

Juuli Immonen

**SUOLAHAPON
REGENEROINTILAITOKSEN
ILMAPÄÄSTÖIHIN LIITTYVÄ BAT-SELVITYS**

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Diplomityö
Huhtikuu 2020

TIIVISTELMÄ

Juuli Immonen: Suolahapon regenerointilaitoksen ilmapäästöihin liittyvä BAT-selvitys
Diplomityö
Tampereen yliopisto
Ympäristö- ja energiatekniikan DI-tutkinto-ohjelma
Huhtikuu 2020

SSAB Europe Oy:n Hämeenlinnan tehtaan pääasiallista toimintaa eli rautametallien jalostusta koskeva parhaan käyttökelpoisen tekniikan vertailuasiakirja (engl. Best Available Techniques Reference Document, BREF) on päivittymässä ja päivitetty asiakirja astuu voimaan vuoden 2020 lopussa. Päivittymisen myötä muun muassa suolahapon regeneroinnin ilmapäästöjen raja-arvot tulevat todennäköisesti tiukentumaan huomattavasti. Suolahapon regenerointilaitoksella eli elvyttämöllä tehtaan peittauslinjan käyttämä suolahappo kierrätetään takaisin prosessiin pyrohydrolyyttisen regenerointireaktion kautta. Reaktiossa syntyy vetykloridia ja hiukkasia sisältävää savukaasua, jota seuraavissa prosessivaiheissa pestään vedellä. Valtaosa vetykloridista absorboituu pesunesteeseen muodostaen peittaukselle käyttökelpoista suolahappoa, mutta pieni osuus päätyy savukaasujen mukana ympäristöön. Tässä diplomityössä tutkitaan mahdollisuuksia SSAB Hämeenlinnan tehtaan elvyttämöiden vetykloridi- ja hiukkaspäästöjen alentamiseen.

SSAB Hämeenlinnan elvyttämöillä ovat jo nykyisellään käytössä kaikki vertailuasiakirjassa esitetyt ilmapäästöjen hallintaan liittyvät parhaat käyttökelpoiset tekniikat, mutta silti nykyisetkin päästörajat toisinaan ylittyvät. Diplomityössä pyrittiin kyselyn avulla selvittämään, millaisilla tekniikoilla muut eurooppalaiset elvyttämöt pääsevät lähelle vertailuasiakirjan luonnoksissa esitettyjä päästörajoja. Mahdollisia soveltuvia savukaasujen puhdistustekniikoita tutkittiin myös kirjallisuudesta. Lisäksi kokeellisena osuutena tutustuttiin savukaasupäästöjen mittaus- ja analyysimenetelmiin suorittamalla päästömittauksia Hämeenlinnan elvyttämöillä.

Vaikuttaa todennäköiseltä, että Hämeenlinnan elvyttämöille joudutaan hankkimaan uusia savukaasun puhdistuskomponentteja uusiin tiukempiin päästörajoihin pääsemiseksi. Kirjallisuuden ja muilta laitoksilta raportoitujen tietojen perusteella märkäpesurit, kuten venturi- ja täytekappalepesurit, vaikuttaisivat soveltuvan hyvin elvyttämöiden savukaasujen puhdistamiseen. Märkäpesureita voidaan pesutehon parantamiseksi asentaa savukanavaan useampia peräkkäin, kuten onkin ainakin yhdellä alhaisista päästöjä raportoineella elvyttämöllä tehty. Myös kirjallisuudesta löytyy viitteitä monivaiheisen puhdistuksen tehokkuudesta. Puhdistustehonsa puolesta myös märkä sähkösuodatin voisi soveltua elvyttämöiden savukaasujen puhdistukseen.

Päästömittauksia suorittaessa todettiin, että tulokset voivat vaihdella suurestikin sekä mitaussarjan sisällä että eri mitaussarjojen välillä. Lisäksi huomattiin, että tulosten hajontaa selittäviä tekijöitä voi olla haastavaa löytää. Elvyttämöiden toiminta vaikuttaakin olevan jossain määrin epävakaata, mikä häiritsee savukaasupesureiden optimaalista toimintaa ja aiheuttaa satunnaisia päästörajojen ylityksiä, joiden syitä ei aina pystytä paikantamaan. Riippumatta siitä, millaisia savukaasun puhdistusteknologioita SSAB Hämeenlinnan elvyttämöillä jatkossa hyödynnetään, prosessin vakaata toimintaa ja päästöjen hallintaa tulisi tukea prosessin tarkemmalla ajokäytännöllä ja luotettavilla mittalaitteilla.

Avainsanat: suolahapon regenerointi, paras käyttökelpoinen tekniikka, HCl-pitoisuus, hiukkaspitoisuus, savukaasupesuri

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -ohjelmalla.

ABSTRACT

Juuli Immonen: BAT report on air emissions from hydrochloric acid regeneration plant
Master of Science Thesis
Tampere University
Master's Degree Programme in Environmental and Energy Engineering
April 2020

Operation of SSAB Europe Oy Hämeenlinna steel plant is regulated by Ferrous Metals Processing Best Available Techniques reference document (FMP BREF). This reference document is in the process of being updated and the updated version should come into effect by the end of 2020. In the new reference document, emission limits associated with hydrochloric acid regeneration will most likely be significantly lower than the current ones. In a regeneration plant, used hydrochloric acid from steel pickling is recirculated back into the process via a pyrohydrolytic regeneration reaction. Flue gases produced in the reaction contain dust and hydrogen chloride, and after leaving the regeneration reactor they are washed with water. Most of the hydrogen chloride is absorbed into the water producing hydrochloric acid ready to be used again in the pickling line. However, a small portion of the hydrogen chloride escapes into the environment with the rest of the flue gas. The aim of this master's thesis is to investigate different possibilities to reduce hydrogen chloride and dust emissions from SSAB Hämeenlinna hydrochloric acid regeneration plants.

The regeneration plants in SSAB Hämeenlinna steel factory already employ all best available techniques specified in the reference document considering air emissions from hydrochloric acid regeneration. Still, even the current emission limits are sometimes exceeded. In the scope of this thesis, a questionnaire was created to find out what technologies are used in European hydrochloric acid regeneration plants that achieve emission limits close to the ones proposed in the drafts of the new FMP BREF. Suitable flue gas cleaning technologies were also researched from literature. As an experimental part of the thesis, emission measurements were performed in SSAB Hämeenlinna regeneration plants in order to get familiar with emission measurement and analysis methods.

It seems likely that new flue gas cleaning components are necessary in SSAB Hämeenlinna regeneration plants in order to achieve the new emission limits. Based on literature and information reported from other plants, wet scrubbers, such as venturis or packed bed scrubbers, seem to be suitable for flue gas cleaning in hydrochloric acid regeneration plants. Several wet scrubbers can be installed successively into the flue gas duct, and at least one regeneration plant reporting very low emission levels has employed this strategy. Results from literature also support the idea of multistage flue gas cleaning. Aside from wet scrubbers, a wet electrostatic precipitator could also be an effective and suitable option.

While performing the emission measurements, it was discovered that there may be considerable variation in the results both within the same measurement series, and between different measurement series. Providing explanations for the variation in the results also proved to be quite challenging. Indeed, the operation of SSAB Hämeenlinna regeneration plants seems to be somewhat unstable, which creates an unnecessary load for the scrubbers and results in the emission limits sometimes being randomly exceeded. Regardless of what flue gas cleaning technologies are employed in the future in SSAB Hämeenlinna regeneration plants, accurate process management and reliable measuring instruments play an important role in supporting the stability of the process and emission control.

Keywords: hydrochloric acid regeneration, Best Available Techniques, HCl-concentration, dust concentration, scrubber

The originality of this thesis has been checked using the Turnitin OriginalityCheck service.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on toteutettu yhteistyössä SSAB Europe Oy:n Hämeenlinnan tehtaan kanssa. Haluan kiittää SSAB:ta mielenkiintoisesta diplomityöaiheesta, tarvittavien resursien tarjoamisesta sekä mahdollisuudesta työn puitteissa tutustua itselleni uuteen aihealueeseen. Erityiset kiitokset ansaitsevat ohjaajani, Hämeenlinnan tehtaan ympäristöpäällikkö Minna Uosukainen sekä elvyttämön henkilökunta, joiden osaaminen ja kokemus olivat työni sisällölle sekä omalle oppimiselleni olennaisen tärkeitä. Kiitokset myös työni ohjaajille ja tarkastajille professori Timo Laaksoselle sekä yliopistonlehtori Elina Vuorimaa-Laukkaselle arvokkaista neuvoista, keskusteluista ja palautteesta diplomityöprosessin aikana.

Siitä, että koko opiskeluaikani on ollut elämäni antoisinta, on kiittäminen seuraavia tahoja: Ympäristöteekkarikilta, kiitos toisesta olohuoneesta, loputtomista sana-analyyseistä ja biomuovipussikeskusteluista. NääsPeksi, kiitos speksiperheeseen ottamisesta, taiteellisen ilmaisukanavan tarjoamisesta ja lukemattomista korvaamattomista muistoista. Eri-tyisen lämmin kiitos olemassaolostanne ja keskiviikkoilloista Bäckärillä eräille loistaville naisille, tiedätte kyllä, keitä olette. Petra ja Meri, kiitos yhteisistä nauruista, sushiövereistä ja vertaistuesta opinnoissa, mutta ennen kaikkea kiitos ystävydestä.

Kiitos perheelleni, joka on aina varauksetta kannustanut minua kaikessa mihin ryhdyn, vaikka heillä kestikin useamman vuoden oppia muistamaan mitä opiskelen. Suurimmat kiitokset haluan osoittaa Apelille siitä, että olet kulkenut rinnallani niin diplomityöprosessissa kuin muutenkin elämässä.

Tampereella, 28. huhtikuuta 2020

Juuli Immonen

SISÄLLYSLUETTELO

1	Johdanto	1
2	Suolahapon regenerointiprosessi ja siihen liittyvä teoria	3
2.1	Kuumavalssatun teräsnauhan peittäus suolahapolla	3
2.2	Suolahapon regenerointi ruiskupasutuksella	5
2.2.1	Regenerointireaktori	5
2.2.2	Syklonit	11
2.2.3	Väkevöijä	12
2.2.4	Imeytin	15
2.2.5	Savukaasupuhallin ja -pesuri	18
2.3	Muita suolahapon talteenoton teknologioita	20
3	Rautametallien jalostusta koskeva BAT-vertailuasiakirja	23
4	Kokeellinen osuus	28
4.1	Selvitys muiden elvyttämöiden toiminnasta	28
4.2	Päästömittaus	32
4.2.1	Suolahappopitoisuuden potentiometrinen määrittäminen	34
4.2.2	Hiukkaspitoisuuden gravimetrinen määrittäminen	35
4.2.3	Tulokset	35
4.2.4	Ulkopuolisen päästömittauksen vertailu omaan mittaukseen	38
5	Pohdinta	40
5.1	Puhdistusteknologioita hiukkas- ja HCl-päästöille	41
5.2	Prosessin ajokäytännöt	47
6	Yhteenveto	51
	Lähteet	53
	Liite A Elvytyslinja 2:n ajokuva	57
	Liite B Elvytyslinja 4:n ajokuva	58

KUVALUETTELO

2.1	Ruiskupasutukseen perustuva suolahapon regenerointiprosessi. Käytetty peittausliuos tulee prosessiin kuvan keskellä olevan väkevöijän kautta ja regenerointireaktio tapahtuu kuvassa vasemmalla olevassa reaktorissa. Reaktorista vetykloridia sisältävät savukaasut poistuvat sykloneihin ja sieltä edelleen väkevöijän läpi imeyttimeen, jossa vetykloridi absorboituu huuhteluveteen ja syntyvä suolahappo kerätään talteen. [8]	5
2.2	Kideveden vapautuminen FeCl ₂ -partikkelista ennen regenerointireaktiota (mukaillen [11]).	7
2.3	Aineen eri faasien kemiallinen potentiaali lämpötilan funktiona vakiopainneessa (mukaillen [14]).	13
2.4	Imeyttimenä toimivan absorptiokolonnin rakenne	16
2.5	Liukoisen kaasun absorptio nesteeseen kaksoisfilmitheorian mukaisesti (mukaillen [24]).	17
2.6	Elvyttämöiden savukaasupesurien rakenne ja pesunestekierto.	19
4.1	Esimerkkilaitoksen prosessikaavio. Kuvasta huomataan erityisesti erot savukaasun puhdistuskomponenttien lukumäärässä Hämeenlinnan elvyttämöihin verrattuna. Esimerkkilaitoksella on vain yksi sykloni, kun Hämeenlinnan elvyttämöillä on kaksi. Vastaavasti Hämeenlinnassa on vain yksi savukaasupesuri kummallakin elvyttämöllä, kun esimerkkilaitoksella pesureita on imeyttimen jälkeen kaikkiaan kolme.	30
4.2	Metlab STL Mini -päästömittauslaitteiston toimintaperiaate. Sondi työnnetään mittausyhteestä savukaasukanavaan, ja savukaasu imetään linjassa viimeisenä olevan pumpun avulla absorptiopullojen ja jäädyttimen läpi kaasukellolle. Kaasukellosa on mittarit kaasuvirtaukselle (l/min), imetylle kaasutilavuudelle (l) sekä sondin lämpötilalle (°C). Kuvassa oranssina esitettyä hiukkassuodatinta ei Hämeenlinnan tehtaan omassa mittauslaitteistossa ole, mutta sen paikka olisi linjassa heti sondin jälkeen.	33
4.3	Hämeenlinnan elvyttämöiltä mitatut poistokaasun HCl-pitoisuudet helmimaaliskuussa 2020. Kuvassa ELV4:n HCl-pitoisuudet on esitetty sinisinä pylväinä ja ELV2:n pitoisuudet violetteina. Ulkopuolisen mittaajan suorittamien päästömittausten tulokset on esitetty kuvassa oranssilla. Lisäksi kuvaan on merkitty nykyinen HCl-pitoisuuden luparaja sekä uuden FMP BREFin 1. luonnoksessa esitetty raja-arvo.	36

