

***Lasse Koivisto, Andritz Oy***

## Kloorikorroosio eli "aktiivinen hapettuminen"

Kloorin tai kloridien aiheuttama ns. "active oxidation" nimellä tunnettu korroosionmuoto on muodostunut varsin vaikeaksi ongelmaksi myös soodakattiloissa tänä päivänä. Aiemmin ongelmat liittyivät voimakattiloihin ja erityisesti jätteenpolttoon. Syy tämän korroosionmuodon yleistymiseen liittyy  $\text{SO}_x$ -päästöjen vähenemiseen, josta syystä savukaasuissa esiintyy enemmän alkaliklorideja eikä HCl niin kuin aiemmin.

### 1. Korroosion ulkoiset visuaaliset tunnusmerkit

Kloorikorroosiolle on ominaista putken pinnalla oleva paksu oksidikerros. Oksidikerros kasvaa jäljempänä selostetun mekanismin mukaisesti kloorin "aktivoimana". Oksidi on huokoista ja sallii tarvittavan kaasujen helpon kulun.

Tyypillisesti oksidi irtoaa putkesta esim. näyteputken oltua huoneilmassa riittävän pitkään. Tämä johtuu ilmeisesti putken ja metallin rajapinnassa olevan rautakloridin imemästä vedestä (so. kloridi "pehmenee" ja oksidikerros murtuu irti).



Kloorikorroosiolle on tyypillistä kuoppainen, paksun oksidin peittämä pinta.

Tarpeeksi paksuksi kasvettuaan oksidi lohkeilee myös käytössä ja pinta muodostuu erittäin kuoppaiseksi.

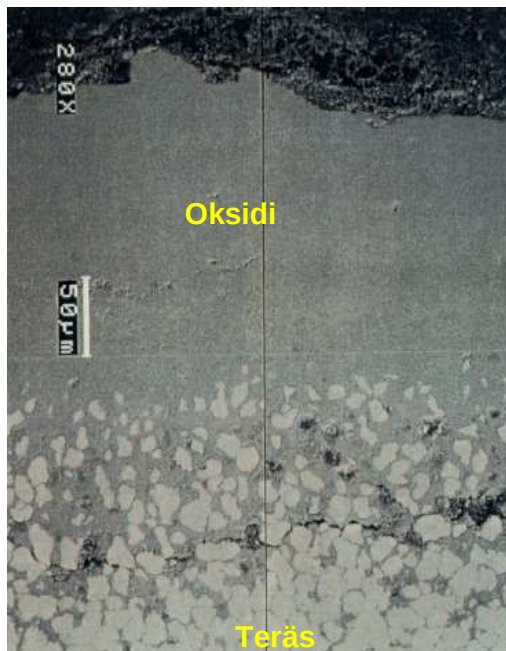
Väritään putket ovat punertavia, koska oksidi pinnastaan hapettuu enemmän tai vähemmän hematitiiksi. Pinnan alta oksidi on mustaa magnetiittia.



Oksidi karisee helposti pois näyteputken pinnasta tietyn "kosteassa" huoneilmassa vietetyn ajan jälkeen.

## 2. Mikrorakenne

Korroosio etenee raerajoja pitkin, joka voidaan helposti havaita normaalissa valomikroskopiassa. Korroosio näyttäisi myös tuhoavan helpommin teräksen perliittiä tai bainiittia eli rakennetta joissa on ferriitin ohella rautakarbidia. Näistä seikoista johtuen rakenteeksi korroosiorintaman alueella muodostuu oksidi, jossa on irrallisia ferriittisaarekkeita ja tietenkin sitten raerajakorroosiovyöhyke.



Kuvassa nähdään kloorikorroosiolle ominainen poikkileikkausrakenne. Harmaa ylempi osa on oksidia ja alareunassa on teräs. Teräksen puolella nähdään raerajoille kasvava oksidi ja oksidin puolella siihen hiljalleen sulautuvat ( oksidiksi muuttuvat ) ferriittirakeet. Kuvassa näkyy myös halkeama, jota myöten oksidi on lohkeamaisillaan irti.

Recovery Division  
Lasse Koivisto

05.10.2006  
3 (5)

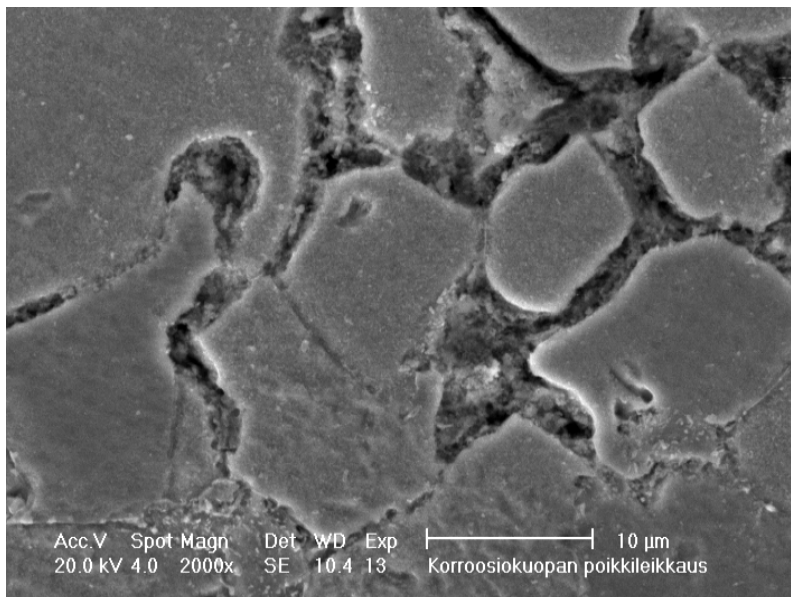
Joskus putken pinnan oksidissa voi olla onkaloita, joista löytyy suuria kiiltäviä kiteitä. Ne on todettu magnetiitiksi ja ne ovat ilmeisti kitetyneet suoraan kaasufaasista.



Tulistinputken pinnalla olevasta oksidin "rakkulasta" paljastuneita magnetiittikiteitä.

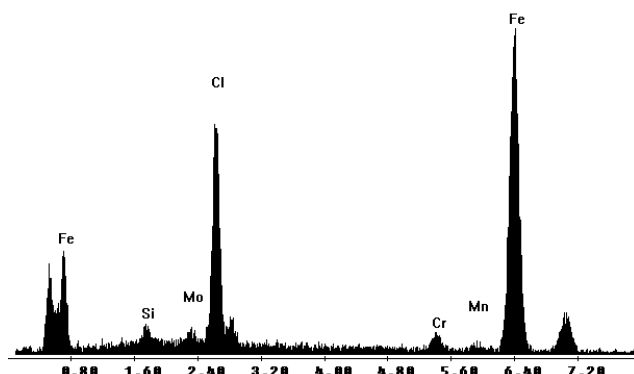
### 3. Kemiallinen koostumus

Tyypillistä tälle korroosimuudolle on, että oksidin alta ja siis teräksen pinnalta löytyy klooria eli rautakloridia. Joskus voi myös löytyä alkaleja Na ja K mutta se ei ole kovin tavallista. Alla oleva kuvasaja esittää korroosiorintamaa ja siitä otettua alkuaineanalyyysiä



Korroosiorintama.  
Ferriittikiteitä ja niiden välissä rautaoksidia.

Label A: Raeraja/hickuva 16

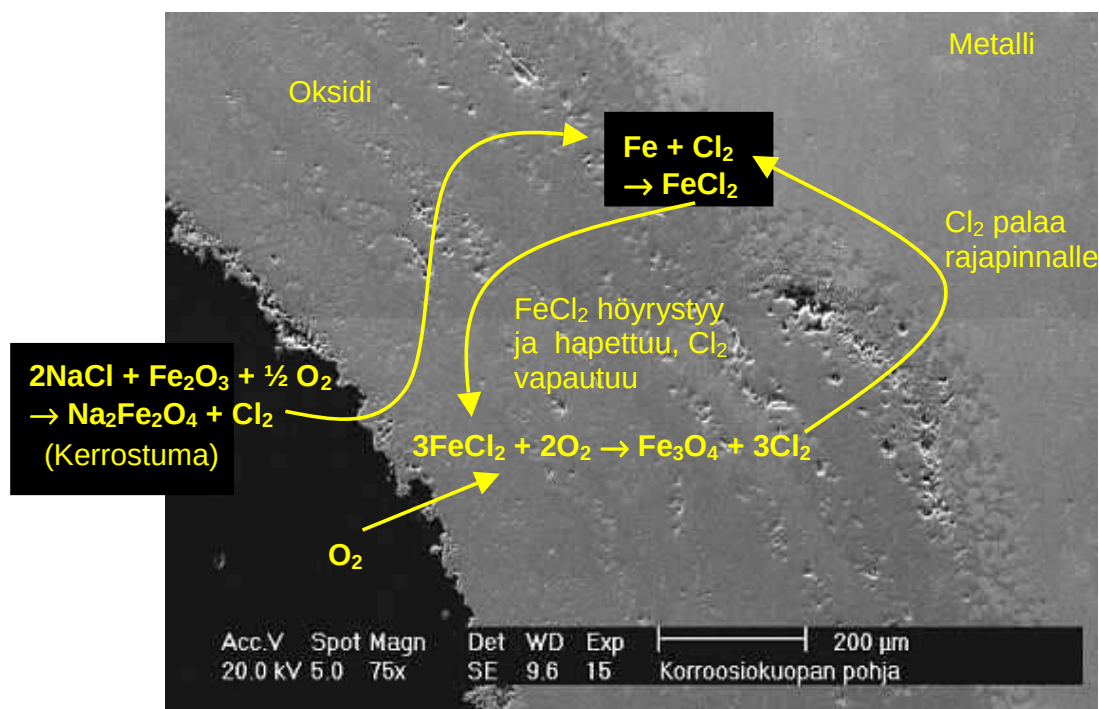


| Element | Wt %  |
|---------|-------|
| SiK     | 1.45  |
| MoL     | 2     |
| ClK     | 18.89 |
| CrK     | 2.45  |
| MnK     | 1.15  |
| FeK     | 74.05 |
| Total   | 100   |

Edellisen kuvan alueelta, raerajalta otettu EDS-analyysi, jossa selvästi erottuu kloori tai kloridi. Muut aineet tulevat teräksestä ( 10CrMo 9-10 ).

#### 4. Korroosion mekanismi

Nykyisin pidetään alla olevan piirroksen mukaista mekanismia toden näköisimpänä.





Kloorikaasu siis vapautuu kloridien (  $\text{NaCl}$  tai  $\text{KCl}$  ) reagoiessa rautaoksidin kanssa. Kloori diffundoituu oksidikerroksen läpi teräksen pinnalle ( oksidi/teräs-rajapinnalle ) ja reagoi siellä teräksen raudan kanssa. Tämä on mahdollista matalan happipitoisuuden takia ( so. jos happea olisi muodostuisi oksidi mieluummin kuin kloridi ). Muodostuva rautakloridi on helposti höyrystyvää ja  $\text{FeCl}_2$ -höyryä alkaa diffundoitua päinvastaiseen suuntaan eli pois teräksestä savukaasuihin päin.

Happea vuorostaan diffundoituu savukaasuista oksidin sisään ja jossain kohdassa rautakloridi ja happi kohtaavat. Tällöin muodostuu rautaoksidi ( musta magnetiitti )

Tässä korroosiomekanismeissa ei ole kyseessä sulakorroosio, vaikka kloridit tunnetusti lisäävät sulan osuutta kerrostumassa (  $T_0$ :n yläpuolella ), vaan kerrostuma sinänsä voi olla kiinteä. Sulan läsnäolo kiihdyttää korroosiota, koska ionien liikkuvuus kasvaa. Sulanosuuden kasvaessa tullaan tietysti tilanteeseen, jossa ei enää voida puhua kloorikorroosiosta, vaan kyseessä on sulan aiheuttama korroosio.

Metallin pinnalla oksidikerroksen alla saattaa esiintyä sulia metalliklorideja, mutta tilanne on täysin poikkeava normaalista sulakorroosiosta. Kun poltetaan runsaasti klorideja ( ja kaliumia ) sisältävää lipeää, on jo n.  $440\ldots 450\text{ }^\circ\text{C}$  höyryn loppulämpötiloilla havaittu merkkejä kyseisestä korroosiosta.

## 5. Materiaalit

Kokemusten perusteella ferriittiset teräkset eivät kovin hyvin kestä kloorikorroosiota.

Normaalisti kuumemmissa tulistimissa käytetty 10CrMo 9-10 voidaan odottaa toimivan n.  $480 - 490\text{ }^\circ\text{C}$  höyryn lämpötiloihin asti, jos on huolehdittu siitä, että metallin lämpötila ei kohoa liiaksi ( höyryn jakautuminen, putkien pituudet etc ) ja klooripitoisuus on n. 0.3 % tienoilla tai alle.

Kun mennään korkeampiin lämpötiloihin tulee jo lujuussyistäkin eteen siirtyminen enemmän seostettuihin tai muuten lujempiin materiaaleihin. Näistä yleisimmät ovat X10CrMoVNb 9-1 ja X20CrMoV 11-1. Omissa kokeissamme olemme yllätten havainneet, että X10 on korroosion kestoaltaan näissä oloissa joskus jopa huonompi kuin 10CrMo 9-10. X20 sen sijaan näyttäisi kestävän paremmin. On huomattava, että tilanne eri kattiloilla voi poiketa edellä kuvatusta, joka perustuu tietyllä kattilalla mitattuihin datoihin.

Uusien matalaseosteisten lujien terästen ( T23 ja T24 ) korroosionkestävyys jää luultavasti korkeintaan 10CrMo 9-10:n tasolle eikä niillä ehkä soodakattiloissa saavuteta ajateltua hyötyä ( matala seostus, suuri lujuus, matala hinta ), koska korroosionkesto korkeissa lämpötiloissa jää puuttumaan.

Kirkkailla materiaaleilla kuten Alloy 28 jne. voidaan meidän kokemustemme mukaan päästä korkeampiin tulistuslämpötiloihin, kunhan huolehditaan siitä, että materiaalin lämpötila pysyy lentotuhkan sulamislämpötilan  $T_0$  alapuolella.

**EHEYSTASOMÄÄRITYS SOODAKATTILALLE**

**Mauri Heikkinen, Pöyry Forest Industry Oy**



Suomen Soodakattilayhdistys  
Automaatiotyöryhmä

21.09.2006/MHe

TURVALLISUUDEN EHEYSTASOMÄÄRITYS SOODAKATTILALLE RISKIGRAAFIA  
KÄYTTÄEN

## **Yleistä**

### **Vaara- ja riskianalyysi**

Vaara- ja riskianalyysin tarkoituksena on kartoittaa ja määrittää soodakattilan käytön yhteydessä esiintyvät vaarat ja määrittää niistä aiheutuva riskin suuruus. Yleisenä päämääränä on, että analyysissä käsitellään erikseen henkilö-, ympäristö-, materiaali- ja seisokkivaarat. Analyysin tekijät päättävät kuitenkin tapauskohtaisesti käsitelläänkö materiaali- ja seisokkivaarat henkilö- ja ympäristövaarojen lisäksi, jotka ovat yleisten standardien ja määräysten mukaan käsiteltävä.

Yleinen etenemistapa Vaara- ja riskianalyysissä on aloittaa vaarojen kartoittamisella, josta esimerkkinä voidaan mainita POA (Potentiaalisten Ongelmien Analyysi). Vaarojen kartoittamisesta jatketaan vaarojen tunnistamismenetelmillä, joista yleisin on HAZOP-menetelmä. HAZOP perustuu poikkeamien syiden ja seurausten tarkasteluun prosessissa. Vaarojen tunnistamisen jälkeen tehdään vaarojen luokittelu ja ei siedettävien riskien saattaminen siedettävälle tasolle.

Vaarat, vaarojen syyt, seuraukset kuten myös tämän hetkinen varautuminen ja riskin suuruus esitetään analyysilomakkeessa, josta on malli liitteenä. Lomakkeeseen tulee kirjata vaarojen käsittelyt kattilan osaprosesseittain, jotta luettavuus ja mahdolliset jälkitarkastelut, muutokset ja lisäykset voitaisiin tehdä joustavasti.

Riskin suuruus (tarvittava riskin vähennys), niiden riskien osalta, jotka voidaan suojata turva-automaatiolla, määritetään riskigraafia käyttäen, joka on esitetty seuraavilla sivuilla. Määrityksessä käytettävät riskigraafin parametrit on esitetty erikseen eri vaaroille (henkilö-, ympäristö-, materiaali- ja seisokkivaarat).

### **Vaara- ja riskianalyysin tekijät**

Henkilöiden, jotka osallistuvat vaara- ja riskianalyysin tekemiseen, tulee tuntee mm. kattilan käyttö (käytön valvoja), mitoitus, eri osaprosessit, käytettävät kemikaalit, kattilan sähkö-, instrumentointi-, ohjaus- ja mekaaniset asiat.

Analyysin vetäjän tulee tuntee analyysimenetelmä sekä riittävässä määrin käsiteltävä prosessi.

### **Dokumentit**

Vaadittava dokumentaatio ja informaatio analyysin tekemiseen tulee tarkastaa, että käytettävissä on käsittelyn kannalta tarpeelliset ja ajan tasalla olevat dokumentit, jotta vaarojen identifiointi olisi mahdollisimman onnistunut (laitoksen layout piirustukset, PI-kaaviot, prosessikuvaukset, jne..)

### **Vaarojen käsittely**

Vaarakohtia käsiteltäessä vaara-analyysissä tulee osaprosesseittain käsitellä muistilistan tapaan ainakin seuraavat asiat, vaikka kaikkia ei tarvitse kirjata muuten kuin mahdollisten todellisten vaarojen osalta.

Prosessivaarat / Prosessipoikkeamat:

- veden pääsy tulipesään
- korkea / matala lämpötila
- korkea / matala paine

- korkea / matala pinta
- virtauspoikkeamat (ei virtausta, suuri virtaus, takaisinvirtaus)
- palo
- räjähdys
- vuoto
- vikaantuminen (esim. DCS, kriittinen mittaus, venttiili)
- mekaaninen vaurio
- apuenergian syötön keskeytys
- inhimilliset virheet
- alasajo / ylösajo
- seisokki / kunnossapito
- muut

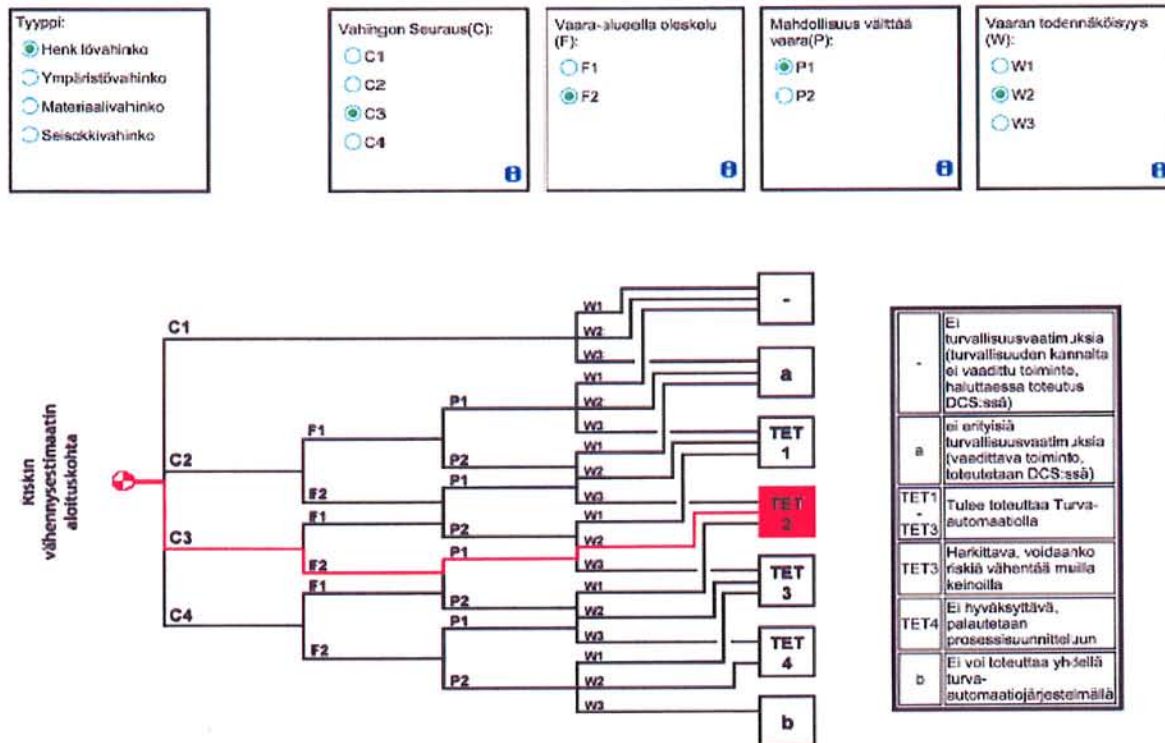
Vaaratekijät liittyen laitteiden / koneiden työskentely-ympäristöön

- liikkuvat koneenosat
- puristuminen
- takertuminen
- loukkuun jääminen
- korkeapaineisesta kaasu- tai nestesuihkusta aiheutuvat vaarat
- sähköstä aiheutuvat vaarat
- lämmöstä aiheutuvat vaarat (esim. kuumat pinnat)
- melu
- säteily
- haitallisten aineiden koskettaminen tai hengittäminen
- biologiset tai mikrobiologiset vaarat
- ergonomisten periaatteiden laiminlyönti
- odottamaton käynnistyminen
- inhimilliset virheet
- putoavat tai sinkoutuvat osat
- liukastuminen, kompastuminen tai putoaminen
- nostoihin liittyvät vaarat
- muut

## Vahinkojen luokittelu

Analyysin tekijät (laitoksen haltija) voivat päättää tapauskohtaisesti luokitellaanko materiaali- ja seisokkivaarat turvallisuuteen liittyvinä riskeinä vai käsitelläänkö niitä vain ns. laitesuojina, jolloin merkkaukset noudattaisivat normaalia tapaa ja myöskään ko. suojapiirit eivät kuuluisi määräaikaistestausohjelmiin turva-automaation tapaan.