- 5.1 ELV2:lta mitatut poistokaasun HCl- ja hiukkaspitoisuudet vuosilta 2014-2019. Kuvassa on esitetty myös nykyisen ympäristöluvan mukaiset luparaja-arvot kummallekin päästölle, sekä päivittyvän FMP BREFin ensimmäisessä luonnoksessa esitetyt uudet raja-arvot. Hiukkaspäästöjä koskevaan kuvaajaan on lisäksi laskettu hiukkaspitoisuus kuivassa kaasussa, jos savukaasun kosteuspitoisuus on 50 til-%. 41
- 5.2 ELV4:lta mitatut poistokaasun HCl- ja hiukkaspitoisuudet vuosilta 2014-2019. Kuvassa on esitetty myös nykyisen ympäristöluvan mukaiset luparaja-arvot kummallekin päästölle, sekä päivittyvän FMP BREFin ensimmäisessä luonnoksessa esitetyt uudet raja-arvot. Hiukkaspäästöjä koskevaan kuvaajaan on lisäksi laskettu hiukkaspitoisuus kuivassa kaasussa, jos savukaasun kosteuspitoisuus on 50 til-%. 42

TAULUKKOLUETTELO

2.1	Klooria muodostavien sivureaktioiden Gibbsin energiat välillä 100-700 °C. .	10
3.1	Suolahapon regeneroinnin HCl- ja hiukkaspäästöjen raja-arvot eri asiakirjoissa	26

LYHENTEET JA MERKINNÄT

BAT	paras käyttökelpoinen tekniikka (engl. Best Available Technology)
BET	ominaispinta-alan määritysmenetelmä (Brunauer-Emmet-Teller)
BREF	BAT-vertailuasiakirja (engl. BAT Reference Document)
ELV2	SSAB Hämeenlinnan tehtaan elvytyslinja 2:sta käytetty lyhenne
ELV4	SSAB Hämeenlinnan tehtaan elvytyslinja 4:sta käytetty lyhenne
<i>F</i>	voima
FMP BREF	rautametallien jalostusta koskeva BAT-vertailuasiakirja (engl. Ferrous Metals Processing BREF)
<i>G</i>	Gibbsin energia
<i>H</i>	entalpia
IED	teollisuuden päästöjä koskeva direktiivi (engl. Industrial Emissions Directive)
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control
λ	ilmakerroin
<i>m</i>	massa
<i>S</i>	entropia
TWG	tekninen työryhmä (engl. Technical Working Group)

1 JOHDANTO

SSAB on maailmanlaajuisesti toimiva teräsyhtiö. Ruotsalainen SSAB AB yhdistyi tammikuussa 2014 suomalaisen Rautaruukki Oyj:n kanssa, jolloin Rautaruukin Suomessa sijainneet tehtaot siirtyivät SSAB:lle. SSAB-konserniin kuuluu viisi divisioonaa: pitkälle kehiteltyä lujaa terästä ja nuorrutusterästä valmistava SSAB Special Steels, nauha-, kvarttolevy- ja putkituotteita valmistava SSAB Europe, Yhdysvalloissa kvarttolevytuotteita valmistava SSAB Americas, teräksen jakeluun Pohjoismaissa ja Baltiassa keskittyvä Tibnor sekä kestävä kehityksen mukaisia rakennusratkaisuja tarjoava Ruukki Construction. Suomessa sijaitsevat tehtaot kuuluvat SSAB Europe -divisioonaan. Divisioonan tuotevalikoimaan kuuluvat kuuma- ja kylmävalssatut sekä metalli- ja maalipinnoitetut terästuotteet. SSAB Europe Oy:n Hämeenlinnan tehtaalla valmistetaan kylmävalssattuja, metallipinnoitettuja ja maalipinnoitettuja ohutlevyjä sekä ohutseinäputkia ja rakenneputkia.

Teräs saapuu Hämeenlinnan tehtaalle Raahesta junalla kuumavalssattuina keloina. Ennen muihin tuotantovaiheisiin siirtymistä kaikki saapuvat kelat käsitellään Hämeenlinnan tehtaalla peittauslinjalla. Peittauksessa teräsnauhan pinnasta poistetaan kuumavalssauksessa syntynyt rautaoksidista koostuva hilsekerros ajamalla nauha suolahappokylvyn läpi. Peittauslinjan käyttämä suolahappo regeneroidaan eli kierrätetään takaisin käyttöön pyrohydrolyyttisen regenerointireaktion kautta Hämeenlinnan tehtaalla kahdella suolahapon regenerointilaitoksella eli elvyttämöllä. Regeneroinnin sivutuotteena syntyy rautaoksidia, joka hyödynnetään teollisuuden raaka-aineena. Regenerointilaitoksen toimintaa käsitellään diplomityön luvussa 2.

Hämeenlinnan tehtaalla pääasiallista toimintaa eli rautametallien jalostusta koskeva BAT-vertailuasiakirja (engl. Ferrous Metals Processing BAT Reference Document, FMP BREF) on päivittymässä ja uuden version tarkoitus astua voimaan vuoden 2020 lopussa. BAT-vertailuasiakirjoissa kootaan yhteen tiettyä toimialaa koskevia parhaita käytökelpoisia tekniikoita, ja niissä määritellään muun muassa ylärajat tietyille ympäristöön kohdistuville päästöille. BAT-vertailuasiakirjoissa määritellyt päästörajat ovat sitovia myös kansallisessa luvituksessa, eli Suomen viranomaiset eivät voi ympäristöluvissa määrätä korkeampia päästörajajoja, kuin mitä vertailuasiakirjoissa esitetään. Asiakirjan tultua voimaan toiminnanharjoittajilla on puoli vuotta aikaa tehdä selvitys ympäristöluvan tarkastamisen tarpeesta, eli vastaako laitoksen ympäristölupa vertailuasiakirjassa määriteltyjä päästötaseja. Jos ei vastaa, täytyy ympäristölupa tarkastaa ja tarkastamisen jälkeen toiminnanharjoittajalla on neljä vuotta aikaa osoittaa pystyvänsä noudattamaan uusia päästömääräyksiä. BAT-periaatteita ja lainsäädännön vaatimuksia käsitellään tarkemmin luvussa 3.

Päivittyvän FMP BREFin luonnoksissa on esitetty suolahapon regeneroinnin ilmapäästöille uusia, entistä tiukempia raja-arvoja. Suolahapon regeneroinnin ilmapäästöt koostuvat lähinnä vetykloridista (HCl) ja hiukkasista. SSAB Hämeenlinnan tehtaan molemmat elvyttämöt ylittävät ehdotetut uudet päästörajat selvästi sekä vetykloridin että erityisesti hiukkaspäästöjen osalta, vaikka elvyttämöillä on jo käytössä FMP BREFissä määriteltyjä, parhaan käyttökelpoisen tekniikan periaatteiden mukaisia ratkaisuja. Diplomityön tarkoituksena oli selvittää mahdolliset keinot ja kustannukset, joilla elvyttämöiden päästöjä voitaisiin alentaa.

Työssä käsitellään suolahapon regenerointiprosessin teoriaa sekä BAT-vertailuasiakirjoihin liittyvää lainsäädäntöä erityisesti ilmapäästöjen näkökulmasta. Työn yhtenä tavoitteena oli selvittää muilta eurooppalaisilta elvyttämöiltä, millaisilla tekniikoilla niillä päästään alhaisempiin päästötasoihin. FMP BREFiä varten raportoitujen tietojen perusteella valittiin laitoksia, jotka pääsevät lähelle uusia ehdotettuja päästötasoja, ja näille laitoksille lähetettiin niiden toimintaa ja ilmapäästöjä koskeva kysely. Laitoksilta saatujen tietojen ohella tutkittiin mahdollisesti käyttökelpoisia päästöjen hallintamenetelmiä myös kirjallisuudesta. Lisäksi työssä tutustuttiin savukaasupäästöjen mittaumenetelmiin suorittamalla päästömittauksia Hämeenlinnan elvyttämöillä.

2 SUOLAHAPON REGENEROINTIPROSESSI JA SIIHEN LIITTYVÄ TEORIA

Suolahapon regenerointilaitoksen eli elvyttämön tarkoituksena on kierrättää teräksen peittauksessa käytetty suolahappo takaisin prosessiin termisen regenerointireaktion kautta. Peittauksessa teräskelojen pinnasta poistetaan siihen kuumavalssauksessa muodostunut, lähinnä rautaoksidista koostuva hilse upottamalla teräsnauha kuumaan suolahappoon. Rautaoksidi liukenee suolahappoon ja samalla happokylvyn teho laskee, joten linjalle täytyy säännöllisesti tuoda uutta suolahappoa. Koska suolahappoa kuluu suuria määriä, on kannattavaa kierrättää käytetty happo takaisin prosessiin.

Tässä luvussa kuvataan suolahapon regenerointiprosessiin liittyvää kemiaa ja termodynamiikkaa sekä prosessin eri osien toimintaa. Teoriaa käsitellään yleisellä tasolla, mutta laitosten toiminnan ja komponenttien tarkemmat kuvaukset sekä prosessiarvot koskevat nimenomaan SSAB Hämeenlinnan elvyttämöitä.

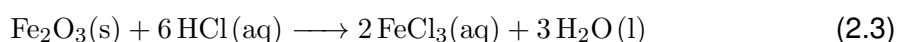
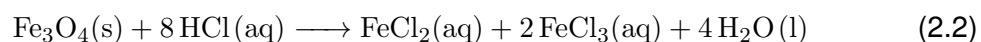
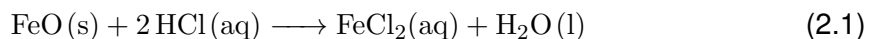
2.1 Kuumavalssatun teräsnauhan peittäus suolahapolla

Korkeissa lämpötiloissa, esimerkiksi kuumavalssauksen aikana, teräksen pintaan muodostuu raudan eri oksideista koostuva hilsekerros. Hilse on haitaksi seuraavissa prosessivaiheissa, joten se pyritään poistamaan mahdollisimman tehokkaasti. Toimivin ja eniten käytetty tekniikka on peittaukseksi kutsuttu hilseen poisto happokylvyn avulla. Peittäus on SSAB:n Hämeenlinnan tehtaalla ensimmäinen prosessivaihe ja kaikki tehtaalle saapuvat teräskelat kulkevat sen kautta ennen muille tuotantolinjoille siirtymistä. Peittäuslinjan prosessiosa koostuu kolmesta happoaltaasta, joiden läpi teräsnauha kulkee rautaoksidihilseen poistamiseksi. Hämeenlinnan peittäuslinjan maksiminopeus on 180 m/min. [1]

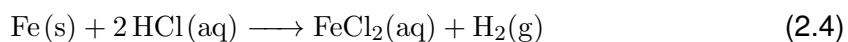
Happona peittauksessa voidaan käyttää esimerkiksi typpihappoa (HNO_3), rikkihappoa (H_2SO_4) tai suolahappoa (HCl). Tavallisesti hiiliterästen peittauksessa käytetään pelkkää rikkihappoa tai suolahappoa, ja ruostumattomien terästen peittauksessa suola- tai fluorihapon ja typpihapon seosta. [2] SSAB Hämeenlinnan tehtaalla käsitellään hiiliteräksiä, joten peittauksessa käytetään suolahappoa. Suolahappo soveltuu erinomaisesti teräsnauhan peittäamiseen teollisessa mittakaavassa, sillä se liuottaa oksideita teräksen pinnasta huomattavasti esimerkiksi rikkihappoa nopeammin ja sen avulla saavutetaan hyvä teräksen pinnanlaatu. Suolahapon käyttö on perusteltua myös taloudellisesta ja ympäris-

tönsuojelullisesta näkökulmasta, koska se pystytään käyttämään uudelleen lähes täydellisesti: suolahapon termisen regeneroinnin saanto voi olla jopa 99 %. [3]

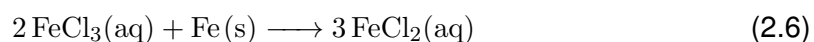
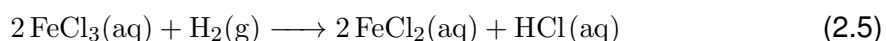
Teräsnauhan pintaan muodostunut hilse koostuu kolmesta kerroksesta, joista kukin sisältää pääasiassa tiettyä raudan oksidia. Sisin kerros koostuu wustitiitista (FeO), keskimäinen magnetiitista (Fe₃O₄) ja uloin hematitiitista (Fe₂O₃). [2] Peittauksessa raudan eri oksidit liukenevat suolahappoon seuraavien reaktioyhtälöiden [2] mukaisesti:



Lisäksi sivureaktiona teräs liukenee suolahappoon muodostaen rautakloridia ja vetykaasua seuraavasti:



Hämeenlinnan tehtaalla suolahapon pitoisuus peittausliuoksessa on noin 19-20 % (g/l) ja liuoksen lämpötila noin 90 °C. [1] Sivureaktion hillitsemiseksi ja peittausprosessin nopeuttamiseksi peittausliuokseen lisätään inhibiittoria, jonka tavoitepitoisuus liuoksessa on 0,08 % [4]. Suurin osa reaktioissa 2.2 ja 2.3 syntyvästä rauta(III)kloridista (FeCl₃) pelkistyy rauta(II)kloridiksi (FeCl₂) joko metallisen raudan tai sivureaktiossa 2.4 syntyvän vetykaasun vaikutuksesta seuraavasti [5]:

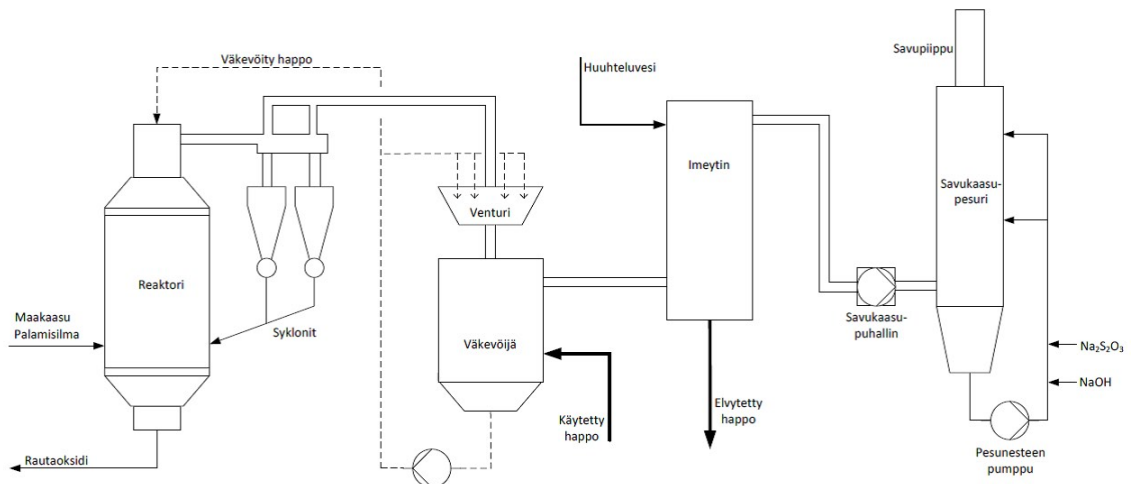


Yllä esitettyjen pelkistymisreaktioiden seurauksena käytetyn peittausliuoksen sisältämä rautakloridi on pääasiallisesti rauta(II)kloridia. Käytetty peittausliuos poistuu peittauslinjalta elvyttämölle teräksen kulkusuunnasta katsottuna ensimmäisestä happoaltaasta, ja elvytettyä happoa lisätään viimeiseen altaaseen. Käytetty peittausliuos sisältää noin 4-6 % suolahappoa ja 23-27 % rauta(II)kloridia. [1]