## Riskigraafi



Kuva 1. Riskigraafi

## Eheystasot ja riskigraafiparametrien kalibrointi

### Riskigraafiparametrit

#### Seurausparametri, C

#### Henkilöturvallisuus

Seurausparametri C on jaettu neljään tasoon: C1, C2, C3 ja C4. Riskin arvioinnissa Seurausparametri määritetään alla olevan taulukon mukaisesti.

| Seurausparametri | Kalibrointi                                                | Huomioita                                                         |
|------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| C1               | Vähäiset vahingot                                          | Esim. vähäinen haava, ruhje tai lievä palovamma. Ei sairauslomaa. |
| C2               | Vammautuminen tai sairaus, ei pysyvää vaikutusta työkykyyn | Aiheuttaa esim. tutkimuksissa käynnin ja sairausloman.            |
| C3               | Kuolemantapaus tai muutama vakava vamma                    | Invaliteetti                                                      |
| C4               | Usean henkilön kuolema                                     |                                                                   |

## Ympäristöturvallisuus

| Seurausparametri | Kalibrointi                                                                     | Huomioita                                                                                                                   |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C1               | Ei vahinkoa, vaaraa eikä harmia lähiasukkaille<br>Ei kielteistä julkisuutta     | Esim. Lievä hajuhaitta, lyhytaikainen laimeiden ja väkevien hajukaasujen kääntöpiippuun, lipeää vähäisessä määrin kanaaliin |
| C2               | Lievä ympäristön pilaantuminen, joka on korjattavissa.<br>Lievä ympäristöpäästö | Esim. Hajuhaitta, pitempiaikainen väkevien hajukaasujen kääntöpiippuun, lipeää kanaaliin<br>Vaatii päästöilmoituksen teon   |
| C3               | Huomattava tehdasalueen ulkopuolelle vaikuttava ympäristöluvan ylittävöpäästö   | Esim. Iso lipeä tai muu päästö, joka aiheuttaa biologisen puhdistamisen bakteerikannan tuhoutumisen.                        |
| C4               | Katastrofaalinen päästö tehdasalueen ulkopuolelle                               | Esim. Vakava maaperän, pohjaveden tai vesistön pilaantuminen.<br>Vakava lähialueen kasvi- tai eläinkunnan tuhoutuminen.     |

## Materiaaliturvallisuus

Materiaalivahinkojen seurausparametria arvioitaessa otetaan huomioon laitevauriot ja korjaustyökustannukset.

| Seurausparametri | Kalibrointi    | Huomioita                                        |
|------------------|----------------|--------------------------------------------------|
| C1               | <50 000 Eur    | Puhaltimen moottorin vaihto                      |
| C2               | 0,05 - 1 M Eur | Tuubivuoto, palamisilmapuhaltimen rikkoontuminen |
| C3               | 1 - 5 M Eur    | Hajukaasutömhähdys                               |
| C4               | >5 M Eur       | Sulavesiräjähdyks                                |

## Seisokkiturvallisuus

Seisokkivahinkojen seurausparametria arvioitaessa tulee ottaa huomioon myös muiden laitosten seisontatappiot.

| Seurausparametri | Kalibrointi | Huomioita                                              |
|------------------|-------------|--------------------------------------------------------|
| C1               | <8h         | Esim. lipeän polttokatkos                              |
| C2               | 8h - 1vko   | Esim. tuubivuoto, palamisilmapuhaltimen rikkoontuminen |
| C3               | 1vko - 2kk  | Esim. hajukaasutömähdys                                |
| C4               | >2kk        | Esim. sulavesiräjähdyks                                |

## Oleskeluparametri, F

### Henkilöturvallisuus

| Oleskeluparametri | Kalibrointi                                                                          | Huomioita                                 |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| F1                | Vaara kohdistuu rajoitettuun alueeseen ja liikkuminen alueella on epäsäännöllistä    | Esim. sähkösuodinalue, lieriötaso         |
| F2                | Vaara kohdistuu koko kattilahuoneeseen tai tasoille, joilla liikkuminen säännöllistä | Lipeänsyöttötaso, poltintasot ja alintaso |

### Ympäristö-, materiaali- ja seisokkiturvallisuus

Ympäristö-, materiaali- ja seisokkiriskit ovat ajasta riippumattomia, josta syystä aina käytetään parametrina F2.

## Vaaran välttämistodennäköisyysparametri, P

Vaaran välttämistodennäköisyysparametri P kuvaa mahdollisuutta välttää vaarallinen tapahtuma siinä tilanteessa, kun sähköistä suojaustoimintoa ei ole tai se ei ole toiminnassa. P-parametrin vaikutusalue sijoittuu ajallisesti suojatoiminnon ja vaarallisen tapahtuman välille.

Suojauksen toimimattomuuden havaittavuuden edellytyksenä on, että suojausrajan saavuttamisesta on Turva-automaatiosta riippumaton hälytys ja että suojauksen toimimattomuus voidaan päätellä prosessisuureista ja/tai tilatiedoista.

## Henkilöturvallisuus

| Mahdollisuus välttää vaara | Kalibrointi                                                                                                                                                      | Huomioita                                                                                                                                |
|----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| P1                         | - Mahdollista tietyissä olosuhteissa<br>- Operaattorilla on riittävästi aikaa toimia<br>- Alueella olevilla henkilöillä mahdollisuus poistua turvalliseen tilaan | Vaara on havaittavissa ja estettävissä ajoissa.<br>Esim. havaitaan mittauksin ja hälytyksin. Eri polttoaineiden sulkeminen, pikapysäytys |
| P2                         | Muussa tapauksessa valitse P2                                                                                                                                    |                                                                                                                                          |

## Ympäristö-, materiaali- ja seisokkiturvallisuus

Vaaran välttämistodennäköisyysparametrin P käsittely on samanlainen käsiteltäessä ympäristö-, materiaali- ja seisokkiturvallisuuden riskejä.

| Mahdollisuus välttää vaara | Kalibrointi                                                                          | Huomioita                                                                                                                                                                  |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| P1                         | - Mahdollista tietyissä olosuhteissa<br>- Operaattorilla on riittävästi aikaa toimia | Vaara on havaittavissa ja estettävissä ajoissa.<br>Esim. havaitaan mittauksin ja hälytyksin, viherlipeän tai eri polttoaineiden päästö kanaaliin, sulkeminen, pikapysäytys |
| P2                         | Muussa tapauksessa P2                                                                |                                                                                                                                                                            |

## Vaaran esiintymistodennäköisyys, W

Vaaran esiintymistodennäköisyysparametri W kuvaa vaaran syntymistodennäköisyyttä, kun turva-automaation avulla tehtävää suojaustoimintoa ei huomioida. Tapahtuman todennäköisyyttä arvioitaessa huomioidaan myös muiden riskinvähennyskeinojen vaikutus.

Muita riskinvähennyskeinoja ovat, esim:

- suunnittelu, mitoitus
- perusautomaation normaalit lukitukset, ohjaukset, jne
- varoventtiilit
- murtolevyt
- räjähdysluukut
- kaasun- ja palonilmaisimet
- koulutus, ohjeistus, jne.

## Henkilö-, ympäristö-, materiaali- ja seisokkiturvallisuus

Vaaran esiintymistodennäköisyysparametrin W käsittely on samanlainen käsiteltäessä henkilö-, ympäristö-, materiaali- ja seisokkiturvallisuuden riskejä.



| Vaaran esiintymistodennäköisyysparametri | Kalibrointi                                               | Huomioita                                                                                                                  |
|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| W1                                       | Erittäin vähäinen (tapahtumaväli suurempi kuin 33 vuotta) | -Vahingon sattuminen nykyisen käytännön vallitessa ei ole todennäköistä tällä laitoksella.                                 |
| W2                                       | Vähäinen (tapahtumaväli 3 - 33 vuotta)                    | -Vahinko on sattunut vastaavalla laitoksella muualla ja voi perustellusti sattua tällä laitoksella seuraavien 3-33 aikana. |
| W3                                       | Todennäköinen (tapahtumaväli 4kk-3 vuotta)                | -Vahinko sattuu todennäköisesti tällä laitoksella seuraavien 3 vuoden aikana                                               |

Ko. tapahtumavälejä käytettäessä päästään yleisesti siedettävään yksilöriskiin.

## Vaara- riskianalyysilomake

Liitteessä 1 on esitetty vaara- ja riskianalyysikaavake.

Lomakkeen etusivulle täytetään tehtaan ja projektin tiedot, järjestelmä, jota analysointi koskee, käytetyt piirustukset (esim. PI-kaaviot), analyysin tekoon osallistujat, pvm., paikka ja mahdollisia huomioita, jotka tulee myöhemmin huomioida esim. jos analyysi on jäänyt osittain vajavaiseksi jostakin syystä.

Analyysilomakkeeseen kohtaan **Vaara** kirjataan todelliset vaaratilanteet esimerkiksi liian korkea paine kattilassa. Vaaratilanteista kirjataan mahdolliset kaikki vaarat, jotka voivat aiheuttaa vähintäänkin henkilö- ja ympäristövaaroja. Työryhmä päättää kirjataanko myös mahdolliset materiaali- ja seisokkivaarat.

Kohtaan **Vaaran syyt** kirjataan kaikki mahdolliset syyt, jotka voivat aiheuttaa käsiteltävän vaaran tai aloittaa mahdollisen tapahtumaketjun, mikä johtaa ko. vaaraan.

Kohtaan **Seuraukset** kirjataan vaaran syykohtaisesti ensin yleiset seuraukset, jonka alle vahinkokohtaisesti Henkilö-, Ympäristö-, Materiaali- ja Seisokkivahingot ja arvioidaan mahdollinen suuruus.

Kohtaan **Varautuminen (ilman TLJ:tä)** kirjataan kaikki mahdolliset vahingon tapahtumaan vaikuttavat niin mekaaniset, sähköiset kuin ohjeistuksella ja tai koulutuksella hoidetut varautumiset.

Kohtaan **Riski (ilman TLJ:tä)** kirjataan riskin vähennystarpeen suuruuden arvioinnissa riskigraafista saatu parametripolku (esim. C3-F2-P1-W2) sekä tarpeellinen riskin vähennystarve (-, a, TET1 – TET4 tai b) kts riskigraafi kuva 1.

Kohtaan **TLJ/Toimenpiteet/Huomautukset** kirjataan työryhmän ehdotukset mahdollisista suojatoimenpiteistä TLJ:ssä sekä mahdolliset muut tarpeelliset lisäselvitykset.

## LIITE 1

## VAARA- JA RISKIANALYSOINTILOMAKE

**Vaara- ja riskianalyysintilomake / TET- määritykset**  
**Turva-automaatiojärjestelmälle (TAJ)**

Rev.

**Tehdas/Projekti:** Soodakattila Oy / Sooda II  
**Tekijä:** MHe

**Järjestelmä:** Soodakattila Oy

**Piirustukset:** 5006530.dwg Rev.02

**Arviointityöryhmä:** Kalle Käyttäjä  
Kauko Sähkö  
Raimo Automaatio  
Esa Laitetoimittaja  
Henrik Putki  
Mika Viranomainen

**Päivämäärä:** 25.09.2006

**Paikka:** Soodakattila Oy

**Huomioita:**

**Revidoitu:**

| VAARA | VAARAN SYYT | SEURAUKSET<br>-Henkilövahingot<br>-Ympäristövahingot<br>-Materiaalivahingot<br>-Seisokkivahingot | VARAUTUMINEN<br>(ilman TAJ:tä) | RISKI<br>(ilman TAJ:tä) | TAJ/TOIMENPITEET/<br>HUOMAUTUKSET |
|-------|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
|-------|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|