Peittauksen jälkeen nauha huuhdellaan vedellä neljässä huuhtelualtaassa, ja lopuksi ilmakeivataan noin 75 °C:n lämpötilassa. Hämeenlinnan peittauslinja on jatkuvatoiminen, mikä tarkoittaa, että uusi nauha hitsataan kiinni edellisen loppupäähän eikä prosessi pysähdy uuden kelan tullessa linjalle. Nauha ei saisi pysähtyä prosessiosassa mistään muustakaan syystä, koska muuten suolahappo ehtii syövyttää rautaoksidikerroksen lisäksi myös itse terästä reaktioyhtälön 2.4 mukaisesti. Nauhan jatkuva liike mahdollistetaan nauhavaraajilla linjan molemmissa päissä. [1]

2.2 Suolahapon regenerointi ruiskupasutuksella

SSAB Hämeenlinnan tehtaalla on kaksi samanlaista elvyttämöä (myöhemmin tekstissä ELV2 ja ELV4), ja tuotantotilanteen mukaan voidaan ajaa joko vain toista kerrallaan tai molempia samanaikaisesti. Hämeenlinnan elvyttämöillä on käytössä ruiskupasutusprosessi (spray roasting), joka on yleinen teollisen mittakaavan regenerointilaitoksissa, koska sen avulla pystytään käsittelemään suuria määriä käytettyä peittausliuosta [6] [7]. Ruiskupasutus on pyrohydrolyyttinen regenerointiprosessi, jossa suolahappo erotetaan termisesti käytetystä peittausliuoksesta. Käytetty liuos kulkeutuu peittauslinjalta putkea pitkin elvyttämöille, jossa se varastoidaan käytetyn hapon säiliöön. Säiliöstä happo johdetaan väkevöijään ja väkevöijän kierrosta edelleen reaktoriin, jossa regenerointireaktio tapahtuu. Reaktorista vetykloridia sisältävät savukaasut kulkeutuvat syklonien ja väkevöijän kautta imeyttimeen, josta varsinainen lopputuote eli elvytetty happo saadaan talteen vetykloridin liuetessa veteen. Imeyttimestä savukaasut poistuvat savukaasupuhaltimen ja -pesurin kautta savupiippuun. Ruiskupasutukseen perustuvan regenerointilaitoksen yleinen prosessikaavio on esitetty kuvassa 2.1. Hämeenlinnan laitosten tarkat ajokuvat on esitetty liitteissä A ja B.



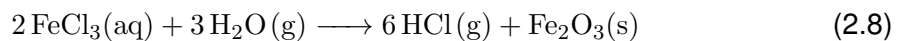
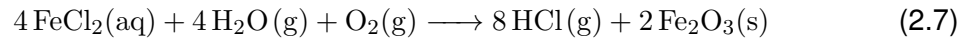
Kuva 2.1. Ruiskupasutukseen perustuva suolahapon regenerointiprosessi. Käytetty peittausliuos tulee prosessiin kuvan keskellä olevan väkevöijän kautta ja regenerointireaktio tapahtuu kuvassa vasemmalla olevassa reaktorissa. Reaktorista vetykloridia sisältävät savukaasut poistuvat sykloneihin ja sieltä edelleen väkevöijän läpi imeyttimeen, jossa vetykloridi absorboituu huuhteluveteen ja syntynyt suolahappo kerätään talteen. [8]

Seuraavissa kappaleissa kuvataan regenerointiprosessin eri komponentit ja niiden toimintaan liittyvää teoriaa.

2.2.1 Regenerointireaktori

Itse regenerointireaktio tapahtuu lieriömäisessä, sisäpuolelta tulen- ja haponkestävällä tiilellä vuoratussa reaktorissa. Väkevöity happo suihkutetaan reaktoriin sen yläosasta

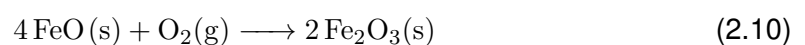
hienona sumuna noin 3-5 bar:n paineella. Happosuuttimia on molemmissa reaktoreissa 7. Kummassakin reaktorissa on kolme tangentiaalista maakaasupoltinta, joista kustakin syötetään maakaasua reaktoriin keskimäärin noin 90 m³/h. Reaktorissa on kolme vyöhykettä, joiden lämpötilat vaihtelevat poltinvyöhykkeen noin 600-700 °C:sta yläosan noin 400-500 °C:een. [9] Happopisaroiden pudotessa alaspäin reaktorissa niiden sisältämä rautakloridi alkaa hajota termisesti seuraavien reaktioyhtälöiden mukaisesti [3]:



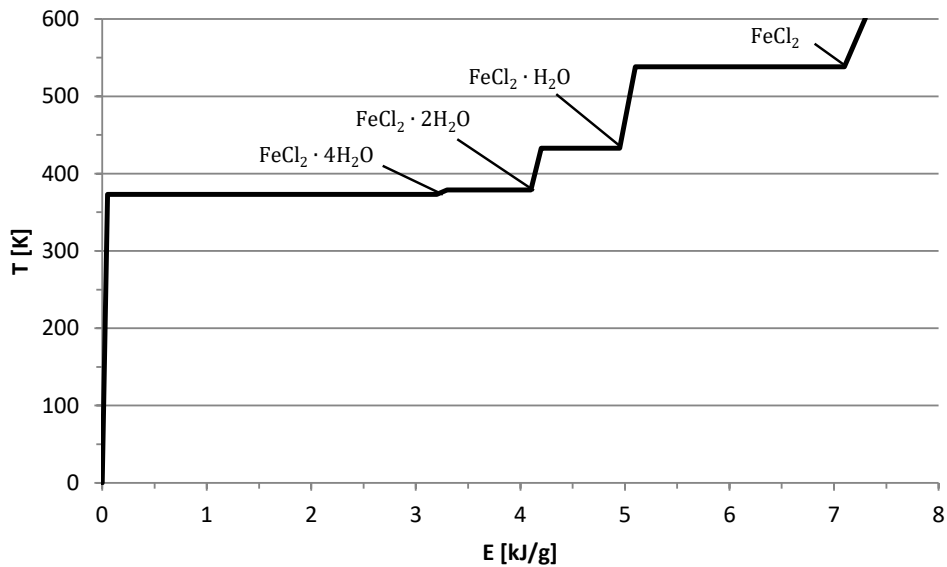
Reaktion lopputuotteina saadaan rautaoksidia (Fe₂O₃) ja kaasumaista vetykloridia. Koska käytetyn hapon sisältämästä rautakloridista suurin osa on FeCl₂:a, vallitseva reaktio on yhtälön 2.7 mukainen. Kyseinen reaktio vaatii tapahtuakseen suuria määriä energiaa, koska käytetyn peittausliuoksen sisältämän veden täytyy haihtua ennen kuin varsinainen rautakloridin hajoaminen alkaa. Regenerointireaktiosta voidaan erottaa useita vaiheita: happopisaran tullessa reaktoriin sen lämpötila ensin nousee veden kiehumispisteeseen 373 K. Tämän jälkeen vapaa vesi alkaa haihtua pisarasta ja rautakloridi konsentroituu partikkelin pinnalle kunnes se saavuttaa kriittisen konsentraation 63,6 m-% [10]. Tällöin kaikki FeCl₂ on sitoutunut kidevedelliseen hydraattimuotoonsa FeCl₂ · 4H₂O ja on muodostunut pallomainen partikkeli, jonka sisällä on edelleen vettä. Tetrahydraatti muodostaa pisaran pinnalle kiinteän kuoren, jota partikkelin sisälle jäänyt vesi ei enää läpäise ja tästä eteenpäin rauta(II)kloridipartikkeli käyttäytyy kiinteän aineen tavoin. Lämpötilan kohotessa edelleen kuoren sisälle jäänyt vesi höyrystyy nostaen muodostuneen partikkelin sisäistä painetta ja aiheuttaen sen laajenemisen. [11]

Vapaan veden haihduttua partikkeli lämpenee edelleen kunnes saavuttaa 379 K:n lämpötilan. Tällöin tetrahydraatista vapautuu kaksi vesimolekyyliä ja muodostuu dihydraatti. Jäljelle jäävät kaksi vesimolekyyliä vapautuvat kahdessa vaiheessa, ensimmäinen 433 K:ssa ja viimeinen 538 K:ssa. Kideveden vapautumisen lämpötila-asteleet energian funktiona on esitetty kuvassa 2.2. Kuvaajassa lämpötilat riippuvat syötetystä energiasta raudan massayksikköä kohden. Energian numeroarvot ovat suuntaa-antavia. [11]

Varsinainen regenerointireaktio tapahtuu 538 K:ssa kaiken kideveden vapauduttua seuraavan kaksivaiheisen mekanismin mukaisesti [12]:



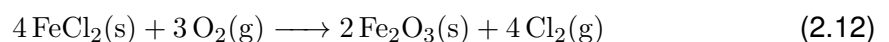
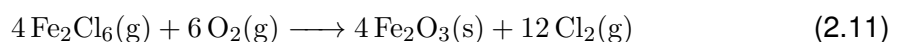
Yllä kuvattu reaktiomekanismi on ideaalinen tilanne, ja todellinen reaktio riippuu reaktorissa vallitsevasta lämpötilasta ja läsnä olevista kaasuista. Reaktioyhtälöistä nähdään, että ideaalisen reaktion mukainen hematitiin muodostuminen vaatii toteutuakseen noin



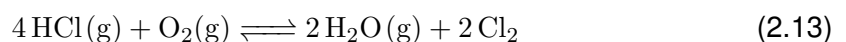
Kuva 2.2. Kideveden vapautuminen FeCl_2 -partikkelista ennen regenerointireaktiota (muokailen [11]).

nelinkertaisen määrän vesihöyryä happeen verrattuna. Lisäksi reaktorin lämpötilan tulisi pysyä alle 900 K:ssa. Teollisen mittakaavan reaktoreissa nämä ehdot saadaan tavallisesti toteutumaan, joten regenerointireaktion voidaan pääasiallisesti ajatella tapahtuvan reaktioyhtälöiden 2.9 ja 2.10 mukaisesti. [12]

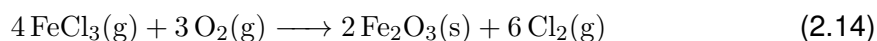
Mahdollisten sivureaktioiden tunteminen on kuitenkin olennaista savukaasun koostumuksen ja elvyttämön ilmapäästöjen ennustamisen kannalta. Sivureaktioidenkin tapahtuminen on periaatteessa mahdollista, jos reaktorin kaasukehän koostumuksessa tai lämpötiloissa tapahtuu muutoksia, esimerkiksi laitoksen alas- tai ylösajon aikana. Päästöjen näkökulmasta erityisesti klooria (Cl_2) muodostavat sivureaktiot ovat epätoivottuja, sillä aiemmissa selvityksissä on todettu, että savukaasun korkea klooripitoisuus on suurin yksittäinen syy savukaasupesurin puhdistustehon riittämättömyydelle ja sitä kautta korkeille HCl-päästöille [13]. Seuraavat reaktioyhtälöt kuvaavat mahdollisia klooria muodostavia sivureaktioita:



Lisäksi prosessissa voi muodostua klooria niin sanotun Deacon-tasapainon mukaisesti



sekä rauta(III)kloridin reagoiessa hapen kanssa



Yhteistä kaikille yllä esitetyille reaktioille on, että reaktiossa on lähtöaineena happea, mutta ei vesihöyryä, ja happiylimäärä edistääkin kloorin muodostumista reaktorissa. [12] Reaktorissa voi olla ylimäärin happea esimerkiksi jos polton ilmakerroin on korkea ($\lambda > 1$), tai jos elvyttämön alipaineinen prosessi ei ole täysin tiivis, jolloin sinne pääsee vuotamaan ilmaa.

Tällä hetkellä Hämeenlinnan molempia elvyttämöitä ajetaan yli-ilmalla, ilmakertoimen ohjearvon ollessa ELV2:lla 1,35 ja ELV4:lla 1,25 [8]. Reaktorin valmistajan mukaan HCl-päästöjen kannalta optimaalinen ilmakertoimen arvo olisi 1, mutta yli-ilma pienentää rautaoksidin kloridipitoisuutta. Nykyisin, kun rautaoksidin kloridipitoisuudelle ei ole enää niin tarkkoja vaatimuksia, voisi olla mahdollista pienentää ilmakerrointa päästöjen kannalta paremmalle tasolle. Kaikkien klooria muodostavien reaktioiden lähtöaineita on saatavilla myös reaktorin ulkopuolella, joten ne voivat periaatteessa tapahtua myös muissa prosessin osissa.

Klooria muodostavien sivureaktioiden tapahtumista prosessin eri osissa voidaan ennustaa reaktioiden termodynaamisten suureiden perusteella. Tärkeimmät termodynaamiset suureet ovat sisäenergia U , entalpia H , entropia S ja Gibbsin energia G . Näiden perusteella voidaan päätellä, onko tarkasteltavan reaktion termodynaamisesta näkökulmasta mahdollista tapahtua tietyissä olosuhteissa.