## KATTILAVESIJÄRJESTELMÄ

|                                         |                                                                                       |                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|-----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>1.1 Lieriön pinta liian alhainen</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>tulipesässä suuri vuoto</li> <li></li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>kuiviin kiehuminen</li> <li>putkivaurio</li> <li>sulavesiräjähdyks</li> </ul>         | <ul style="list-style-type: none"> <li>pintamittaukset (2/3)</li> <li>paikalliset vesilasit 2 kpl + kamera</li> <li>käyttö- ja kunnossapito-ohjeistus</li> <li>säännölliset kattilaputkien määräaikaistarkastukset ja vahvuusmittaukset</li> </ul>                                                               | Henkilö:<br>C4-F2-P2-W1<br>TET3<br>Ympäristö:<br>-C2-F2-P2-W1<br>TET1<br>Materiaali:<br>-C4-F2-P2-W1<br>TET3<br>Seisokki:<br>-C4-F2-P2-W1<br>TET3 | Toimenpiteenä säännölliset kattilaputkien määräaikaistarkastukset ja vahvuusmittaukset<br>Laukaisu matalasta pinnasta 2/3 reagoi (LI-7312, -13, -22)                                                                                                                                                 |
| <b>1.2 Lieriön pinta liian alhainen</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>kattilassa vuoto</li> <li></li> </ul>          | <ul style="list-style-type: none"> <li>kuiviin kiehuminen</li> <li>putkivaurio</li> <li>sulavesiräjähdyksen vaara</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>pintamittaukset (2/3)</li> <li>paikalliset vesilasit 2 kpl + kamera</li> <li>syöttöveden ja höyrymäärän eromittaus, josta hälytys</li> <li>käyttö- ja kunnossapito-ohjeistus</li> <li>säännölliset kattilaputkien määräaikaistarkastukset ja vahvuusmittaukset</li> </ul> | Henkilö:<br>C4-F2-P1-W1<br>TET2<br>Ympäristö:<br>-C2-F2-P1-W1<br>a<br>Materiaali:<br>C1-F2-P2-W2<br>-<br>Seisokki:<br>-C2-F2-P1-W2<br>TET1        | Toteutetaan TET 2<br><br>Laukaisu matalasta pinnasta 2/3 reagoi (LI-7312, -13, -22)<br><br><ul style="list-style-type: none"> <li>apupolttoainepolttimien sulkeminen</li> <li>tuuletuksen voimassa olo poistuu</li> <li>lipeämpolton lopetus</li> <li>laimeiden hajukaasun syötön lopetus</li> </ul> |
| <b>1.3 Lieriön pinta liian alhainen</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>syöttöveden virtaus estyy</li> <li></li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>kuiviin kiehuminen</li> <li>putkivaurio</li> <li>sulavesiräjähdyksen vaara</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>pintamittaukset (2/3)</li> <li>paikalliset vesilasit 2 kpl + kamera</li> </ul>                                                                                                                                                                                            | Henkilö:<br>C4-F2-P1-W1<br>TET2<br>Ympäristö:                                                                                                     | Toteutetaan TET 2<br><br>Laukaisu matalasta pinnasta 2/3 reagoi (LI-7312, -13, -                                                                                                                                                                                                                     |

| VAARA                            | VAARAN SYYT                                                                         | SEURAUKSET<br>-Henkilövahingot<br>-Ympäristövahingot<br>-Materiaalivahingot<br>-Seisokkivahingot | VARAUTUMINEN<br>(ilman TAJ:tä)                                                                                                                                   | RISKI<br>(ilman TAJ:tä)                                                                         | TAJ/TOIMENPITEET/<br>HUOMAUTUKSET                                                                                                                                                                                |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                  |                                                                                     |                                                                                                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>käyttö- ja kunnossapito-ohjeistus</li> <li>syöttöveden virtausmittaus</li> </ul>                                          | - C2-F2-P1-W1<br>a<br>Materiaali:<br>C1-F2-P2-W1<br>-<br>Seisokki:<br>C2-F2-P1-W2<br>TET1       | 22)<br><ul style="list-style-type: none"> <li>apupolttoainepolttimien sulkeminen</li> <li>tuuletuksen voimassa olo poistuu</li> <li>lipeänpolton lopetus</li> <li>laimeiden hajukaasun syötön lopetus</li> </ul> |
| 1.4 Lieriön pinta liian alhainen | <ul style="list-style-type: none"> <li>äkillinen paineen nousu</li> <li></li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>lieriön pinta putoaa hetkellisesti</li> <li></li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>pintamittaukset (2/3)</li> <li>paikalliset vesilasit 2 kpl + kamera</li> <li>käyttö- ja kunnossapito-ohjeistus</li> </ul> | Henkilö:<br>C1<br>-<br>Ympäristö:<br>-C1<br>-<br>Materiaali:<br>C1<br>-<br>Seisokki:<br>C1<br>- | Ei turvallisuusvaatimuksia                                                                                                                                                                                       |
|                                  |                                                                                     |                                                                                                  |                                                                                                                                                                  |                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                  |

**YMPÄRISTÖLUPAKATSAUS**

***Merja Strengell, Pöyry Forest Industry Oy***

Merja Strengell  
Pöyry Forest Industry Oy

SOODAKATTILAPÄIVÄ 2.11.2006

## **SOODAKATTILAN SAVUKAASUJEN PÄÄSTÖRAJOITUKSET YMPÄRISTÖLUVISSA**

|                  |   |                                  |
|------------------|---|----------------------------------|
| Sisällysluettelo | 1 | Yleistä                          |
|                  | 2 | BAT ympäristöluvista             |
|                  | 3 | Päästöjä koskevat lupamääräykset |
|                  | 4 | Päästöjen tarkkailu              |
|                  | 5 | Yhteenveto ja johtopäätökset     |
|                  | 6 | Lähteet                          |

## 1 YLEISTÄ

Sellutehtaat ovat ympäristönsuojelulain perusteella luvanvaraisia. Ympäristöluvan myöntämisen edellytyksenä on muun muassa, että toiminnasta ei saa aiheutua terveyshaittaa tai merkittävää ympäristön pilaantumista tai sen vaaraa.

Suomalaiset sellu – ja paperitehtaat ovat hakenneet uuden ympäristönsuojelulain mukaista lupaa viimeistään vuoden 2004 loppuun mennessä. Ympäristöluvut myöntää ympäristölupavirasto, joita on kolme: Itä-Suomen, Länsi-Suomen ja Pohjois-Suomen ympäristölupavirasto. Suurin osa luvista on edelleen käsittelyssä, joko ym. virastoissa tai valituksen seurauksena Vaasan hallinto-oikeudessa.

Ympäristönsuojelulain mukaan ympäristön pilaantumisen vaaraa aiheuttavassa toiminnassa teknisten ratkaisujen tulee perustua parhaaseen käytettävissä olevaan tekniikkaan. Sen lyhenne on BAT (Best Available Techniques). (YSL 4 § 1 mom. kohta 3).

BATin määrittelyssä ja soveltamisessa otetaan huomioon ympäristön pilaantumisen ehkäisemisen ja vähentämisen yhtenäistämiseksi tehty IPPC-direktiivi sekä toimialan BAT-vertailuasiakirja (BREF), jonka tarkoituksena on muun muassa antaa yhteistä tietopohjaa lupamääräyksille. (YSA 9 § 2 mom.)

## 2 BAT YMPÄRISTÖLUVISSA

Ympäristönsuojelulaissa (3 §) parhaalla käytettävissä olevalla tekniikalla, BAT (Best Available Techniques) tarkoitetaan mahdollisimman tehokkaita ja kehittyneitä, teknisesti ja taloudellisesti toteuttamiskelpoisia tuotanto- ja puhdistusmenetelmiä ja toiminnan suunnittelu-, rakentamis-, ylläpito- sekä käyttötapoja, joilla voidaan ehkäistä toiminnan aiheuttama ympäristön pilaantuminen tai tehokkaimmin vähentää sitä.

Tekniikka on YSL:n mukaan teknisesti ja taloudellisesti toteuttamiskelpoista silloin, kun se on saatavissa käyttöön yleisesti ja sitä voidaan soveltaa asianomaisella toimialalla kohtuullisin kustannuksin.<sup>1</sup>

Ympäristölupahakemuksessa toiminnanharjoittajan on esitettävä toiminnan luonne ja arvio BAT- tekniikan soveltamisesta omassa toiminnassaan. Toiminnanharjoittajan ei tarvitse noudattaa BREFissä kuvattuja teknisiä keinoja. Hän voi valita ne tekniset ratkaisut, joilla pystytään täyttämään lupaehdot ja niissä määritetyt raja-arvot.

Parhaan käyttökelpoisen tekniikan sisältöä arvioidessa on otettava huomioon lukuisa joukko näkökantoja, joista on säädetty ympäristönsuojeluasetuksen 37§:ssä, yksi näistä on päästöjen ehkäisemisen ja rajoittamisen kustannukset ja hyödyt.

Ympäristöluvasta päätettäessä tulee ottaa huomioon paikalliset olosuhteet, taloudelliset edellytykset ja laitoksen ikä.

---

<sup>1</sup> Huom. alleviivaukset ovat kirjoittajan



BATin soveltaminen lupapäätöksissä on uusi asia, joka on herättänyt paljon keskustelua. Yritykset ovat antaneet palautetta mm. seuraavista asioista:

- BREF asiakirjojen rooli on muodostunut hyvin hallitsevaksi
- laitoksen suoritustason arviointi suhteessa BREF – asiakirjan päästötasoihin
  - o BREF – asiakirjat eivät ole normeja eivätkä sellaisenaan peruste lupaehtojen kiistämiselle.
  - o toimenpiteiden teknisen ja taloudellisen toteuttamiskelpoisuuden arviointi on jäänyt toisarvoiseksi.
- BREF – asiakirjojen taustatiedot voivat olla puutteellisia tai virheellisiä (vrt. soodakattiloiden NO<sub>x</sub> – päästöt).
- määräykset on perusteltava – ei riitä, että lisätoimia tarvitaan parhaan käyttökelpoisen tekniikan käyttöönottamiseksi.

Toisaalta lisävaatimuksia on EUssa perusteltu sillä, että lainsäädännöllä pyritään ennen kaikkea ehkäisemään tai minimoimaan yhteisön teollisuus- ja maatalouslaitosten päästöt ilmaan, veteen ja maaperään. Lisäksi BAT – tasoisen tekniikan on oltava teknisesti ja taloudellisesti toteuttamiskelpoista (engl. viable), mutta välttämättä ei houkuttelevaa (engl. attractive).

### 3 PÄÄSTÖJÄ KOSKEVAT LUPAMÄÄRÄYKSET

Uuden ympäristönsuojelulain mukaisia, sulfaattiselutehdasta koskevia, päätöksiä on toistaiseksi annettu viisi: Pohjois-Suomen ympäristölupavirasto Stora Enso Oyj:n Kemijärven tehtaalle, Länsi-Suomen ympäristölupavirasto UPM-Kymmenen Pietarsaaren tehtaalle ja Itä-Suomen ympäristölupavirasto UPM-Kymmenen Kaukaan tehtaalle, Ecocell Oy:lle ja Sunila Oy:lle. Kaksi ensin mainittua päätöstä on käsitelty myös Vaasan hallinto-oikeudessa, jonka päätökset ovat vuodelta 2005.

Luvuissa 3 ja 4 esitetyt asiat perustuvat ym. lupapäätöksiin sekä lupaviranomaisten haastatteluihin.

#### 3.1 Päästöraja-arvot

Epäpuhtauksia koskevia raja-arvoja on annettu sekä pitoisuusrajoituksina (mg/m<sup>3</sup>(n)) että ominaispäästöinä tuotetonnia kohti vuositasolla (kg/Adt). Pitoisuusrajat ovat vuorokausikeskiarvoja 6 %:n happipitoisuudessa.

Rajoituksia on annettu rikkidioksidille (SO<sub>2</sub>), typenoksidoille (NO<sub>2</sub>), pelkistyneille rikkiyhdisteillä (TRS) ja hiukkasille. Oheisessa taulukossa on esitetty annetut raja-arvot Itä – Suomen ympäristölupaviraston ja VHO:n päätösten mukaisina.

| TEHDAS          | SO <sub>2</sub> ,<br>MG/M <sup>3</sup> (N) | TYPEN OKSIDIT,<br>MGNO <sub>2</sub> /M <sup>3</sup> (N) | TRS,<br>MGS/M <sup>3</sup> (N) | HIUKKASET,<br>MG/M <sup>3</sup> (N)       |
|-----------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------|
| SE Kemijärvi    | ei ole                                     | ei ole                                                  | 10                             | 100, 1.7.2005 jälk.<br>50, 1.1.2010 jälk. |
| UPM Pietarsaari | 100                                        | 400                                                     | 10                             | 50                                        |
| UPM Kaukas      | ei ole                                     | 400                                                     | 10                             | 50                                        |
| Enocell         | ei ole                                     | 400                                                     | 10                             | 50                                        |
| Sunila, SK 10   | ei ole                                     | ei ole                                                  | 10                             | 100<br>50, 1.1.2009 alk.                  |
| Sunila, SK 11   | ei ole                                     | ei ole                                                  | 10                             | 90<br>50, 1.1.2009 alk.                   |

Jatkossa sellutehtaan rikki – ja typpiyhdisteiden kokonaispäästöjä ilmaan tullaan rajoittamaan myös ominaispäästörajoituksilla, kg /ADt. Tällaiset rajoitukset löytyvät sekä Pietarsaaren (0,4 SO<sub>2</sub> kgS/ ADt ja 1,5 kgNO<sub>2</sub> /ADt ), Kaukaan (0,5 SO<sub>2</sub> kgS/ ADt ja 2,0 kg NO<sub>2</sub> /ADt , tavoite 1,5 kg/ADt), Enocellin ( 0,5 SO<sub>2</sub> kgS/ ADt ja 2,0 kgNO<sub>2</sub> /ADt ), ja Sunilan päätöksistä (0,6 SO<sub>2</sub> kgS/ADt ja 2,0 kg NO<sub>2</sub>/ADt, tavoite 1,5 kg/ADt)).