Systeemit pyrkivät luonnostaan kohti mahdollisimman matalaa ja termodynaamisesti stabiilia energiatilaa. Systeemin sisäenergia on tilafunktio, eli sen arvo ei riipu prosessista, jonka kautta tarkasteltavaan tilaan on päädytty, vaan on aina tietyssä tilassa sama. Tavallisesti systeemien energiasisältöä kuvataan sisäenergiasta johdetun apusuureen, entalpian, kautta. Entalpia huomioi sisäenergian lisäksi paineen p ja tilavuuden V , ja se määritellään seuraavasti:

$$H = U + pV \quad (2.15)$$

Vakiopaineessa entalpian muutos on yhtä suuri kuin systeemin ja ympäristön välillä siirtynyt lämpömäärä. Kemialliset reaktiot tapahtuvat usein vakiopaineessa, kuten myös elvyttämön reaktorin tapauksessa, jossa p = reaktorin paine. Tämän vuoksi kemiallisiin reaktioihin liittyviä energian muutoksia määritetäänkin usein enemmän entalpian kuin sisäenergian kautta. Reaktiota kutsutaan endotermiseksi jos se sitoo energiaa eli jos $\Delta H > 0$, ja eksotermiseksi jos se vapauttaa energiaa eli jos $\Delta H < 0$. Termodynaamisia suureita tarkastellaan tyypillisesti systeemin näkökulmasta, eli systeemiin sitoutunut energia on etumerkiltään positiivista, ja systeemistä ympäristöön vapautunut energia negatiivista. Pyrkimys minimienergiaan tarkoittaa, että eksotermisyys edistää reaktion spontaaniutta, mutta myös endotermiset reaktiot voivat olla spontaaneja. [14]

Minimienergian lisäksi systeemit pyrkivät luontaisesti kohti mahdollisimman suurta entropiaa. Termodynamiikan toisen pääsäännön mukaan eristetyn systeemin entropia kasvaa

spontaanisissa prosessissa. Systeemin entropian muutos määritellään seuraavan yhtälön avulla [14]:

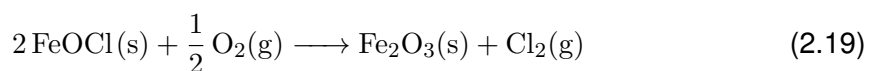
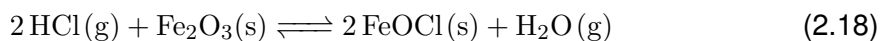
$$\Delta S = \int \frac{dq_{rev}}{T} \quad (2.16)$$

Kemialliset reaktiot tapahtuvat harvoin eristetyissä systeemeissä, joten prosessin spontaaniuden ehtona on, että systeemin ja ympäristön entropia kokonaisuutena kasvaa. Ympäristön entropian muutoksen määrittäminen voi olla hankalaa, mutta Gibbsin energian kautta myös eristämättömässä systeemissä tapahtuvien reaktioiden spontaaniutta voidaan tarkastella pelkästään systeemin muuttujien avulla. Gibbsin energian määritelmässä yhdistyvät pyrkimykset maksimientropiaan ja minimienergiaan. Se siis huomioi entalpian ja entropian muutokset sekä lämpötilan vaikutuksen seuraavan yhtälön mukaisesti:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.17)$$

Reaktion spontaaniuden edellytyksenä on negatiivinen Gibbsin energian muutos, eli $\Delta G < 0$, ja tasapainotilassa $\Delta G = 0$. Reaktion spontaaniuden määrittävät siis kaksi tekijää, entalpia ja entropia. Yhtälöstä 2.17 nähdään, että reaktio on aina spontaani, jos se on eksoterminen ja sen entropian muutos on positiivinen. Vastaavasti reaktio ei ole koskaan spontaani, jos se on endoterminen ja sen entropian muutos negatiivinen. Muissa tapauksissa entalpian ja entropian muutosten suuruuksien keskinäinen suhde määrittelee reaktion spontaaniuden ja huomataan, että entropiatermin vaikutus kasvaa korkeissa lämpötiloissa. [14]

Tarkastelemalla klooria muodostavien reaktioiden termodynaamisia suureita voidaan yrittää arvioida, missä prosessin vaiheessa kloorin muodostuminen on mahdollista. Reaktioyhtälön 2.13 mukainen Deacon-tasapaino vaatii katalyytin alle 527 °C lämpötiloissa, koska ilman sitä reaktio on niin hidaskäyttöinen, ettei se käytännössä etene. [15] Toisaalta aiemmassa diplomityössä HSC Chemistry 5.11-ohjelmistolla tehdyn mallinnuksen mukaan reaktio on termodynaamisesti spontaani vain alle 600 °C:ssa [13]. Katalyyttinä voi toimia kiinteä metallioksidi, kuten rautaoksidi. Reaktio tapahtuu kahdessa vaiheessa, esimerkiksi hematiitin (Fe_2O_3) toimiessa katalyyttinä seuraavasti [15]:



Ensimmäisessä vaiheessa vetykloridi absorboituu rautaoksiidiin, toisessa vaiheessa vapautuu kloorikaasua ja rautaoksidikatalyytti palautuu ennalleen. Reaktion ensimmäinen vaihe on tasapainoreaktio, jonka etenemiseen vaikuttaa vesihöyryn osapaine: kuten jo aiemmin todettiin, riittävän suuri vesihöyryn osuus hillitsee kloorin muodostumista.

Reaktion ensimmäinen vaihe on eksoterminen ja toinen endoterminen. Siirtymämetallikatalyytit, kuten rauta, mahdollistavat ensimmäisessä vaiheessa riittävän matalan entalpiamuutoksen, jotta kokonaisreaktion entalpiamuutos ja Gibbsin energia jäävät nega-

tiivisiksi ja reaktio voi tapahtua. Reaktorissa on koko ajan läsnä rautaoksidia ja sen yläosassa lämpötila on enää noin 400 °C, joten klooria voi muodostua Deacon-tasapainon mukaisesti reaktorin yläosissa ennen savukaasun poistumista sykloneihin. Toisaalta rautaoksidia, kuten myös reaktion muita lähtöaineita, on savukaasussa saatavilla koko prosessin ajan, joten klooria voi muodostua Deacon-tasapainon mukaisesti myös reaktorin ulkopuolella esimerkiksi sykloneissa tai väkeväijässä, joissa lämpötilat ovat matalampia kuin reaktorissa. [13] [15]

Rauta(III)kloridin reaktio hapen kanssa yhtälön 2.14 mukaisesti on mallinnuksen mukaan termodynaamisesti spontaani reaktorin lämpötiloissa [13]. Reaktion tapahtuminen riippuu rauta(III)kloridin pitoisuudesta käytetyssä peittäusliuoksessa. Reaktioyhtälöiden 2.5 ja 2.6 mukaisen pelkistymisen vuoksi rauta(II)kloridia on käytetyssä peittäusliuoksessa enemmän kuin rauta(III)kloridia, joten sen merkitys kloorin muodostumiselle ei välttämättä ole kovin suuri. Korkeat rauta(III)kloridipitoisuudet käytetyssä peittäusliuoksessa edistävät kuitenkin kloorin muodostumista prosessissa. Reaktion termodynamiikkaa on mallinnettu 100 °C:een asti ja mallinnuksessa sen Gibbsin energia on sitä negatiivisempi mitä alhaisempi on lämpötila. Kloorikaasua voi tällä mekanismilla muodostua periaatteessa missä tahansa prosessin vaiheessa, jos rauta(III)kloridia on saatavilla. [13] Reaktiossa 2.11 kaasumaisen rauta(III)kloridin muodostama dimeeri Fe_2Cl_6 ja happi reagoivat rautaoksidiksi ja kloorikaasuksi. Reaktion on laskettu olevan termodynaamisesti spontaani reaktorin lämpötiloissa ja myös sen Gibbsin energia on negatiivisempi alhaisemmissa lämpötiloissa. Tämänkin reaktion tapahtumiselle on olennaista käytetyn peittäusliuoksen rauta(III)kloridipitoisuus. [16]

Yhtälön 2.12 mukainen rauta(II)kloridin ja hapen välinen reaktio on termodynaamisesti spontaani noin 1300 °C:een asti ja välillä 0-1300 °C reaktion Gibbsin energia pienee lämpötilan laskiessa [16]. Kyseisen reaktion mukaisesti voi siis muodostua klooria ainakin reaktorissa, väkeväijässä ja imeyttimeissä, joissa kaikissa on saatavilla rauta(II)kloridia käytetystä peittäusliuoksesta. Sellaisissa prosessin osissa, joissa käytettyä peittäusliuosta ei kierrä, reaktio voi tapahtua jos savukaasussa on jäljellä reagoimatonta rauta(II)kloridia. Edellä kuvatuille klooria muodostaville reaktioille lasketut Gibbsin energiat lämpötilavälillä 100-700 °C on koottu taulukkoon 2.1.

Taulukko 2.1. Klooria muodostavien sivureaktioiden Gibbsin energiat välillä 100-700 °C.

T(°C)	Reaktio 2.11 ΔG (kJ) [16]	Reaktio 2.12 ΔG (kJ) [16]	T(°C)	Reaktio 2.13 ΔG (kJ) [13]	Reaktio 2.14 ΔG (kJ) [13]
127	-536,221	-272,445	100	-66,218	-464,756
227	-500,908	-269,098	200	-53,024	-417,994
327	-466,633	-265,492	300	-39,698	-372,518
427	-433,730	-261,810	400	-26,285	-328,332
527	-402,467	-258,278	500	-12,808	-285,434
627	-372,962	-254,939	600	0,721	-243,856
677	-356,293	-253,417	700	14,297	-203,699

Esitetyt klooria muodostavat reaktiot voivat termodynaamisesta näkökulmasta tapahtua sekä reaktorissa, että sen ulkopuolella. On kuitenkin huomattava, että Gibbsin energia kertoo ainoastaan onko jonkin reaktion ylipäänsä mahdollista tapahtua tietyissä olosuhteissa. Termodynaamisesti spontaanikin reaktio voi olla niin hidas, ettei sen tapahtumista käytännössä havaita. Termodynaamisen tarkastelun perusteella ei pystytä rajaamaan kloorin muodostumista tarkasti tiettyyn osaan prosessia, vaan pikemminkin joudutaan toteamaan, että klooria voi syntyä missä tahansa prosessin vaiheessa. Hämeenlinnan elvyttämöillä tehdyt savukaasumittaukset ovatkin antaneet viitteitä siitä, että klooria muodostuu prosessissa sekä reaktorissa että sen jälkeen. Mittauksia on suoritettu savukaasukanavasta heti syklonien jälkeen ja ennen savukaasupesuria, ja molemmissa mittauspai-koissa nähdään savukaasun korkeamman happipitoisuuden johtavan suurempaan klooripitoisuuteen. [13] Voidaan kuitenkin sanoa, että HCl-päästöjen näkökulmasta reaktorissa olisi hyvä suosia mahdollisimman lähelle stoikiometrista ilmakerrointa. Savukaasun happipitoisuus pysyy reaktorin jälkeen käytännössä samana, joten polton ilmakertoimella voidaan vaikuttaa kloorin muodostumiseen koko prosessin laajuudelta.

Tiettyjä rajoituksia reaktorin ajoarvoille asettaa regenerointireaktion sivutuotteena syntyvän rautaoksidin laatu. Rautaoksidia voidaan hyödyntää esimerkiksi ferriittien ja väripigmenttien valmistuksessa, ja Hämeenlinnastakin rautaoksidia myydään teollisuuden raaka-aineeksi. Tämän vuoksi rautaoksidin tulee täyttää tietyt laatuvaatimukset muun muassa ominaispinta-alan (BET) ja kloridipitoisuuden suhteen. Ilmakertoimen laskeminen kasvattaa rautaoksidin kloridipitoisuutta, joten prosessin ajaminen täysin stoikiometrisella ilmamäärällä ($\lambda = 1$) ei välttämättä ole mahdollista, mikäli rautaoksidi halutaan edelleen myydä sivutuotteena. Lisäksi liian vähäinen hapen määrä suhteessa vesihöyryyn voi johtaa myös siihen, ettei regenerointireaktio etenekään yhtälön 2.9 jälkeen toivottuun suuntaan, vaan Fe_2O_3 :n sijasta lopputuotteena saadaan Fe_3O_4 :a. [17]

2.2.2 Syklonit

Reaktorin jälkeen savukaasut johdetaan sykloneihin, joissa niistä poistuu suurin osa hiukkasista. Hiukkaset ovat pääasiassa rautaoksidia, joten ne kerätään talteen ja kierrätetään takaisin reaktoriin. Sykloni koostuu lieriömäisestä yläosasta, kartiomaisesta alaosasta ja lokerosyöttimestä. Kummallakin Hämeenlinnan elvyttämöllä on käytössä kaksi samankokoista syklonia. Savukaasut syötetään sykloniin tangentialisesti, jolloin syntyy pyörteinen virtaus. Virtauksen aiheuttaman keskipakovoiman vaikutuksesta kiintoainepartikkelit sinkoutuvat syklonin seinille, joilta ne liukuvat syklonin kartiomaiseen alaosaan ja sieltä lokerosyöttimen kautta takaisin reaktoriin. Puhdistunut savukaasu nousee ylöspäin syklonin keskellä ja poistuu sen yläosasta imeyttimeen.

Yleisesti ottaen syklonit soveltuvat monen kokoisten partikkelien erottamiseen savukaasuista. Periaatteessa sykloneilla voidaan poistaa partikkeleita, joiden halkaisija on välillä 10-2000 μm [18]. Käytännössä erotustehokkuus riippuu syklonin koon ja eroteltavien hiukkasten halkaisijan suhteesta: halkaisijaltaan suuret syklonit erottavat parhaiten

suurempia hiukkasia, ja pienet syklonit tehokkaammin myös pienempiä. Tämä nähdään myös keskipakovoimaa kuvaavasta yhtälöstä [19]:

$$F_c = m_p \times \frac{v_i^2}{R} \quad (2.20)$$

jossa F_c on keskipakovoima (N), m_p partikkelin massa (kg), v_i partikkelin nopeus (m/s) ja R syklonin säde (m). Yhtälöstä nähdään, että keskipakovoima ja siten syklonin erotuskyky kasvaa syklonin säteen pienentyessä. Parhaiten syklonit erottavat partikkeleita, joiden halkaisija on useita kymmeniä tai satoja mikrometrejä, mutta jopa 15-20 μm kokoisia partikkeleita saadaan erotettua tehokkaasti pienikokoisilla, halkaisijaltaan alle 23 cm (9"), sykloneilla. Pieniä sykloneita täytyy asentaa useampia rinnakkain suurten kaasuvirtojen käsittelemiseksi, mutta tämän kaltaisella multisyklonijärjestelmällä savukaasusta saadaan poistettua jopa 5-10 μm hiukkasista parhaimmillaan 90 %. [19] Hämeenlinnan elvyttämöiden syklonien halkaisija on 90 cm ja tämän kokoinen sykloni pystyy teoriassa erottamaan 50 % hiukkasista, joiden halkaisija on yli 55 μm . [18]

Suhteellisen edulliset ja helppokäyttöiset syklonit soveltuvat hyvin suurien kaasumäärien käsittelyyn ja niitä voidaan käyttää jopa lähes 1000 °C:n lämpötiloissa. [19] Hämeenlinnan tehtaan elvyttämö 4:ltä joulukuussa 2004 mitatun hiukkaskokojakauman mukaan savupiipusta poistuva savukaasu sisältää enimmäkseen pieniä hiukkasia (noin 50-70 % hiukkasista halkaisijaltaan alle 12,5 μm) [13]. Hiukkaskokojakauman perusteella oletetaan, että syklonit toimivat erotusalueellaan hyvin poistaen savukaasusta suurikokoisia hiukkasia. Hiukkaskokoanalyysi on tosin tehty ainoastaan poistokaasupiipusta, eikä ennen sykloneita, joten ei tiedetä paljonko reaktorista poistuvassa savukaasussa alun perinkään on suurikokoisia hiukkasia. [13]