Soodakattiloiden savukaasujen rikkidioksidin pitoisuusrajoitusten tarpeellisuutta tullaan arvioimaan uudelleen. NO<sub>2</sub> -, TRS - ja hiukkaspitoisuusrajoitukset sen sijaan tullaan antamaan vuorokausikeskiarvoina. TRS – päästöille tullaan mahdollisesti harkitsemaan myös lyhyempiä tarkastelujaksoja. (LCP – asetuksessa lyhin tarkkailtava aikajakso on tuntikeskiarvo).

### 3.2 Lupaehtoon toteutuminen

Lupaehtojen toteutumisesta on erilaisia määräyksiä.

Sunilan raja-arvot ovat tuntikeskiarvoja, jotka voidaan ylittää 10 % vuorokaudesta. TRS – pitoisuutta on mitattava jatkuvasti. Hiukkaspitoisuus on mitattava kerran vuodessa. Kertamittauksissa päästöraja-arvoja katsotaan noudatetun, jos kunkin mittausarjan tulos ei ylitä raja-arvoa.

Enocellin ja Kaukaan sellutehtaan ominaispäästöraja-arvojen laskennassa käytetään päästömittausten arvoja. Sellutehtaan prosessien TRS -päästöraja-arvot saavutetaan, jos yksikään raja-arvoon verrattava päästöjen vuorokausikeskiarvo ei ylitä raja-arvoa. Raja-arvoon verrattavat vuorokausikeskiarvot määritetään mitatuista raja-arvoon verrattavista tuntikeskiarvoista, jotka saadaan vähentämällä mitatusta arvosta raja-arvopitoisuudesta laskettu mittaustuloksen 95 %:n luotettavuutta kuvaava osuus.

Ilmaan johdettavista päästöistä tehtävistä mittauksista on määritettävä kokonaisepävarmuus 95 %:n luottamusvälillä. Mittausten kokonaisepävarmuus tulee määrittää ja sisällyttää vuosiraporttiin.

Pietarsaaren päätöksessä savukaasujen pitoisuuksia koskevia raja-arvoja katsotaan noudatetun, jos yksikään raja-arvoon verrattava vuorokauden keski-arvo ei ylitä raja-arvoja. Raja-arvoon verrattavien vuorokausikeskiarvojen laskenta<sup>2</sup> on määritelty kuten LCP – asetuksessa<sup>3</sup>.

Poikkeuksena ovat tuotannon ylös – ja alasajotilanteet sekä häiriötilanteet, joista on annettu omat määräykset.

### 3.3 Poikkeustilanteiden käsittely

Poikkeustilanteiden päästöt on rajoitettu sekä sallitun enimmäispitoisuuden (esim. hiukkaspäästö 200 mg/m<sup>3</sup>(n)) että tilanteen keston (esim. 48 tuntia) suhteen. Enimmäispäästö määrää esim. hiukkasten osalta voi olla 4 – 5 kertaa normaali raja-arvo.

Poikkeustilanteiden päästörajoitusten perusteena on, että nykyisten puhdistuslaitteiden toiminta on normaalissa ajotilanteessa niin hyvällä tasolla, että mahdollisten häiriöiden osuus vuositason muodostuu sekä päästöjen määrästä että ympäristövaikutuksista erittäin merkittäväksi.

Myös häiriötilanteiden kesto vuositason on rajoitettu. Tällä halutaan kiinnittää huomiota erityisesti toistuviin tilanteisiin ja varmistaa, että korjaaviin toimenpiteisiin ryhdytään tarvittaessa viivyttämättä. Edelleen korostetaan yleistä prosessin hallintaa ja nopeaa reagointia muutoksiin.

---

<sup>2</sup> Raja-arvoon verrattavat vuorokausikeskiarvot ja tuntikeskiarvot määritetään mitatuista raja-arvoon verrattavista tuntikeskiarvoista, jotka saadaan vähentämällä mitatusta arvosta raja-arvopitoisuudesta laskettu mittaustuloksen 95 prosentin luotettavuutta kuvaava osuus.

<sup>3</sup> Valtioneuvoston asetus polttoaineteholtaan vähintään 50 megawatin polttolaitosten ja kaasuturbiinien rikkidioksidi-, typenoksidi- ja hiukkaspäästöjen rajoittamisesta, 1017/2002.

Polttokattiloiden poikkeustilanteita koskevat määräykset johtuvat suoraan LCP – asetuksesta. On mahdollista, että prosessikattiloille kehitetään samankaltaisia lähestymistapoja.

Tulevaisuudessa pyritään siihen, että poltto – ja prosessikattiloiden päästöihin ja niiden hallintaan liittyvät toimintatavat esim. häiriötilanteissa olisivat yhteneviä – kuitenkin prosessikattiloille sovellettuna.

### **3.4 Käyttöastetta koskevat määräykset hajukaasujen käsittelyjärjestelmille**

Hajukaasujen käsittelyjärjestelmille on asetettu myös käyttöastetta koskevia määräyksiä

Sunilassa väkevien hajukaasujen keräily- ja käsittelylaitteistojen käyttöasteen on oltava vähintään 98 % kuukausittaisesta toiminta-ajasta ja laimeiden hajukaasujen vuosipoistuman on oltava vähintään 90 %.

Kemijärven hajukaasujen keräys- ja käsittelyjärjestelmältä edellytetään vähintään 98 % käyttöastetta kuukausittaisesta toiminta-ajasta.

Kaukaan väkevien hajukaasujen keräily- ja käsittelylaitteistojen käyttöasteen on oltava vähintään 98 % ja laimeiden hajukaasujen keräily- ja käsittelylaitteistojen käyttöasteen on oltava vähintään 95 % kuukausittaisesta toiminta-ajasta.

Enocellissä väkevien hajukaasujen keräily- ja käsittelylaitteistojen käyttöasteen on oltava vähintään 98 % kuukausittaisesta toiminta-ajasta. Laimeiden hajukaasujen keräily- ja käsittelylaitteistojen käyttöastetta on tehostettava 31.12.2009 mennessä niin, että se on vähintään 95 % kuukausittaisesta toiminta-ajasta.

## **4 PÄÄSTÖJEN TARKKAILU**

### **4.1 Yleistä**

Ympäristöluvassa määrätään myös päästöjen tarkkailusta. Toiminnanharjoittajan on lupahakemuksessaan esitettävä sellainen tarkkailusuunnitelma, että päästöjen seurannasta voidaan päättää luvassa. Jos tarkkailu – ja raportointisuunnitelman yksityiskohtista päättäminen edellyttää yksityiskohtaisen suunnitelman tekemistä, luvassa määrätään vain tarkkailun ja raportoinnin yleisperiaatteista ja annetaan suunnitelman hyväksyminen valvontaviranomaisen ratkaistavaksi. Näin on toimittu molemmissa jo annetuissa päätöksissä.

Yleisperiaatteisiin kuuluvat määräykset jatkuvatoimisesta tai määräajoin suoritettavasta mittaamisesta.

Jatkuvatoimista mittausta edellytetään yleensä niistä epäpuhtauksista, joiden pitoisuutta rajoitetaan vuorokausitasolla tai sitä lyhyemmällä ajanjaksolla ts. SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, TRS ja hiukkaset.

Mittaus, näytteidenotto ja analysointi on toteutettava standardin mukaisella menetelmällä (CEN, ISO, SFS tai vastaavan tasoinen kansallinen tai kansainvälinen yleisesti käytössä oleva standardi). Mikäli sellaista ei ole, tarvitaan lupaviranomaisten tai valvontaviranomaisen hyväksyntä.

Viranomaisen hyväksyntä tapahtuu tarkkailusuunnitelman hyväksymisen yhteydessä lupaprosessin kautta. Valvontaviranomaisen hyväksymää tarkkailusuunnitelmaa voidaan tarvittaessa muuttaa ilman luvan muuttamista.

## **4.2 Laadunvarmennus**

### **4.2.1 Mittausepävarmuus**

Yleisesti laitokselle valittavan mittalaitteen on sovelluttava mittauskohteeseen (kts. 4.1.2) ja sen kokonaisepävarmuuden on oltava pienempi kuin viranomaisen esittämistä vaatimuksissa. Kokonaisepävarmuus määritellään yksittäisten epävarmuuskomponenttien avulla EN ISO 14956 – standardin mukaisesti.

Mittausmenetelmään kohdistuneet laatuvaatimukset on tehdyissä päätöksissä kuvattu seuraavaan tapaan:

- ilmaan johdettavista päästöistä tehtävistä mittauksista on määriteltävä kokonaisepävarmuus 95 % luottamusvälillä.
- jatkuvatoimisten mittausten kokonaisepävarmuus saa olla enintään (määräyksiä Pietarsaaren, Kemijärven ja Kaukaan päätöksissä):
  - o SO<sub>2</sub> - ja NO<sub>x</sub> – mittauksilla 20 %
  - o TRS – mittauksilla 30 %
  - o hiukkaset 30 %

Lukuarvot<sup>4</sup> ovat samat kuin LCP – asetuksessa.

Hyväksyttävän mittalaitteen on siis kyettävä mittamaan kyseistä päästökomponenttia raja-arvopitoisuudessa vähintään yhtä tarkasti kuin yllä on määritelty.

Kokonaisepävarmuuden selvitysvelvoite tullaan jatkossakin kirjaamaan lupiin. Sen sijaan kokonaisepävarmuuden lukuarvon tarkoituksenmukaisuus vaihtelee. NO<sub>x</sub> – mittaus on jo samalla tasolla kuin polttolaitoksilla yleensä, mutta erityisesti TRS – ja hiukkasmittaukset ovat kysymysmerkkejä. Mikäli tietoa tai tekniikkaa ei ole käytettävissä, myös (sitovan) lukuarvon kirjaaminen on turhaa.

Esimerkkinä tästä Kemijärven tehtaan lupaehto (VHO 8.2.2005):

”Jatkuvatoimisten TRS - mittauksen kokonaisepävarmuuden osalta tulee pyrkiä mahdollisimman hyvään lopputulokseen tavoitearvona enintään 30 % kokonaisepävarmuus. Mikäli kokonaisepävarmuus on tavoitearvoa suurempi, on Lapin ympäristökeskukselle annettava selvitys epävarmuuden minimoimiseksi tehdyistä toimenpiteistä.

Pietarsaaren tehtaan tarkkailusuunnitelmassa on vaadittu luotettava selvitys toimenpiteistä, joilla varmistetaan, että ilmoitetuissa epävarmuusrajoissa pysytään, sekä ulkopuolisen asiantuntijan arvio päästömittauksen toimivuudesta. Tämä tarkoittaa akkreditoidun laitoksen (mittaajan) arvioita koko järjestelmän toiminnasta näytteenotosta laskentaan asti.

---

<sup>4</sup> Mittaustuloksen 95 prosentin luotettavuutta kuvaava osuus on rikkidioksidille ja typenoksideille 20 prosenttia päästöraja-arvosta ja hiukkasille 30 prosenttia päästöraja-arvosta

### 4.3 Kiinteästi asennettujen mittalaitteiden laadunvarmistus

Mittausjärjestelmän toiminta tarkistetaan CEN standardin EN 14818 mukaisesti. Standardi esittää keinot:

- miten vertailumittauksin osoitetaan päästömittalaitteiden toimivan lupamääräysten mukaisesti
- kuinka mittausten laatu varmistetaan myös vertailumittausten välillä

Mittalaitteisiin kohdistuvat vaatimukset pohjautuvat Suomessa LCP – asetukseen (ja jätteenpolttoasetukseen).