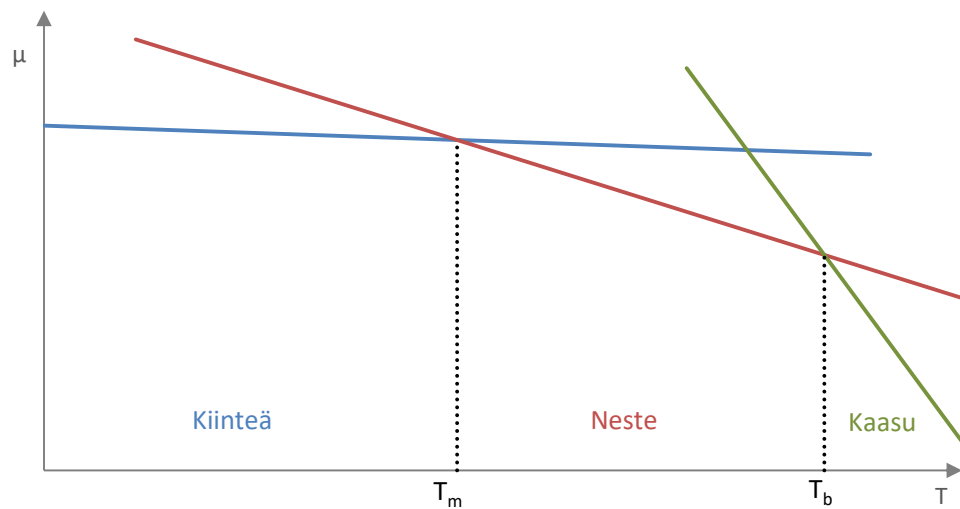
2.2.3 Väkevöijä

Savukaasut poistuvat reaktorista sykloneiden kautta venturityyppiseen väkevöijään. Myös käytetty peittäusliuos tulee elvyttämöllä prosessiin väkevöijän kautta, jossa se suihkutteaan venturiin myötävirtaan reaktorista poistuviin savukaasuihin nähden. Kohdatessaan 400-asteiset savukaasut väkevöijään suihkutettu käytetty peittäusliuos lämpenee, ja siitä haihtuu vettä. Toisaalta savukaasut jäähtyvät noin 400 °C:sta noin 90 °C:een, ja lisäksi niistä poistuu kiintoainetta ja vetykloridia. Käytetyn peittäusliuoksen happopitoisuus on sen saapuessa elvyttämölle noin 4-6 %, ja väkevöijän kierrossa pitoisuus nousee tästä 25-30 %. Hapon väkevöinti nostaa elvyttämöiden kapasiteettia, ja toisaalta käytetyn peittäusliuoksen suihkuttaminen savukaasuihin pienentää laitosten ominaisenergiankulutusta, kun savukaasujen jätelämpö saadaan hyötykäyttöön. [9] [20]

Venturissa tapahtuu aineen ja energian siirtoa käytetyn peittäusliuoksen ja savukaasujen välillä. Puhtaan aineen kaksi faasia ovat tasapainossa kun niiden kemialliset potentiaalit ovat yhtä suuret:

$$\mu_\alpha(p, T) = \mu_\beta(p, T) \quad (2.21)$$

Kemiallinen potentiaali on lämpötilan ja paineen funktio, joten olosuhteiden muuttuessa myös potentiaalin täytyy muuttua. Uuden tasapainotilan saavuttamiseksi ainetta siirtyy spontaanisti korkeamman kemiallisen potentiaalin faasista matalampaan. Jos paine pysyy vakiona, kemiallinen potentiaali laskee lämpötilan noustessa. Kaasufaasin potentiaali laskee jyrkemmin kuin nestefaasin ja kiehumispisteen yläpuolella nesteellä on aina korkeampi potentiaali kuin kaasulla. Kiehumispisteen yläpuolella kaasu on siis nestettä stabiilimpi faasi. Venturissa ja väkevöijässä sekä savukaasujen että käytetyn peittäusliuoksen lämpötila muuttuu, jolloin ainetta siirtyy faasien välillä kemiallisten potentiaalien muuttuessa. Aineen eri faasien kemiallisten potentiaalien riippuvuus lämpötilasta on esitetty kuvassa 2.3. [14]



Kuva 2.3. Aineen eri faasien kemiallinen potentiaali lämpötilan funktiona vakiopaineessa (mukaillen [14]).

Liuoksessa jokainen komponentti on erikseen tasapainossa oman höyryfaasinsa kanssa. Komponentin osapaine p_i nesteen yläpuolella on suoraan verrannollinen sen mooliosuuteen x_i liuoksesta Raoultin lain mukaisesti:

$$p_i = x_i p_i^* \quad (2.22)$$

Yhtälössä p_i^* on puhtaan aineen höyrynpaine. Raoultin laki pätee vain ideaalisille liuoksille ja sen toteutuminen edellyttää, että eri komponenttien väliset vuorovaikutukset ovat yhtä voimakkaita kuin komponenttien sisäiset. Todellisissa liuoksissa näin ei yleensä ole, vaan liuosten käyttäytyminen poikkeaa ideaalisesta positiivisesti jos komponenttien väliset vuorovaikutukset ovat heikompia kuin komponenttien sisäiset, ja negatiivisesti jos

ne ovat voimakkaampia. Väkevät liuokset noudattavat usein Raoultin lakia, ja laimeille liuoksille voidaan puolestaan soveltaa Henryn lakia [14]:

$$p_i = x_i k_{H,i} \quad (2.23)$$

Yhtälössä $k_{H,i}$ on tarkasteltavan komponentin Henryn lain vakio. Sen arvo riippuu liuottimen ja liukenevan aineen ominaisuuksista ja kuvaa sitä, kuinka paljon liuoksen käyttäytyminen poikkeaa Raoultin laista. Kun liuos lähestyy ideaalista, Henryn lain vakion arvo lähestyy tarkasteltavan komponentin puhtaan aineen höyrynpainetta. Ideaalisen laimean liuoksen mallissa liuotin käyttäytyy Raoultin lain mukaisesti ja liukeneva aine Henryn lain mukaisesti. Mallia voidaan soveltaa kun arvioidaan kaasujen liukoisuutta nestemäiseen liuottimeen. [14] Raoultin ja Henryn lakien mukaisesti komponentin liukoisuus nesteseen on sitä suurempi, mitä korkeampi on sen osapaine liuoksen yläpuolella. Venturiin tulevissa savukaasuissa esimerkiksi vetykloridin osapaine on korkea, joten sitä liukenee kaasuista käytettyyn peittäusliukseen.

Hämeenlinnan elvytysprosessissa väkevöijän venturia ei varsinaisesti lueta savukaasun puhdistuskomponentiksi, mutta se poistaa savukaasuista kiintoainepartikkeleita. Venturin kurkkuun suihkutettu käytetty peittäusliuos pisaroituu sekoituessaan nopeasti virtaaviin savukaasuihin, ja pisarat törmäävät savukaasun sisältämiin hiukkasiin. Virtausnopeuden laskiessa pisarat putoavat väkevöijän pohjalle vieden kiintoaineen mukanaan. Venturi voi parhaimmillaan olla erittäin tehokas kiintoaineen erottaja ja vuoteen 2017 asti ELV2:lla olikin täytekappalepesurin lisäksi käytössä nimenomaan tähän tarkoitettu venturipesuri, joka sijaitti savukaasukanavassa viimeisenä ennen savupiippua. Täytekappalepesurin uusimisen yhteydessä venturipesurista luovuttiin ja siirryttiin ELV4:n tavoin käyttämään vain yhtä pesuria.

Kuten syklonien ja muidenkin painovoimaan perustuvien puhdistusmenetelmien tapauksessa, venturien puhdistustehokkuus riippuu poistettavien partikkeleiden koosta sekä kaasun ja nesteen virtausnopeuksista. Tehokkaimmin venturityyppisillä savukaasupesureilla saadaan poistettua partikkeleita, joiden halkaisija on kokoluokkaa 0,5–10 μm . Pölynerotustehokkuus kasvaa kaasun ja nesteen virtausnopeuksien noustessa, ja voi parhaimmillaan olla jopa yli 99 %. Ventureilla pystytään käsittelemään kuumia ja haitallisiakin kaasuja eikä niissä ole liikkuvia osia, jotka voisivat vikaantua, mikä tekee niistä helppoja asentaa ja ylläpitää. [19] [21]

Vaikka ventureilla puhdistetaan savukaasuista lähinnä kiintoainetta, myös kaasumaisia epäpuhtauksia voidaan poistaa jos kaasun liukoisuus pesunesteeseen on riittävä. Pesunesteen pisaroitumisen takia venturissa saavutetaan periaatteessa riittävä kontaktipinta-ala nesteen ja kaasun välille, mutta kaasumaisten epäpuhtauksien poistumista rajoittaa lyhyt kontaktiaika. [18] Myös kaasumaisten epäpuhtauksien poistotehokkuus kasvaa nesteen virtausnopeuden noustessa venturissa [22]. Vetykloridi liukenee veteen ja käytettyyn peittäusliukseen erittäin hyvin, joten oletettavasti sitä poistuu savukaasuista myös SSAB Hämeenlinnan elvyttämöiden ventureissa jonkin verran. Vetykloridin liukenemistä käsitellään tarkemmin seuraavassa, imeytintä koskevassa kappaleessa.

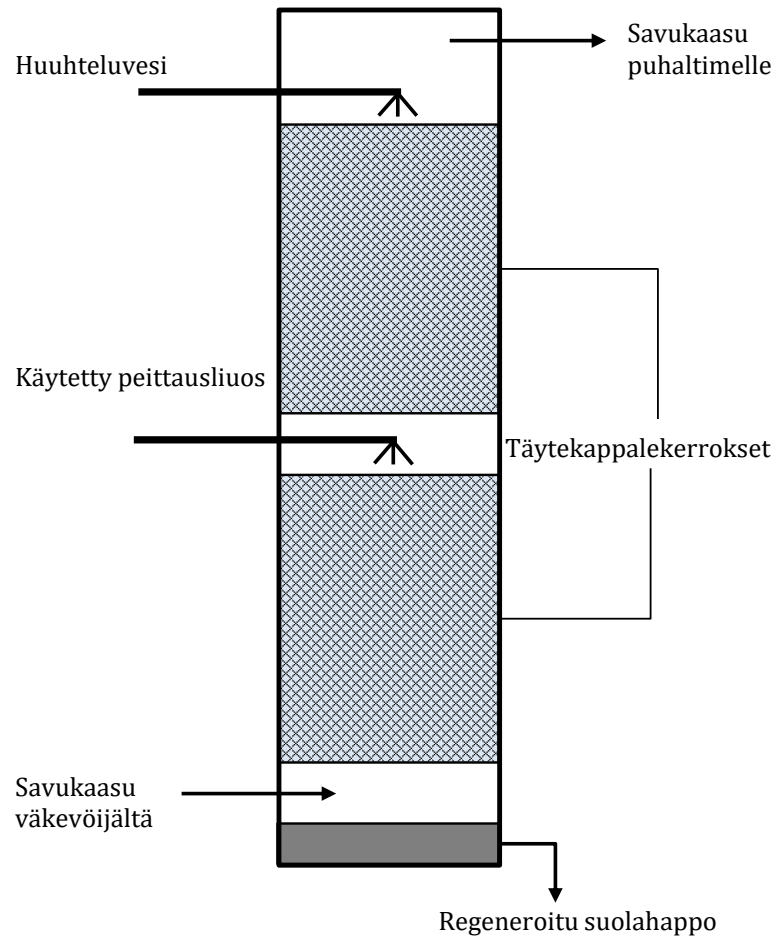
2.2.4 Imeytin

Väkevöijästä savukaasut poistuvat imeyttimeen, josta elvytetty suolahappo otetaan talteen. Imeytin on rakenteeltaan vastavirtaperiaatteella toimiva täytekappalekolonni, jossa savukaasujen sisältämä vetykloridi absorboituu adiabaattisesti huuhtelunesteeseen [9]. Hämeenlinnan elvyttämöiden imeyttimissä on kaksi täytekappalekerrosta, joista ylimmän yläpuolelta syötetään kolonniin huuhteluvettä. Lisäksi täytekappalekerrosten välissä on huuhtelunesteen välisyöttö, josta imeyttimeen syötetään käytettyä peittausliuosta. Rautakloridia sisältävän käytetyn peittausliuoksen syöttö imeyttimeen pelkän veden sijasta parantaa vetykloridin siirtymistä kaasusta nesteeseen ja vähentää siten HCl-päästöjä [23]. Savukaasut johdetaan sisään imeyttimen alaosaan ja ne nousevat ylöspäin huuhteluvirtaan vastaan. Periaatteena on, että imeyttimen alaosaan vielä puhdistumaton savukaasu kohtaa ensin käytetyn peittausliuoksen, ja yläosassa puhdistuttuaan huuhteluvettä. Elvytetty happo kerätään imeyttimen pohjalta säiliöön, ja savukaasut jatkavat savukaasupuhaltimen ja -pesurin kautta savupiippuun. Imeyttimen rakenne on esitetty kuvassa 2.4.

Imeyttimen täytekappaleiden tarkoituksena on tarjota mahdollisimman suuri kontaktipinta-ala nesteelle ja kaasulle, ja siten parantaa vetykloridin absorptiota kaasusta nesteeseen. Tyypillisesti täytekappaleet ovat jonkinlaisia renkaita, joissa on myös mahdollisimman paljon tyhjää tilaa. Näin kaasu ja neste pääsevät virtaamaan kolonnissa helposti, eikä tapahdu nesteen kanavoitumista tai synny liian suuria painehäviöitä. Täytekappalekolonni voi olla joko säännöllisesti tai satunnaisesti pakattu. SSAB Hämeenlinnan elvyttämöiden imeyttimet ovat satunnaisesti pakattuja, mikä tarkoittaa että täytekappaleet kaadetaan täyttöaukosta kolonniin sisään ja ne asettuvat sattumanvaraiseen järjestykseen. Säännöllisesti pakattuun täytekappalekolonniin verrattuna satunnaisen pakkauksen etuja ovat suurempi kontaktipinta-ala sekä kolonniin rakentamisen helppous, mutta toisaalta satunnaisesti pakattun kolonniin kapasiteetti on yleensä hieman säännöllisesti pakattua pienempi. [18]

Imeyttimessä vetykloridia absorboituu savukaasuista huuhtelunesteeseen, koska sen pitoisuus savukaasuissa on korkeampi kuin nesteessä, ja ainetta pyrkii spontaanisti siirtymään korkeammista pitoisuuksista matalampiin. Absorptiolla tarkoitetaan molekyylien, ionien tai atomien imeytymistä kaasuun, nesteeseen tai kiinteään aineeseen ilman kemiallista reaktiota. Aineensiirtoa kaasun ja nesteen välillä voidaan kuvata niin sanotulla kaksoisfilmitheoriolla. Nesteen ja kaasun kontaktipinnan molemmin puolin muodostuu rajakerros, jossa konvektion aiheuttama sekoittuminen on erittäin vähäistä. Voidaan olettaa, että rajakerros on stationääri ja että ainetta siirtyy sen yli ainoastaan diffuusion vaikutuksesta. Rajakerroksen ulkopuolella nesteessä ja kaasussa voidaan puolestaan olettaa konsentraatioiden olevan turbulenttien olosuhteiden ansiosta vakiot. Rajakerroksen yli muodostuu konsentraatiogradientti, jonka jyrkkyys määrää vetykloridin diffuusion nopeuden rajakerroksen läpi. Kaksoisfilmitheorian periaate on esitetty kuvassa 2.5.

Diffuusionopeus on yleensä absorptioon nopeutta rajoittava tekijä, sillä mahdolliset muut

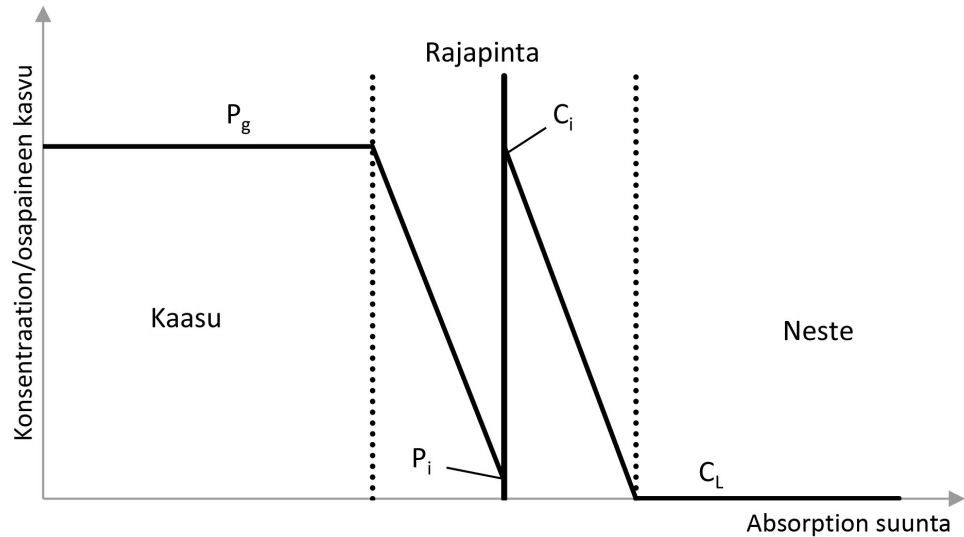


Kuva 2.4. Imeyttimenä toimivan absorptiokolonnin rakenne

rajapinnassa tapahtuvat reaktiot ovat diffuusiioon verrattuna niin nopeita, etteivät ne merkittävästi vaikuta absorptioon nopeuteen. [18] [24] Diffuusiovirran tiheydelle J voidaan kirjoittaa seuraava yhtälö [24]:

$$J = k_g(P_g - P_i) = k_L(C_i - C_L) \quad (2.24)$$

Yhtälössä k on aineensiirtokerroin, P absorboituvan komponentin osapaine kaasufaasissa ja C absorboituvan komponentin konsentraatio nestefaasissa. Alaindeksi g viittaa



Kuva 2.5. Liukoisen kaasun absorptio nesteeseen kaksoisfilmitheorian mukaisesti (mukaillen [24]).

kaasufaasiin rajakerroksen ulkopuolella, i neste-kaasu-rajapintaan ja L nestefaasiin rajakerroksen ulkopuolella.

Vetykloridin liukoisuus veteen on erinomainen, mikä mahdollistaa jyrkän konsentraatiogradientin syntymisen nestefaasin rajakerrokseen vaikka konsentraatio kaasufaasin puolella rajapinnassa olisi matala. Saavutettuaan rajapinnan vetykloridi kulkeutuu nopeasti nestefaasin rajakerroksen läpi, ja rajapinnan pitoisuus P_i kaasufaasin puolella pysyy merkityksettömän pienenä verrattuna rajakerroksen ulkopuolisen kaasufaasin pitoisuuteen P_g . Vetykloridin kaltaisen erittäin liukoisen kaasun tapauksessa absorptio nopeus riippuu pelkästään diffuusion nopeudesta kaasurajakerroksen läpi seuraavasti:

$$J = k_g P_g \quad (2.25)$$

Kaasurajapinnan pitoisuus P_i on merkityksettömän pieni, joten konsentraatioero kaasurajakerroksen yli on käytännössä yhtä suuri kuin pitoisuus P_g ja diffuusiovirran tiheys voidaan määrittää ainoastaan kaasurajakerroksen läpi tapahtuvan diffuusion kautta yhtälön 2.25 mukaisesti.

SSAB Hämeenlinnan elvyttämöillä on vuonna 2004 valmistuneen diplomityötutkimuksen tulosten perusteella otettu käyttöön käytetyn peittausliuoksen välisyöttö imeyttimiin. Käytetyn peittausliuoksen syöttö imeyttimeen vähentää suolahappopäästöjä, koska absorptio lisäksi vetykloridia poistuu savukaasuista myös reaktiossa rauta(II)kloridin kanssa [23]:



Toisaalta käytetyn peittausliuoksen käyttö huuhtelunesteenä kasvattaa elvytetyn hapon rautapitoisuutta, minkä vuoksi rautapitoisuus määritetään kerran joka vuorossa titraamalla. Jos pitoisuus nousee lähelle 28 %:ia, imeyttimen välisyöttö vaihdetaan pelkälle vedel-

le, koska liika rauta häiritsee peittauslinjan toimintaa.

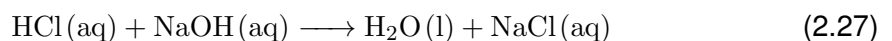
Elvytetyn hapon happotiheys on Hämeenlinnan elvyttämöillä tärkein prosessimuuttuja, ja sen ohjearvo on 19–20 %. Happotiheyden poiketessa ohjearvosta säädetään ensisijaisesti imeyttimen huuhteluveden määrää. Happotiheydelle on molemmilla elvyttämöillä käytössä jatkuvatoiminen mittaus, mutta lukema ei ole täysin luotettava, koska ainakin hapon sisältämät rautaionit aiheuttavat mittarissa häiriötä. Tämän vuoksi elvytetyn hapon happotiheys varmistetaan titraamalla kerran joka vuorossa.

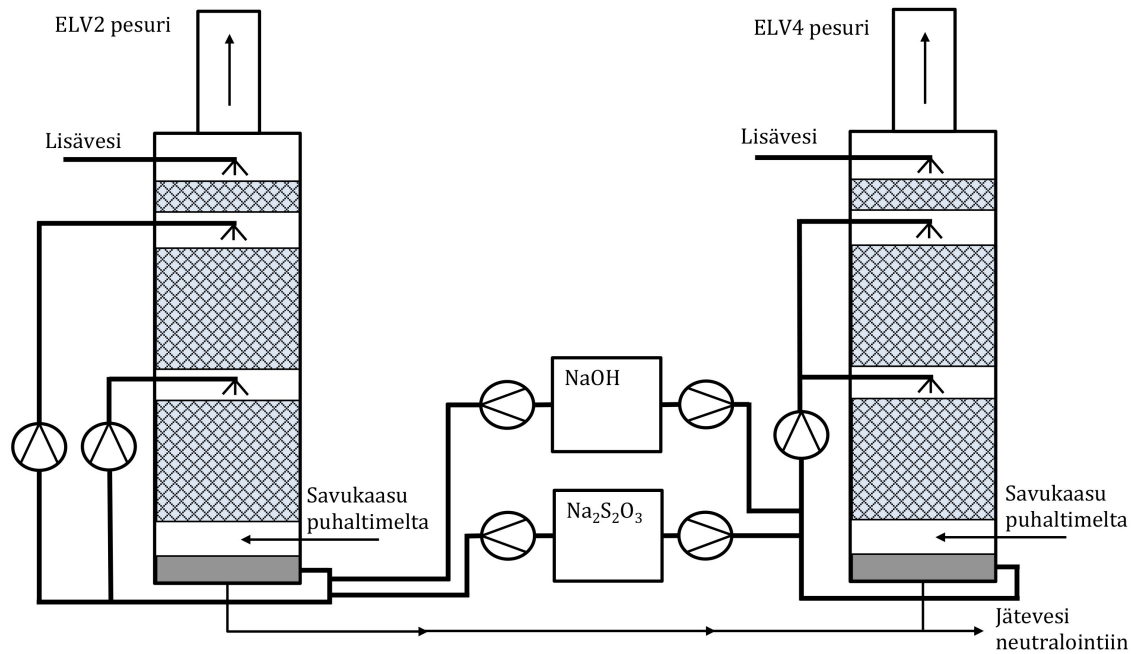
2.2.5 Savukaasupuhallin ja -pesuri

Imeyttimestä savukaasut kulkeutuvat savukaasupuhaltimen läpi savukaasupesurille. Savukaasupuhaltimen pääasiallinen tehtävä on pitää elvyttämöiden prosessi alipaineisena, mutta se toimii jossain määrin myös dynaamisena erottimena poistaen savukaasusta hiukkasia. Savukaasupuhaltimen erotuskyky perustuu syklonin tavoin keskipakovoimaan, jonka puhaltimen pyörivät lavat synnyttävät. Ennen puhallinta savukaasuihin suihkutetaan peittauksen huuhteluvettä, mikä parantaa kiintoaineen poistoa savukaasuista. Liian suuret pitoisuudet kosteutta ja erityisesti kuitumaista kiintoainetta häiritsevät kuitenkin puhaltimen toimintaa, koska kiintoainepartikkelit voivat tarttua puhaltimen lapoihin aiheuttaen epätasapainoa ja tärinää. [19] Myös savukaasupuhaltimessa absorboituu jonkin verran vetykloridia savukaasusta huuhteluveteen.

Varsinaisessa savukaasupesurissa savukaasuista poistetaan hiukkasia, vetykloridia ja lämpöä. SSAB Hämeenlinnan elvyttämön savukaasupesurit ovat rakenteeltaan ja toiminnaltaan imeyttimen kaltaisia satunnaisesti pakattuja täytekappalekolonneja. Pesureissa on kolme täytekappalekerrosta, joiden väleissä on pesunesteen suuttimet. Suuttimia on yhteensä seitsemän kummassakin kerroksessa yhteensä seitsemän, kolmessa eri putkessa. Savukaasupesurien pesunesteenä käytetään natriumhydroksidin (NaOH) ja natriumtiosulfaatin (Na₂S₂O₃) vesiliuosta. Ylimmän, pisaranerottimena toimivan täytekappalekerroksen yläpuolelta syötetään lisävettä 1-2 m³/h korvaamaan pesurista neutralointiin menevä jätevesi sekä haihtuva vesi. Pesurikemikaalit laimennetaan kumpikin omaan annostelusäiliöön, jotka ovat elvyttämöille yhteiset. Annostelusäiliöiden jälkeen on kummallekin kemikaalille oma annostelupumppu, joiden jälkeen liuokset yhdistetään pesurien kiertoon. ELV4:llä on pesunesteen kierrätykselle ainoastaan yksi syöttöpumppu, kun taas ELV2:lla on omat pumput kummankin täytekappalekerroksen suuttimille menevälle pesuliuokselle. Savukaasupesurien rakenne ja pesunesteen kierto on esitetty kuvassa 2.6.

Natriumhydroksidin tarkoituksena on nostaa pesuliuoksen pH hieman yli seitsemään, mikä parantaa vetykloridin absorptiota savukaasuista liuokseen. Absorption lisäksi vetykloridia poistuu savukaasuista kun se reagoi natriumhydroksidin kanssa muodostaen natriumkloridia ja vettä [25]:

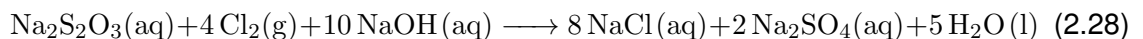




Kuva 2.6. Elvyttämöiden savukaasupesurien rakenne ja pesunestekierto.

Natriumhydroksidin konsentraation nousu lisää HCl:n puhdistustehoa ja pelkäästään vaihtamalla pesuneste vedestä natriumhydroksidiliuokseen voidaan nostaa savukaasupesurin puhdistustehoa useita prosenttiyksiköitä [25]. Liika emäksisyys aiheuttaa kuitenkin prosessissa muita ongelmia, kuten pesunesteen sakkautumista putkistoon tai pinnan vaahtoamista, mikä puolestaan voi johtaa pesurin kierrätyspumpun kavitoimiseen [13].

Natriumtiosulfaatti reagoi savukaasun sisältämän kloorin (Cl_2) kanssa. Voimakkaana hapettimena kloori hapettaa tiosulfaatti-ionin sulfaatti-ioniksi [26], ja natriumhydroksidin läsnäollessa reaktiossa muodostuu natriumsulfaatin lisäksi natriumkloridia ja vettä [13] [27]:



Kyseessä on hapetus-pelkistysreaktio, jonka tehokkuutta mitataan pesuliuoksen redox-potentiaalilla (yksikkö mV). Redox-potentiaalin laskiessa klorideja siirtyy tehokkaammin nesteeseen, eli pesuliuos on voimakkaammin pelkistävä. Reaktioyhtälöstä 2.28 nähdään myös, että kloorin poistaminen savukaasuista kuluttaa natriumhydroksidia merkittävästi reaktioyhtälön 2.27 mukaista vetykloridin poistoa enemmän. Tämän vuoksi savukaasujen korkea klooripitoisuus kuormittaa pesuria tarpeettomasti ja laskee siten myös vetykloridin puhdistustehokkuutta. Pesurin toiminnan kannalta olisi optimaalista, jos klooria syntyisi prosessissa mahdollisimman vähän, tai sitä saataisiin poistettua savukaasuista jo ennen pesuria.