Jatkuvatoimiselle mittausjärjestelmälle asetetut vaatimukset on standardissa jaettu neljään osaan:

- mittausmenetelmän soveltuvuus käyttökohteeseen (QAL1),
- kiinteästi asennetun mittalaitteen kalibrointi referenssimenetelmän avulla (QAL2) ja
- käytön aikainen laadunvarmistus (QAL3)
- vuosittainen valvonta eli Annual Surveillance Test (AST)

QAL1:n vaatimusten toteutumisen osoittaminen on laitevalmistajan vastuulla. Yleensä tämä osoitetaan tyyppihyväksyntätestien avulla (esim. MCERTS tai TÜV). QAL2 ja QAL3 tehdään paikanpäällä käyttöönoton jälkeen.

QAL2 sisältää mm. laitteen toiminnan tarkastuksen ja vertailumittausten avulla tapahtuvan kalibroitaisuoran määrittämisen. Ennen vertailumittauksia on varmistuttava siitä, että laitevalmistaja on huoltanut laitteen ja tarkistanut sen toiminnan tai toisin ilmaistuna annettava laitevalmistajalle mahdollisuus mittausjärjestelmän tarkistamiseen. QAL2:n suorittaa valtuutettu mittaja.

Vertailumittausten välisen ajan laadunvarmistus, QAL3, on laitoksen omalla vastuulla, tosin laitetoimittajan avustuksella (esim. huolto ja varaosat). Jotkut laitteet voivat tehdä QAL3 mukaisen varmistuksen myös itse. QAL3 on mittauksen laadullista seurantaa.

Vuosittainen valvonta on mittauslaitteiston toiminnallista seurantaa. Sen toteuttavat laitos ja valtuutettu mittaja yhteistyössä.

Mittalaitteen valmistajan kanssa on syytä selvittää, miten laadunvarmistukseen liittyvät toiminnot hoituvat.

Mittausjärjestelmän laadunvarmistus on aina toiminnanharjoittajan vastuulla. Laitevalmistajien kanssa voidaan pyrkiä erilaisiin sopimuksiin laitteen toiminnan varmistamisesta, mutta vastuu lupaehtojen täyttymisestä ts. vastuu viranomaisiin päin, on aina toiminnanharjoittajan.

#### **4.3.1 Lupamääräykset**

Jos jatkuvatoimisten mittauksen tuloksista joudutaan hylkäämään useamman kuin 10 päivän mittaukset, on ryhdyttävä toimenpiteisiin mittausjärjestelmän luotettavuuden parantamiseksi. Myös tämä vaatimus<sup>5</sup> on LCP – asetuksen 1017/2002 mukainen.

Lupamääräyksiä on annettu mittareiden käytettävyydestä. Jatkuvatoimisten mittareiden on oltava toimintakunnossa 90 %.

Edellisistä lupamääräyksistä seuraa, että jatkossa mittausjärjestelmien on toimittava moitteettomasti täyttääkseen asetetut käytettävyyksvaatimukset. Viikkojen mittaiset katkokset esim. vara- tai kulutusosien puuttuessa eivät ole mahdollisia.

Myös ulkopuolisen puolueettoman mittajan tekemiä vertailumittauksia edellytetään. Kaikki mittaustulokset on tallennettava, käsiteltävä ja esiteltävä tarkoituksenmukaisella tavalla, jotta valvontaviranomainen voi tarvittaessa tarkistaa päätöksen noudattamisen.

Mikäli laitos noudattaa mittauksissaan voimassa olevia standardeja niin mittauksen kuin niiden laadunvarmistuksen suhteen, tarkkailumääräykset voidaan laatia yksiselitteisesti eikä päällekkäistä työtä edellytetä.

---

<sup>5</sup> Jos jatkuvissa mittauksissa hylätään jonain päivänä enemmän kuin kolme tuntikeskiarvoa käytettävän mittausjärjestelmän toimintahäiriön tai huollon vuoksi, on mittaukset mitätöitävä.

Jos useamman kuin 10 päivän mittaukset mitätöidään vuoden aikana, alueellisen ympäristökeskuksen on määrättävä toiminnanharjoittaja toteuttamaan toimia, joilla parannetaan jatkuvissa mittauksissa käytettävän järjestelmän luotettavuutta.

## YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

### Päästörajoitukset

Uuden ympäristönsuojelulain perusteella on annettu viisi sellutehdasta koskevaa päätöstä. Niiden ja lupaviranomaisten haastattelujen perusteella soodakattiloiden päästörajoitukset tulevat kehittymään seuraavasti.

BAT – tulkinnot lupapäätöksissä ovat herättäneet keskustelua muidenkin kuin metsäteollisuuslaitosten osalta. Kritiikkiä on esitetty mm. seuraavista asioista:

- BREF – asiakirjojen taustatiedot ovat osittain puutteellisia tai virheellisiä (vrt. soodakattiloiden NO<sub>x</sub> – päästöt)
- BAT - määräykset on perusteltava. Lisätoimia ei tule vaatia pelkästään parhaan käytökelpoisen tekniikan käyttöönottamiseksi.

Soodakattilan savukaasujen epäpuhtauksia koskevia raja-arvoja on annettu sekä pitoisuusrajoituksina (mg/m<sup>3</sup>(n)) että ominaispäästöinä tuotetonnia kohti vuositasolla (kg/ADt). Pitoisuusrajat ovat vuorokausikeskiarvoja 6 %:n happipitoisuudessa.

Rajoituksia on annettu rikkidioksidille (SO<sub>2</sub>), typenoksideille (NO<sub>2</sub>), pelkistyneille rikkiyhdisteille (TRS) ja hiukkasille.

Jatkossa sellutehtaan rikki – ja typpiyhdisteiden kokonaispäästöjä ilmaan tullaan rajoittamaan ominaispäästörajoituksilla, kg /ADt. Kansainvälisessä vertailussa tämä saattaa muodostua ongelmalliseksi skandinaavisille tehtaille, joiden saantotaso on selvästi alempi kuin esim. eucalyptusmassan tuottajilla.

Poikkeustilanteiden päästöt on rajoitettu sekä sallitun enimmäispitoisuuden että tilanteen keston suhteen. Päästörajoitusten perusteena on, että nykyisten puhdistuslaitteiden toiminta on normaalissa ajotilanteessa niin hyvällä tasolla, että mahdollisten häiriöiden osuus vuositasolla muodostuu sekä päästöjen määrästä että ympäristövaikutuksista erittäin merkittäväksi.

Häiriötilanteiden kokonaiskeston rajoituksilla vuositasolla halutaan kiinnittää huomiota erityisesti toistuviin tilanteisiin sekä varmistaa ripeät korjaavat toimenpiteet. Edelleen korostetaan yleistä prosessin hallintaa ja nopeaa reagointia muutostilanteissa.



**Päästöjen tarkkailu**

Ympäristöluvassa määrätään vähintään päästöjen tarkkailun ja raportoinnin yleisperiaatteista ja annetaan suunnitelman hyväksyminen valvontaviranomaisen ratkaistavaksi. Näin on toimittu molemmissa jo annetuissa päätöksissä.

Yleisperiaatteisiin kuuluvat määräykset jatkuvatoimisesta tai määräajoin suoritettavasta mittaamisesta.

Jatkuvatoimista mittausta edellytetään kaikista niistä epäpuhtauksista, joiden pitoisuutta rajoitetaan vuorokausitasolla tai sitä lyhyemmällä ajanjaksolla ts. SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, TRS ja hiukkaset.

Mittaus, näytteidenotto ja analysointi on toteutettava standardin mukaisella menetelmällä. Mikäli sellaista ei ole, tarvitaan lupaviranomaisten tai valvontaviranomaisen hyväksyntä.

**6****LÄHTEET****Ympäristölupapäätökset**

Kemijärven sellu Oy. Selluloosatehdas. Pohjois-Suomen ympäristölupavirasto 31.12.2003, Vaasan hallinto-oikeus 8.2.2005.

UPM – Kymmene. Pietarsaaren sellutehdas. Länsi-Suomen ympäristölupavirasto 29.12.2003, Vaasan hallinto-oikeus 13.5.2005.

UPM-Kymmene. Kaukaan tehtaas. Itä-Suomen ympäristölupavirasto 22.12.2005.

Enocell Oy. Selluloosatehdas. Itä-Suomen ympäristölupavirasto 13.3.2006.

Sunila Oy. Selluloosatehdas. Itä-Suomen ympäristölupavirasto 20.3.2006.

**Lupahakemukset**

Oy Metsä-Botnia Ab ja M-real Oyj. Joutsenon sellutehdas ja kemihierretehdas (BCTMP). Vireille 21.12.2004

Oy Metsä-Botnia Ab. Kaskisten sellutehdas. Vireille 23.12.2004.

Stora-Enso Oyj. Imatran tehtaas. Vireille 28.9.2004.

**Yhteydenotot**

Ympäristöneuvos Ahti Itkonen, Itä-Suomen ympäristölupavirasto

Ympäristöneuvos Lea Siivola, Länsi-Suomen ympäristölupavirasto

Ympäristöneuvos Tero Mäkinen, Länsi-Suomen ympäristölupavirasto

**Muut**

Palosaari, Meeri. BAT päätöksissä ja yritysten palautteissa. Lupa- ja valvontaviranomaisten BAT- ajankohtaispäivät 27.9.2006.

Mäki, Timo, Posio, Jani. Savukaasumittaukset. Oulun Yliopisto. Sääntötekniikan laboratorio. Raportti B no 51, maalikuu 2004.

Electrowatt-Ekono Oy. Uusien säädösten vaikutus savukaasupäästöjen mittauksiin. Finergy. Tutkimusraportti nro 14. Helsinki. 2003.

Ilmansuojeluyhdistys ry. Ilmansuojelu. 1/2004.

Epävarmuustekijät ja niiden arviointi päästöjen tarkkailussa. Luentoesitys. Energia-markkinaviraston keskustelupäivä päästökaupan piiriin kuuluville yrityksille. 6.9.2004. Ryhmäpäällikkö Ritva Hirvonen. Energiamarkkinavirasto.

## **SOODAKATTILA TULEVAISUUDESSA II -LOPPUTULOKSIA**

*Keijo Salmenoja, Oy Metsä-Botnia Ab, Rauma*



# *SOTU II- Projekti*

*1.4.2003 - 31.10.2006*

**Keijo Salmenoja**

**Oy Metsä-Botnia Ab**

**Kuituteknologia**

1

## *SOTU II – projekti*

### *Taustaa*

- Kyseessä TEKES projekti, jolle saatu 50 % rahoitustuki
- Projektin kesto 3.5 vuotta (1.4.2003 – 31.10.2006)
  - 6 kk lisääaika
  - projektit valmiina 30.06.2006 mennessä
  - raportointi 31.10.2006 mennessä
- Projektin kokonaisbudjetti 770 000 € (Tekes 385 000 €)
- Rahoituksen saaja on Suomen soodakattilayhdistys
- Soodakattilayhdistys on yksi rahoittaja johtoryhmässä

2

## SoTu II - projekti

### Taustaa

- Sähkön hintakehitys ajavana voimana
  - CO<sub>2</sub> vapaata vihreää sähköä
- Vaatimukset rakennusasteen nostamiseksi
  - Höyryn lämpötila ja paine
  - Materiaalilämpötilat
- Korroosion lisääntyminen
  - Tulistimien sulafaasikorroosio (K ja Cl)
  - Seinäputkien sulfidikorroosio
- Materiaalitekniset ongelmat
  - Sulafaasikorroosio
  - Korroosionopeudet (hetkellinen vs. keskiarvo)

3

## SOTU II - projekti

### Asiat, jotka tiedettiin...

- Korroosio puhtailla pinnoilla ( $T < 600$  °C)
  - Korroosionopeus  $< 0.1$  mm/vuosi
  - Kaasumainen HCl ei aiheuta soodakattilassa tulistinkorroosiota
- Korroosionopeus kerrostumissa
  - Nopeus kasvaa, kun  $T_0$  (FMT) ylitetään
  - Kaliumin ja kloridien vaikutus
  - Sulfidien vaikutus
- Materiaalitekniikka
  - Kromi lisää hapettumisen ja sulfidoitumisen kestoja
  - Nikkeli lisää kloorikorroosion kestoja

4

## *SOTU II - projekti*

### *Asiat, joita arvailtiin...*

- Korroosionopeudet sulafaasikorroosiossa
  - Kalium- ja klooritasojen vaikutus?
  - Materiaalilämpötilojen vaikutus?
  - Materiaalivaihtoehdot?
- Sulfidikorroosion vaikutukset
  - Pelkistävien rikkikomponenttien määrä tulipesän alaosaassa?
  - Lämpötilan vaikutus korroosionopeuteen?
  - Materiaalivaihtoehdot?
- Sulfidikorroosio + sulafaasikorroosio
  - Kumpi aiheuttaa suurimmat ongelmat tulipesän alaosaassa?
  - Yhteisvaikutus tulistimilla?
  - Materiaalivaihtoehdot?

5

## *SOTU II – projekti*

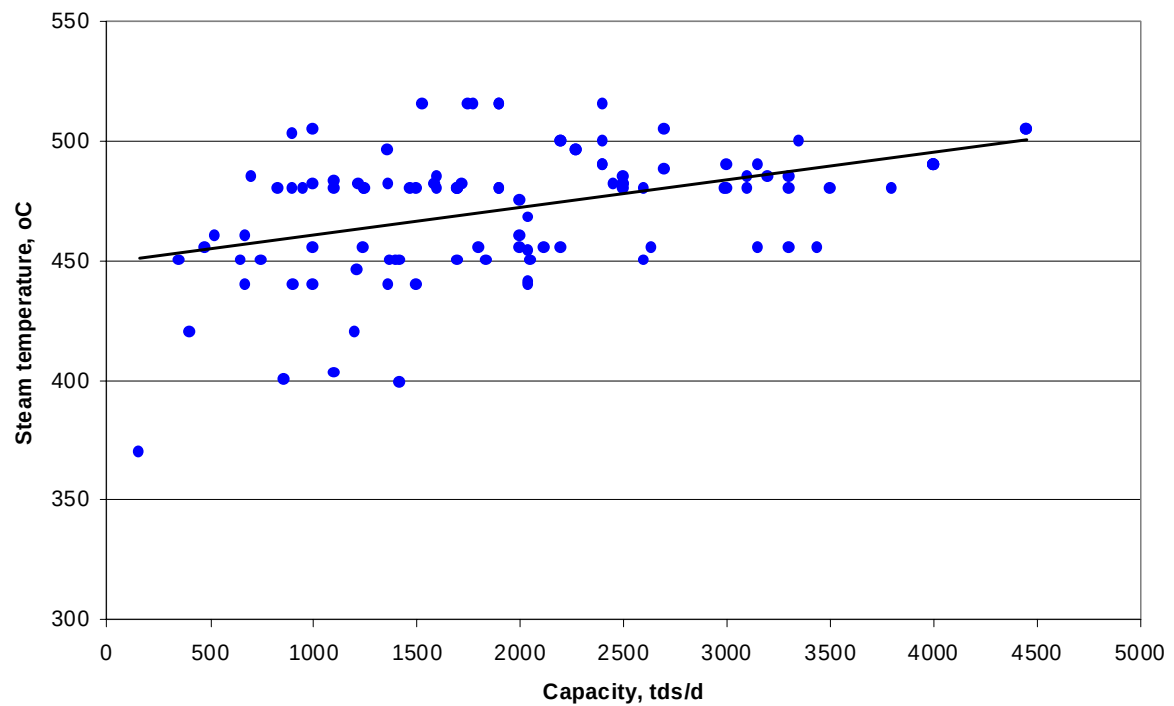
### *Tavoitteet*

- Rakennusasteen nosto, jossa tavoitteena saada lisäsähköä soodakattiloista
- Turvallisen materiaalisuosituksen aikaansaaminen uusiin ja käytössä oleviin soodakattiloihin
- Soodakattilan vesikemian erityispiirteiden ratkaisu niin, että vaurioilta voidaan jatkossa välttyä
- Epäpuhtauskemia hallinta lipeäkierrossa

6

# SOTU II – projekti

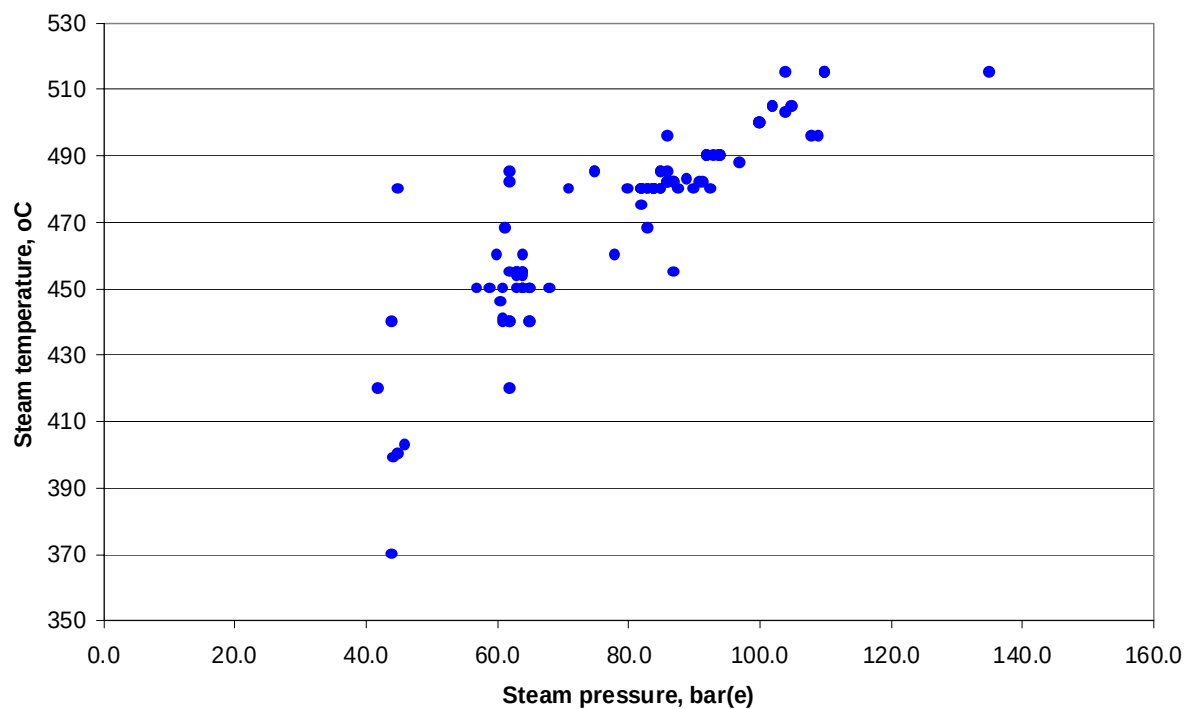
## Soodakattilatrendit



7

# SOTU II – projekti

## Soodakattilatrendit



8

## SOTU II – projekti

### Johtoryhmä

|                      |                                        |          |
|----------------------|----------------------------------------|----------|
| ■ Keijo Salmenoja    | Oy Metsä-Botnia Ab, Rauma              | (pj)     |
| ■ Lasse Koivisto     | Andritz Oy, Varkaus                    |          |
| ■ Tor Lönnqvist      | Sandvik Materials Technology, Helsinki |          |
| ■ Jukka Mikkonen     | Stora Enso Oy, Energia, Imatra         |          |
| ■ Kalle Salmi        | Kvaerner Power Oy, Tampere             |          |
| ■ Matti Tikka        | UPM-Kymmene Oy, Kymi                   | (SKY ry) |
| ■ Martti Korkiakoski | TEKES                                  |          |

Äänivallattomat edustajat:

|                   |                                  |         |
|-------------------|----------------------------------|---------|
| ■ Esa Ruonala     | Stora Enso Oy, Veitsiluoto, Kemi | (LTR)   |
| ■ Reijo Hukkanen  | Stora Enso Oy, Fine Paper, Oulu  | (KTR)   |
| ■ Esa Vakkilainen | Jaakko Pöyry Oy, Vantaa          | (siht.) |

9

## SOTU II – projekti

### Budjetti

| Rahoitus        | kEuro          |     | Menot                | kEuro          |     |
|-----------------|----------------|-----|----------------------|----------------|-----|
| Andritz         | 55 000         | 7%  | Epäpuhtauskemia      | 40 000         | 5%  |
| Kvaerner Power  | 55 000         | 7%  | Tulistinkorroosio    | 280 000        | 36% |
| Metsä-Botnia    | 55 000         | 7%  | Tulipesäkorroosio    | 165 000        | 22% |
| Stora Enso      | 55 000         | 7%  | Korroosiomateriaalit | 45 000         | 6%  |
| UPM-Kymmene     | 55 000         | 7%  | Vesi-höyrykierto     | 140 000        | 18% |
| Sandvik Steel   | 55 000         | 7%  | Muut                 | 20 000         | 3%  |
| SKY ry          | 55 000         | 7%  | Koordinointi         | 80 000         | 10% |
| Tekes           | 385 000        | 50% |                      |                |     |
| <b>Yhteensä</b> | <b>770 000</b> |     | <b>Yhteensä</b>      | <b>770 000</b> |     |

10



# SOTU II – projekti

## Osaprojektit

- Yhteenveto suomalaisten soodakattiloiden kalium- ja klooritasoista (KCL)
- Tehdasnäytteet – suolojen analysointi (KCL/ÅA)
- Materiaalivaihtoehtojen valinta (VTT/TKK)
- Konventionaalisissa lieriökattiloissa käytetyt ajotavat (Boildec)
- Ioninvaihto lauhteenpuhdistuksessa (DI-työ, LTY, Stora Enso)
- Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia (ÅA)
  - Laboratoriokokeet, Kenttäkokeet
- Materiaalien sulfidoitumis- ja mustalipeäkokeet (VTT)
- Uusien materiaalivaihtoehtojen jännityskorroosio vesiolosuhteissa (VTT)
- Soodakattilan tulipesän alaosan korroosiosondin kehittäminen (LTY)
- Tulipesän alaosan korroosiosondin kehittäminen (VTT)
- Soodakattilan tulipesän alaosan korroosion kenttätutkimus (Boildec Oy)
  - Lämpövuon mitta
- Pelkistyneet rikkiyhdisteet tulipesässä (Ekono)
- Kirjallisuusselvitys jännityskorroosiosta (VTT)
- Ääneen perustuva vuodonvalvonta soodakattilassa (TTY)
- Keraamiset materiaalit soodakattiloissa (OY)
- Vesihöyrykierron kemikaalit (VTT)
- Vedenlaatusuositukset (Boildec)
- Materiaalisuositus (TKK)
- Loppuraportti (Pöyry Oy)

Kaikki tulokset raportoitu/raportoidaan SKY ry:n kotisivuilla ja julkaisuissa!