SSAB Hämeenlinnan ELV4:llä pesurin uusimisen yhteydessä tehdyt koeajot viittaavat siihen, että redox-potentiaalin muutoksilla olisi suurempi vaikutus vetykloridin absorptioon ja sitä kautta HCl-päästöihin, kuin liuoksen pH:lla [28]. Normaalisti molempien elvyttä-

möiden pesurien ajoarvoiksi on määritelty pH 8,2–8,3 ja redox-potentiaali -100 mV [29] [30]. Arvot mitataan pesurista poistuvasta liuksesta ja kummankin kemikaalin annostelua säädetään automaattisesti mitatun arvon perusteella. Annostelupumppu syöttää natriumhydroksidia noin 5-10 % pesunesteen pH:sta riippuen, ja natriumtiosulfaatin syöttö on työn kirjoitushetkellä jouduttu asettamaan manuaalisesti 20 %:iin, koska redox-potentiaalin mittari ei toimi luotettavasti. Elvyttämöille on tulossa testiin uusi yhdistetty pH:n ja redox-potentiaalin mittari.

Pesurikemikaalit laimennetaan annostelusäiliöihin käsin ilman tarkkoja mittavälineitä. Natriumhydroksidi tuodaan elvyttämölle 50 % liuksena, josta se laimennetaan silmämääräisesti 10 % liukseksi lisäämällä noin 1000 litran annostelusäiliöön 1/3 50 % NaOH-liuosta ja loput vettä. Natriumtiosulfaatti tuodaan elvyttämöille kiinteänä 25 kg säkeissä ja siitä tehdään noin 5 % liuos sekoittamalla kaksi sakkia ja loput vettä annostelusäiliössä. Pesurikemikaalien annostelusäiliöissä on pinnankorkeuden seuraamista varten pinnanosoittimet, mutta osoittimissa ei ole mitta-asteikkoa eikä muita mittavälineitä ei ole. Pesurikemikaalien annostelu ei siis ole kovinkaan tarkkaa, mikä luultavasti vaikuttaa etenkin HCl-päästöihin.

ELV4:n nykyinen savukaasupesuri on uusittu vuonna 2014. Pesurin on mitoittanut suunnittelutoimisto, ja se on fyysisiltä mitoiltaan sovitettu olemassa olevaan laitokseen. Pesuria tilattaessa määriteltiin SSAB:n puolelta halutuiksi takuuarvoiksi silloisen ympäristöluvan luparajoja alhaisemmat päästöarvot. Poistokaasun HCl-pitoisuudeksi määriteltiin < 10 mg/m³ kuivassa kaasussa, hiukkaspitoisuudeksi < 20 mg/m³ kosteassa kaasussa ja HCl:n puhdistusasteeksi > 98 % kuivassa kaasussa. Valmistaja on hyväksynyt SSAB:n vaatimat takuuarvot ja niiden pitävyys on pesurin käyttöönoton jälkeen tarkastettu ulkopuolisen mittajaan toimesta. ELV2 savukaasupesuri on tilattu vuonna 2017 suoraan valmistajalta käyttäen mallina ELV4:n uutta pesuria, eli pesurit ovat toiminnaltaan ja rakenteeltaan käytännössä täysin samanlaiset. ELV2 pesurille ei myöskään ole määriteltyjä takuuarvoja, mutta siitä huolimatta ELV2:n päästöt ovat johdonmukaisesti pienemmät kuin ELV4:n. Molemmat pesurit on rakentanut sama valmistaja.

2.3 Muita suolahapon talteenoton teknologioita

Rautakloridin terminen hajoaminen vaatii korkeita lämpötiloja, minkä vuoksi ruiskupasutusprosessissa kuluu suuria määriä energiaa ja käyttökustannukset ovat korkeat. Polttamiseen perustuvana teknologiana se myös tuottaa muun muassa hiilidioksidi- ja typenoksidipäästöjä erilaisia määriä polttoaineesta riippuen. Suolahapon talteenotto voidaan toteuttaa muillakin teknologioilla, vaikka pyrohydrolyysiin perustuvat menetelmät ovatkin selvästi yleisimpiä teollisessa mittakaavassa. Seuraavassa kuvataan lyhyesti kaksi vaihtoehtoista talteenottomenetelmää, joita käytetään eurooppalaisilla päästötietonsa ilmoittaneilla elvyttämöillä. Molempien menetelmien katsotaan ruiskupasutuksen tavoin olevan parasta käyttökelpoista tekniikkaa. [6] [7]

Leijupetiteknologia on ruiskupasutuksen ohella toinen pyrohydrolyyttinen regenerointime-

netelmä, ja siinä tapahtuva rautakloridin hajoaminen noudattaa samoja reaktioyhtälöitä kuin ruiskupasutuksessa. Erona ruiskupasutukseen ovat reaktorin rakenne ja lämpötila, sekä regenerointireaktion mekanismi ja kinetiikka. Siinä missä ruiskupasutuksessa happo sumutetaan suoraan reaktoriin ja regenerointireaktio tapahtuu alaspäin putoavissa happopisaroissa, leijupetireaktorissa happo suihkutetaan rautaoksidipellesteistä muodostuvaan leijupetiin, ja reaktio tapahtuu pellettien pinnalla. Ruiskupasutusreaktorissa lämpötila on keskimäärin noin 450 °C, ja leijupetireaktorissa vastaavasti noin 850 °C. Samoin kuin ruiskupasutukselle, myös leijupetiprosessille investointi- ja käyttökustannukset ovat korkeat. Menetelmä onkin kannattava lähinnä suurille terästehtaille, joilla regeneroinnilla vaadittu kapasiteetti on satoja tai tuhansia litroja tunnissa. Investointi myös maksaa ennen pitkää itsensä takaisin, sillä ruiskupasutuksen tavoin leijupetimenetelmällä saadaan kierrätettyä yli 99 % käytetystä suolahaposta ja näin ollen tuoretta suolahappoa ei käytännössä tarvitse tuoda prosessiin. Leijupetiteknologia on käytössä kahdella päästötietonsa ilmoittaneella elvyttämöllä. [2] [6] [7]

Ruiskupasutuksen ja leijupetiteknologian avulla käytetystä peittausliuoksesta saadaan talteen paitsi vapaa suolahappo, myös eri yhdisteisiin sitoutunut vetykloridi kemiallisen reaktion kautta. Regeneroinnin lisäksi suolahappo voidaan myös yksinkertaisesti ottaa talteen käytetystä peittausliuoksesta ilman kemiallisia reaktioita. Tällöin kiertoon saadaan ainoastaan peittauksessa kulumatta jäänyt vapaa suolahappo, jonka pitoisuus käytetyssä peittausliuoksessa on tyypillisesti 4-6 %. Vapaan hapon talteenottoon perustuvat teknologiat eivät yleensä vaadi yhtä paljon energiaa eivätkä ne tuota yhtä paljon ilmapäästöjä, mutta talteenoton kapasiteetti on tavallisesti huomattavasti pienempi kuin pyrohydrolyytisillä laitoksilla. [7]

Haihdutukseen perustuvassa talteenotossa suolahappo erotetaan käytetystä peittausliuoksesta lämmittämällä liuosta separaattorissa noin 110 °C:een. Suolahappo ja vesi haihtuvat liuoksesta ja ne ohjataan separaattorista lauhduttimeen, jossa suolahappo tiivistyy nesteeksi. Haihduttamalla talteenotetun suolahapon pitoisuus on noin 5–15 %, joten sitä voidaan käyttää suoraan peittaukseen. Haihduttamalla ei kuitenkaan saada talteen kaikkea käytettyä suolahappoa, joten peittauslinjalle joudutaan tuomaan tuoretta happoa prosessin ulkopuolelta. Haihdutusprosessi on helppokäyttöinen ja -hoitoinen, eikä matalampien lämpötilojen vuoksi vaadi niin suuria määriä energiaa kuin pyrohydrolyysiin perustuvat regenerointiteknologiat. Haihdutusta käyttäen suolahapon talteenotossa yksi päästötietonsa ilmoittaneista laitoksista. [7] [31]

SSAB:n Hämeenlinnan tehtaan ei olisi kannattavaa tai edes mahdollista vaihtaa pois pyrohydrolyyttisestä regeneroinnista, koska elvyttämöiltä vaadittava kapasiteetti on niin suuri. Teoriassa voisi olla mahdollista korvata osa pyrohydrolyyttisestä regeneroinnista jollain muulla menetelmällä, mutta kokonaan siitä ei nykyisillä tekniikoilla voida luopua. Regenerointimenetelmän vaihto tai muuttaminen ei välttämättä olisi myöskään ympäristön näkökulmasta kannattavaa, sillä muista menetelmistä voi ilmapäästöjen sijasta syntyä esimerkiksi happamia tai metalleja sisältäviä jätevesiä tai muuta kemikaalijätettä.

Edellä esiteltyjen menetelmien lisäksi maailmanlaajuisesti on käytössä ainakin diffuusio-

dialyysiin, kromatografiaan ja elektrolyysiin perustuvia talteenottomenetelmiä. Lisäksi rikkihapolle ja ruostumattomien terästen peittauksessa käytetylle typpihapon ja fluorihapon seokselle on omia, esimerkiksi kiteytykseen ja ioninvaihtoon perustuvia menetelmiä. Myös nämä menetelmät ovat parasta käyttökelpoista tekniikkaa. Niitä ei kuitenkaan ainkaan toistaiseksi hyödynnetä eurooppalaisilla elvyttämöillä tai ne eivät sovellu suolahapon talteenottoon, joten niitä ei esitellä tarkemmin. [7]

3 RAUTAMETALLIEN JALOSTUSTA KOSKEVA BAT-VERTAILUASIAKIRJA

Paras käyttökelpoinen tekniikka (engl. Best Available Technology tai Best Available Techniques, BAT) tarkoittaa sellaisia tekniikoita ja toimintatapoja, joilla voidaan parhaiten ehkäistä tai minimoida ympäristön pilaantumista. ”Tekniikka” käsittää tässä yhteydessä sekä itse teknologian, että sen käyttötavan, ja pitää sisällään kaikki käytön ja tuotannon vaiheet aina rakentamisesta ja työskentelytavoista toiminnan lopettamiseen. Parhaat käyttökelpoiset tekniikat koskevat konkreettisten teknologioiden lisäksi myös esimerkiksi ympäristöjohtamisjärjestelmiä. Teknologia tai toimintatapa katsotaan käyttökelpoiseksi silloin, kun se on saatavilla käyttöön yleisesti ja se on kyseisellä teollisuudenalalla sekä teknisesti että taloudellisesti toteutettavissa. [32]

Parhaan käyttökelpoisen tekniikan soveltaminen pohjautuu teollisuuden päästöjä koskevaan direktiiviin (Industrial Emissions Directive, IED, 2010/75/EU), jonka tarkoituksena on suojella ympäristöä ja säädellä teollisuuden ympäristövaikutuksia erilaisten ympäristölupamenettelyjen kautta. IED koskee useita teollisuuden ja maatalouden toimintoja, ja säätelee yli 50 000 laitoksen toimintaa EU:n alueella. [33] Direktiivi velvoittaa Euroopan komissiota organisoimaan teollisuuden ja viranomaisten välisen tietojenvaihdon parhaista käyttökelpoisista tekniikoista. Direktiivi nostaa erityisesti esille kolme näkökulmaa, joista tietoja on vaihdettava [34]:

1. Laitosten ja tekniikoiden päästötehokkuus, raaka-aineiden ominaisuudet ja kulutus, veden ja energian kulutus sekä jätteiden tuottaminen
2. Käytössä olevat tekniikat, niiden tarkkailu, kokonaisympäristövaikutukset sekä taloudellinen ja tekninen toteutettavuus
3. Paras käyttökelpoinen tekniikka ja uudet tekniikat, jotka olisi syytä ottaa huomioon parasta käyttökelpoista tekniikkaa määritellessä

Komissio on perustanut tietojenvaihtoa varten Euroopan IPPC-toimiston (engl. European IPPC Bureau, EIPPCB), joka puolestaan perustaa kullekin toimialalle teknisen työryhmän (engl. Technical Working Group, TWG) toteuttamaan kyseisen alan BAT-tietojenvaihdon. Tyypillisesti kukin työryhmä koostuu 100–200 asiantuntijajäsenestä ja ryhmissä ovat edustettuina jäsenmaat, eurooppalaiset teollisuuden keskusjärjestöt sekä Euroopan ympäristötoimiston kautta myös ympäristöjärjestöt. Myös laitetoimittajia voi olla edustettuina. Teknisen työryhmän lisäksi BAT-tietojenvaihtoa valvoo yleisellä tasolla jäsenvaltioiden, kyseisen teollisuudenalan ja ympäristönsuojelua edistävien järjestöjen edustajista koostuva

vuosittain kokoontuva foorumi. IED:n mukaisesti komission toimintaa avustaa myös ai-noastaan jäsenmaiden edustajista koostuva komitea, johon Suomesta osallistuu ympä-ristöministeriön edustaja.

EIPPCB organisoii työryhmien toimintaa, pitää hallussaan työryhmien kokoamaa infor-maatiota ja laatii sen pohjalta BAT-vertailuasiakirjan (engl. BAT Reference Document, BREF). BREF on asiakirja, jossa kuvataan sovellettavia teknologioita, laatimisen hetkel-lä vallitsevia päästö- ja kulutustasoja, sekä parasta käyttökelpoista tekniikkaa koskevien päätelmien teossa huomioon otettavia tekniikoita. BREFien tarkoituksena on määritellä paras käyttökelpoinen tekniikka sekä yhdenmukaistaa päästötasoja ja muita ympäristö-määräyksiä Euroopan unionissa. BREF on kuvaava asiakirja, eikä se suoraan edellytä käyttämään tiettyä tekniikkaa. Muitakin tekniikoita voidaan käyttää kunhan saavutetaan vähintään asiakirjassa kuvattu ympäristönsuojelun taso. [32] [34] Vertailuasiakirjat ovat jul-kisesti saatavilla esimerkiksi EIPPCB:n verkkosivuilla.