# SOTU II – projekti

## Kokemukset

- SOTU II on ollut suuri ponnistus SKY:lle
- SOTU II on ollut poikkeava yhdistyksen normaalirutiineista
  - Projektibudjetti vs. yhdistyksen vuosibudjetti
- Projektihallinta toimii sittenkin SKY:n organisaatiossa
  - Ison projektin hallinta ”kohdallaan” eli osataan tehdä oikeita asioita
  - Työryhmien toiminta vs. projektin johtoryhmän toiminta vaatii vielä hieman hiomista
  - Projektin ohjauksen/seurannan organisointia parannettava
- Antaa hyvät eväät jatkossa toteutettaville suuremmille hankkeille
- Raportoinnissa viiveitä

## *SOTU II – projekti*

### *Mitä jäi käteen?*

- Paljon hyvää tutkimustietoa
  - Asioita selvitetty, joista aiemmin ei ollut tietoa
  - Suositukset projektin aikana ja jälkeen
- Kansainvälinen kiinnostus SKY:n toimintaa kohtaan
  - Tämän tyyppistä tutkimustoimintaa ei ole muilla vastaavilla yhdistyksillä
  - Rajattomat yhteistyömahdollisuudet
  - SKY ry:n toiminnan laajentaminen ulkomaille?

13

## *SOTU II – projekti*

### *Mitä tämän jälkeen?*

- Kaikesta huolimatta asioita jäi vielä selvittämättä
  - Vesipuolen asioita
  - Materiaaliasioita
- Hyvin käyntiin lähtenyttä toimintaa kannattaa ylläpitää
  - Opit hyödynnettävä
  - Tulokset hyötykäyttöön
  - Uuden (jatko)projektin valmistelu käyntiin syksyllä 2006
  - Projektin käynnistys vuoden 2007 aikana
- Soodakattilayhdistyksen rooli tulevaisuudessa
  - Lisätä soodakattiloiden käyttäjien tietoa ja osaamista
  - Kaikkia hyödyttävä tutkimus tehtävä yhteisen foorumin alla

14

## **PAINELAITTEEN OMISTAJAN/HALTIJAN VASTUU JA TARVITTAVA TIETOTASO**

***Martin Wikström***

## Omistajan tai haltijan vastuut Martin Wikström

Nykyinen painelaitelaki määrittelee useassa pykälässä vastuun kantajaksi omistajan tai haltijan. Kuka hän fyysisesti on, ei ole välttämättä käyttäjillä tiedossa. Oletetaan hänen olevan käytönvalvojan esimies. Olosuhteet, organisaatiot, tavat toimia, tarpeet ja tavoitteet ovat muuttuneet ja muuttuvat edelleen. Muutospaineet eivät saa sotia painelaitteen turvallisuuden varmistamisen 3§:n ajatusta vastaan.

Tilanne oli 60 - 70 -luvulla toinen. Käytönvalvojiksi pestautui maapuolelle meriltä ylikonemestareita, jotka olivat oppineet merillä yksin kantamaan vastuun ja tekemään päätöksiä. Päätöksien tekotaito ja perään antamattomuus sekä vuosien saatossa hankittu kokemus takasi heille myös auktoriteetin, jonka avulla he ohjasivat painelaitteiden käyttöä ja kunnossapitoa. Nämä toimintatavat he toivat myös soodakattilaympäristöön ja opettivat ”maalla eläneet” toimimaan samoin. Nyt nämä esimerkiksi antaneet ovat vetäytymässä syrjään ja tuntuu kuin omistaja/haltija käytönvalvojaa etsiessään ”oikoisi” pykäläviidakossa ja muodolliset pätevyudet omaava saattaa saada työpaikan, jos suostuu käytönvalvojaksi.

Painelaitelaki ei varsinaisesti ole tuonut mitään suurempia muutoksia vastuisiin. Käytännön vastuu on aina ollut omistajalla tai haltijalla, on vain painotettu käytönvalvojan roolia toimenkuvassaan. Olennainen muutos vastuissa tulee onnettomuustilanteissa. Johtajan ja esimiehen vastuuta on ruvettu painokkaammin tuomaan esille, vaikka hän ei ole ollut paikalla tai ”tiennyt” asiasta mitään. Oikeuskäytännön mukaan esimiehen *pitää* tietää alaisensa tilanteesta. Usealla paikkakunnalla on ajautettu myös tilanteisiin missä suunniteltuja töitä siirretään, jotta saadaan ”luottovuoro” töihin, jolloin erikoistilanne saadaan turvallisesti ohi. Muodostuuko tästä tehtaille ”B-ryhmä” joka ei sitten yllättävää tilannetta selvitäkään, kun ei ole saanut harjoitella. Seisokkien väheneminen aiheuttaa jo tilanteen minkä seurauksena joku voi saada osalleen kattilan ylösajon usean vuoden välein.

Painelaitelaki ei aiheuttanut muutoksia, mutta organisaatioilla ja niiden muutoksilla on hyvin voimakas paine muuttaa painelaitteiden hoitoa ja valvontaa. Organisaatiot kevenevät ja varsinaista vastuuta kantavien henkilöiden tieto/taitotaso painelaitelaista, painelaitteista sekä niiden käytöstä ja kunnossapidosta saattaa olla puutteellista. Näillä tiedoilla mm. rekrytoidaan käytönvalvojat ja työlistetään heidät, unohtaen käytönvalvojan lain heille määräämät työt ja mahdollisuudet oman tieto/taitotason ylläpitoon.

On kuitenkin huomioitava, että työtehtävien muutos on ollut melkoinen myös johtoportaan, mutta lain tuomia vastuuta ei voida tältä osin ulkoistaa. Jokin kuitenkin mättää, kun käyttäjiltä, työnjohtolta, käytönvalvojilta, tarkastuslaitoksen edustajilta ja valvontaviranomaiselta tulee viestejä, joista ilmenee, että tilanne on huonontunut ja näyttää huononevan edelleen jollei tehdä jotain. Onko koulutuksen suunnittelu ja toteutus vienyt ohjaket käsiä? Konemestarien, rakennusmestarien ja teknikoiden koulutus lakkautettiin. Mistä löytyy tulevaisuudessa pätevät ja kokeneet vastuunkantajat, jotka näkevät vuoromestarin, kunnossapitomestarin, käyttömestarin tai käytönvalvojan vakanssin omakseen. Insinöörejä vastaaville vakansseille rekrytoidessani olen liian usein törmännyt jo siinä vaiheessa ilmoitukseen: Tämähän työ ei oikein ole minun toive, haen kyllä jatkossa insinöörin töitä.

Kattilalaitoksella on jossain pidetty katastrofiharjoitukset, hyvä näin, mutta tilanneharjoitukset pitäisi jossain viedä loppuun asti. Työsuojelupiiri toteaisi, että käytönvalvojalle on säilytetty niin paljon erilaisia tehtäviä, ettei hän ole voinut hoitaa painelaitetta ja valvoa käyttäjien koulutustasoa niin kuin painelaitelaissa ja KTM:n päätöksessä edellytetään. Tästä on seurannut yhden henkilön menehtyminen ja usean loukkaantuminen sekä suuret aineelliset vahingot. Tämän jälkeen syyttäjä määrittelisi ne vakanssit johdosta, jotka todellisen vastuun kantavat, sillä tuskin monellakaan vastuun kantajalla on tiedossa mistä he todella vastaavat. Meillä on esimerkkejä, jossa soodakattilan tulipesään on ajonaikana mennyt vettä ilman vaurioita, kun vastaavissa tilanteissa Ruotsissa on sattunut tulipesäräjähdyksiä. Eli potentiaalisia tilanteita suurille onnettomuuksille ja vaurioille on ollut. Onneen ei näissä tilanteissa pidä liiaksi luottaa. Pätevyys ja asiantuntevuus pitää säilyä painelaitteen valvonnassa.

Esimerkki: Voiko haltija edes painostaa käytönvalvojaa kunnossapitotöiden lykkäykseen, kuten vaihdetaan tulistikäyrät vasta kesäseisokissa? Entä jos jotain tapahtuu ja operaattori loukkaantuu?

Organisaatiokevennysten myötä on kattilalaitoksesta vastaavalle usein siirtynyt täysin vastuu kattilaveden käsittelystä. Tehtailta on häipynyt käyttöä tukeva asiantuntija-apu laboratorion ja useat tehtaat ovat kemikaalikauppioiden ”asiantuntijoiden” armolla. Nämä ovat hyvin sekoittaneet pakan, niin ettei mistään kartellisoitumisesta kemikalioiden käytössä voida puhua, vaan konsernien eri tehtaat käyttävät usein eri kemikaaleja.

Esimerkki: Voiko käytönvalvoja toimia tehtävässään lain vaatimalla tavalla ilman omia (tai edes puolueettomia) vesianalyysijä?

KTM:n päätös painelaitteen käytöstä määrittelee myös käytönvalvojan tehtävät. Tässä on kuitenkin määritelty vain osa niistä töistä jotka kasaantuvat käytönvalvojalle. Töiden oikea priorisointi käyttötilanteissa on ensiarvoisen tärkeää. On tilanteita, joissa on pystyttävä valitsemaan usean pahan väliltä. Löytyy mm tapaus vuosien takaa, jolloin kattilan valvonnassa tuli katkos kun ympäristöasiat painoivat päälle ja kattilalla tehtiin korjauksia tämän jälkeen muutama vuorokausi. Käytönvalvojan on pystyttävä kantamaan vastuu kattilahuoneessa ja kattilalla suoritettavista töistä omalta osaltaan. Hänen roolinsa seisokkien suunnittelussa on merkittävä, alkaen alasajosta, puhdistuksista ja työluvien kirjoittamisesta.

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY  
RAPORTTISARJA

- 1/2005 Suomen Soodakattilayhdistys ry  
Konemestaripäivä 26.1.2005, esitelmät  
Sokos hotelli Kaarle/UPM-Kymmene Oyj, Wisaforest, Pietarsaari  
26.1.2005 (16A0913-E0065)
- 2/2005 Suomen Soodakattilayhdistys ry  
Selvitys: Soodakattila tulevaisuudessa - materiaalivaihtoehtojen valinta osaprojekti  
Pekka Pohjanne, VTT/ Hannu Hänninen TKK/ Timo Kiesi, TKK  
14.1.2005 (16A0913-E0066)
- 3/2005 Suomen Soodakattilayhdistys ry  
Soodakattila-alan yhteistoiminta  
Vuosikertomus 2004  
31.3.2005 (16A0913-E0067)
- 4/2005 Suomen Soodakattilayhdistys ry  
Vuosikokous 31.3.2005, Silja Opera Helsinki  
Pöytäkirja (16A0913-E0068)
- 5/2005 Suomen Soodakattilayhdistys ry  
Soodakattilan perusinstrumentointiselvitys  
Pekka Jussila/Jaakko Pöyry Oy  
(16A0913-E0069) 29.4.2005
- 6/2005 Suomen Soodakattilayhdistys ry  
Soodakattilan lipeärenkaan instrumentointiselvitys  
Pekka Jussila/Jaakko Pöyry Oy  
(16A0913-E0070) 15.6.2005
- 7/2005 Suomen Soodakattilayhdistys ry  
Soodakattilapäivä 20.10.2005  
Best Western Hotel Haaga, Helsinki  
(16A0913-E0071) 13.10.2005

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY  
RAPORTTISARJA

- 1/2006 Suomen Soodakattilayhdistys ry  
Konemestaripäivä 26.1.2006, esitelmät  
Sokos Hotelli Seurahuone/Laminating Papers Oy, Kotka  
(16A0913-E0072) 18.1.2006
- 2/2006 Suomen Soodakattilayhdistys ry  
Soodakattila-alan yhteistoiminta  
Vuosikertomus 2005  
30.3.2006 (16A0913-E0073)
- 3/2006 Suomen Soodakattilayhdistys ry  
Vuosikokous 30.3.2006, If Vahinkovakuutusyhtiö Oy, Helsinki  
Pöytäkirja (16A0913-E0074)
- 4/2006 Suomen Soodakattilayhdistys ry  
Soodakattilapäivä 1.-3.11.2006  
Viking Line, M/S Mariella  
Laivaseminaari Helsinki – Tukholma - Helsinki  
(16A0913-E0075)