Yhden toimialan BREF-valmistelu kestää vähintään kahdesta kolmeen vuotta, ja työryh-mät kokoontuvat prosessin aikana tavallisesti kaksi kertaa. Suomessa kansallista BAT-tietojenvaihtoa organisoii Suomen ympäristökeskus SYKE. Tietojenvaihto tapahtuu suu-relta osin teollisuuden ja viranomaisten yhteistyönä kansallisissa BAT-toimialaryhmissä. Ryhmät vastaavat oman toimialansa kannanottojen valmistelusta ja tietojen keräämisestä, sekä näiden toimittamisesta BREFien valmistelun tausta-aineistoksi. [32] [33]

BREF-asiakirjan laatiminen tai uudelleentarkastelu alkaa teknisen työryhmän aktivoin-nilla. Jos kyseessä on asiakirjan uudelleentarkastelu, TWG:n jäseniä pyydetään vahvis-tamaan jäsenyytensä ja yhteystietonsa, sekä esittämään toiveensa tiedoista, jotka hei-dän mielestään tulisi ottaa uudelleentarkastelumenettelyssä huomioon. Tässä vaiheessa esitetään myös korjaukset ja muutokset, joita voimassaolevaan tekstiin halutaan tehdä. TWG:n jäsenten esitysten perusteella laaditaan luettelo korjaus- ja muutostarpeista, sekä tarvittaessa vakiomuotoinen kysely toimitettavaksi tietojenvaihdon osapuolille. EIPPCB kutsuu koolle teknisen työryhmän aloituskokouksen, jossa keskustellaan toiveista sekä sovitaan uudelleentarkastelun laajuudesta ja kerättävistä tiedoista. Lisäksi sovitaan, mi-ten menetellään esimerkiksi liikesalaisuuksien ja muiden luottamuksellisiksi katsottujen tietojen yhteydessä. TWG:n uudelleenaktivointi ja aloituskokous vievät prosessin ensim-mäiset viisi kuukautta.

Tekninen työryhmä kerää aloituskokouksessa määritellyt tiedot ja toimittaa ne EIPPCB:lle. Tiedonkeruun aikana EIPPCB voi esimerkiksi osallistua laitosvierailuille, ja tietojen käsit-tely sekä luonnoksen laatiminen aloitetaan heti kun tietoja on käytettävissä. Kerätyt tiedot jaetaan teknisen työryhmän jäsenille reaaliajassa BATIS-tietojärjestelmän kautta ja niistä voi halutessaan esittää huomautuksia tai kommentteja. Tietojenvaihdon osapuolten on toimitettava pyydettyt tiedot kuuden kuukauden kuluessa.

Tiedonkeruuvaiheessa saatujen tietojen pohjalta laaditaan asiakirjan ensimmäinen viral-linen luonnos, joka tuodaan teknisen työryhmän jäsenten kuultavaksi. Työryhmän tulee esittää huomautuksensa ja kommenttinsa luonnokseen kahden kuukauden kuluessa. Jos

kuulemisvaihe ajoittuu kesän tai vuodenvaihteen loma-aikoihin, voidaan sitä pidentää tarvittaessa kolmeen kuukauteen. Prosessin odotettu kokonaiskesto on ensimmäisen luonnoksen kommentoinnin päättyessä 17–20 kuukautta. Teknisen työryhmän kommenttien perusteella voidaan laatia toinen virallinen luonnos, mutta tämä on vapaaehtoista. Myös toista luonnosta on kommentoitava kahden kuukauden kuluessa.

Luonnosten kommentoinnin jälkeen EIPPCB analysoi huomautukset ja valmistelelee tausta-asiakirjan vähintään olennaisimmista esitetyistä huomautuksista ja kommentteista. Vähintään uusimmat versiot nykyisistä päästötasoista, parhaista käyttökelpoisista tekniikoista ja BAT-päätelmistä esitetään loppukokouksessa, jossa pyritään pääsemään yksimielisyyteen asiakirjan lopullisesta luonnoksesta. Lopullinen luonnos jaetaan tekniselle työryhmälle, joka saa lyhyen ajan kuluessa esittää siitä huomautuksensa. EIPPCB:n tulee varmistaa, että tekniselle työryhmälle tiedotetaan, miten sen kommentit on otettu huomioon. Lopullinen luonnos ja arviointi lopullisista huomioista asetetaan foorumin saataville vähintään kahdeksan viikkoa ennen foorumin kokousta. Kokouksessa ajantasainen lopullinen luonnos esitellään foorumille, joka toimittaa lausuntonsa asiakirjasta. Prosessi kestää kaikkiaan noin 24–39 kuukautta riippuen siitä, laaditaanko asiakirjasta yksi vai kaksi luonnosta ennen lopullista. [34]

BREFien päästörajoja laadittaessa kaikki ilmoitetut päästötiedot kootaan yhteen ja tarkastellaan, millaisiin päästötasoihin toimijat pääsevät. Kun katsotaan, että riittävä määrä toimijoita saavuttaa tietyn päästötason, voidaan muut saman alan toimijat velvoittaa noudattamaan tätä päästötasoa parhaan käyttökelpoisen tekniikan periaatteiden mukaisesti. Uuden BREFin voimaan astumisen jälkeen toimijoilla on puoli vuotta aikaa tehdä selvitys ympäristöluvan tarkastamisen tarpeesta, eli käytännössä ilmoittaa vastaako nykyinen ympäristölupa uusia päästörajoja. Jos ympäristöluvan päästörajat ovat BREFissä ilmoitettuja korkeammat, täytyy ympäristölupa tarkistaa vastaamaan BAT-päästötasoja. Uudessa luvassa voidaan velvoittaa toiminnanharjoittajaa noudattamaan uusia päästörajoja aikaisintaan neljän vuoden kuluessa BREFin voimaanastumisesta. Siirtymäajan jälkeen päästörajojen ylityksistä voidaan tuomita ympäristönsuojelulain rikkomuksena sakkoon. [35] Mikäli valvova viranomainen katsoo, ettei laitoksella ole teknisiä tai taloudellisia edellytyksiä alentaa päästöjä luvan vaatimalle tasolle ja se päästötaso, joka toiminnassa voitaisiin saavuttaa aiheuttaisi todennäköisesti ympäristöluvan myöntämisen edellytysten vastaisia toimia, voidaan lupa äärimmäisessä tapauksessa perua. Ensisijaisesti kuitenkin laitoksen toiminta pyritään saattamaan luvan mukaiselle tasolle, tarvittaessa hallinnollisia pakkokeinoja kuten uhkasakkoa käyttäen. [36]

Suomessa IED:n keskeinen sisältö sekä velvoite parhaan käyttökelpoisen tekniikan soveltamiseksi on sisällytetty 1.9.2014 voimaan tulleeseen ympäristönsuojelulakiin (527/2014). Uusi ympäristönsuojelulaki lisäsi BAT-päätelmien sitovuutta kansallisessa ympäristöluvituksessa, ja nyt IED:n soveltamisalaan kuuluvien laitosten lupamääräysten on perustuttava EU:n komission hyväksymiin BAT-päätelmiin. Käytännössä tämä tarkoittaa esimerkiksi sitä, että Suomessa aluehallintoviraston myöntämän ympäristöluvan päästörajat tulee määrittää sellaisiksi, ettei laitos normaaleissa toimintaolosuhteissa ylitä BAT-

päätelmissä esitettyjä päästötasoja. [32] [35]

SSAB Hämeenlinnan tehtaan pääasiallista toimintaa koskee rautametallien jalostusta käsittelevä BREF-asiakirja (Ferrous Metals Processing BREF, FMP BREF). Työn kirjoittamishetkellä voimassa oleva FMP BREF-asiakirja on vuodelta 2001 ja sen uusimisprosessi on käynnissä. Aloituskokous on pidetty marraskuussa 2016 ja ensimmäinen luonnos uudesta asiakirjasta julkaistiin maaliskuussa 2019. Toimijat ovat kommentoineet luonnosta ja kommenttien perusteella luonnokseen on esitetty tehtäväksi vielä joitakin muutoksia. Päivitetyn vertailuasiakirjan on tarkoitus astua voimaan loppuvuodesta 2020.

Jos uusi asiakirja tulee voimaan sellaisena kuin luonnoksissa esitetään, Hämeenlinnan tehtaan elvyttämöiden kannalta merkittävimmät muutokset tapahtuvat suolahapon regeneroinnin HCl- ja hiukkaspäästöjen raja-arvoissa. Vanhan FMP BREFin mukaiset päästörajat sekä uuden asiakirjan ensimmäisessä luonnoksessa esitetyt ja Hämeenlinnan tehtaan tämänhetkisen ympäristöluvan mukaiset rajat on koottu taulukkoon 3.1.

Taulukko 3.1. Suolahapon regeneroinnin HCl- ja hiukkaspäästöjen raja-arvot eri asiakirjoissa

Päästö	2001 FMP BREF	Uusi FMP BREF 1. luonnos	SSAB HML ympäristöluva
HCl-päästöt	8–30 mg/m ³	2–15 mg/m ³ , <i>kuiva</i>	< 30 mg/m ³ , <i>kuiva</i>
Hiukkaspäästöt	20–50 mg/m ³	2–15 mg/m ³ , <i>kuiva</i>	< 50 mg/m ³ , <i>kosteaa</i>
HCl puhdistusaste	> 98 %	> 98 %, <i>kuiva</i>	-

Kuten taulukosta nähdään, SSAB:n Hämeenlinnan tehtaan nykyisessä, 1.11.2019 voimaan tulleessa ympäristöluvassa päästöjen ylärajat ovat vanhan FMP BREFin ylärajojen mukaiset. Ympäristöluvan mukaan mittaustuloksesta saadaan vähentää kyseistä mittausta koskevan standardin mukainen maksimiepävarmuus ennen tuloksen vertaamista raja-arvoon. Uuden BREFin ensimmäisessä luonnoksessa esitetään päästöjen ylärajaksi huomattavasti edellistä tiukempaa 2–15 mg/m³ sekä hiukkasille että suolahapolle [7]. Huomattavaa on myös, että päivitettyssä asiakirjassa esitetään hiukkaspitoisuuden määrittäminen nimenomaan kuivassa kaasussa. Vanhassa FMP BREFissä ei erikseen määritellä tuleeko päästöt ilmoittaa kosteassa vai kuivassa kaasussa ja hiukkaspitoisuuden määrittäminen koskeva standardi antaa mahdollisuuden tehdä määrittäksen kummin tahansa, kunhan kaasun tila ilmoitetaan mittausraportissa. Jos siis FMP BREFin luonnoksissa esitetyt päästörajat jäävät voimaan lopulliseen asiakirjaan, SSAB Hämeenlinnan tehtaan ympäristöluva ei enää vastaa uusia määräyksiä, vaan se täytyy tarkistaa.

Hämeenlinnan elvyttämöillä ovat jo nykyisellään käytössä lähes kaikki uuden FMP BREFin ensimmäisessä luonnoksessa kuvatut ilmapäästöjen hallintaan liittyvät parhaat käytökelpoiset tekniikat. Nämä tekniikat ovat vähätyppisen ja -rikkisen polttoaineen käyttö, polton optimointi, Low-NOx-polttimet sekä pisananerottimella varustettu märkäpesuri [7]. Vähätyppisiä ja -rikkisiä polttoaineita ovat maakaasu, nestekaasu, masuunikaasu ja LD-prosessin pakokaasut. Polton optimoinnilla tarkoitetaan muun muassa reaktorin hyvää

suunnittelua, palamislämpötilojen optimointia, viipymäaikaa reaktorissa sekä reaktorin toiminnan automatisointia.

Hämeenlinnan molemmilla elvyttämöillä käytetään polttoaineena maakaasua. Laitoksia seurataan ja ohjataan keskusvalvomosta, ja esimerkiksi reaktorin lämpötiloja, maakaasun syöttöä, happosuuttimien syöttöpainetta sekä polton ilmakerrointa voidaan tarkkailla ja säätää valvomon tietokoneelta. Molemmilla elvyttämöillä on savukaasukanavan lopussa märkäpesuri ja ennen savupiippua pisanerotin. Toistaiseksi Hämeenlinnan elvyttämöillä ei ole käytössä Low-NO_x-polttimia, mutta FMP BREF ei toisaalta tähän mennessä ole edellyttänyt NO_x-päästöjen mittaamista elvyttämöiden poistokaasusta, kuten ei myöskään Hämeenlinnan tehtaan ympäristölupa. Polttimien tyyppi ei myöskään ainakaan merkittävästi vaikuta HCl- tai hiukkaspäästöihin.

4 KOKEELLINEN OSUUS

Työn yhtenä päämääränä oli selvittää, millaisia tekniikoita on käytössä sellaisilla elvyttämöillä, joiden ilmoittamat päästötasot ovat lähellä tai alle uuden FMP BREFin ensimmäisessä luonnoksessa ehdotettuja HCl- ja hiukkaspäästörajoja. FMP BREFin luonnokseen ilmoitettujen päästötietojen perusteella valikoiduille laitoksille lähetettiin kysely, jossa tiedusteltiin hiukan tarkempia yksityiskohtia kyseisten laitosten prosesseista. Lisäksi Hämeenlinnan molemmilla elvyttämöillä suoritettiin päästömittauksia tarkoituksena saada käsitys tämän hetkisestä päästötasosta, mutta ennen kaikkea itse suoritettujen päästömittauksen toimivuudesta ja vertailukelpoisuudesta ulkopuolisen mittajaan suorittamiin mittauksiin.

4.1 Selvitys muiden elvyttämöiden toiminnasta

Selvitykseen valittiin laitoksia, joiden ilmoittama poistokaasun maksimipitoisuus joko suolahapolle, hiukkasille tai molemmille oli alle 20 mg/m^3 . Yhtä laitosta lukuunottamatta myös ilmoitettujen pitoisuuksien kolmen vuoden keskiarvot olivat valituilla laitoksilla alle 15 mg/m^3 . Valituilla laitoksilla on BREFin laatimista varten ilmoitettujen tietojen perusteella käytössä ruiskupasutukseen perustuva regenerointi ja regeneroitava happo on pelkkää suolahappoa. Laitosten prosessi on siis teoriassa vastaava kuin Hämeenlinnan elvyttämöillä.

Päästötietojen yhteydessä BREFissä ilmoitetaan seuraavat tiedot:

- Regeneroitava happo: HCl, HF-HNO₃ ja H₂SO₄
- Regenerointimenetelmä: Ruiskupasutus, leijupeti, haihdutus, elektrolyysi, ioninvaihto ja kiteytys
- Savukaasun happipitoisuus prosentteina
- Savukaasun puhdistusmenetelmät: Kangassuodattimet, absorptioon perustuva märkäpesuri ja happamien kaasujen poisto
- Teräskategoria: Esim. hiilliteräs (CS), ruostumaton teräs (SS) tai ferriittinen ruostumaton teräs (SS-F)
- Päästömittausten lukumäärä

Tiedot ilmoitetaan kyllä/ei-periaatteella, eli BREFistä saadaan tietoon ainoastaan se, käyttääkö tietty laitos jotakin menetelmää tai teknologiaa vai ei. Asiakirja ei määrittele tarkem-

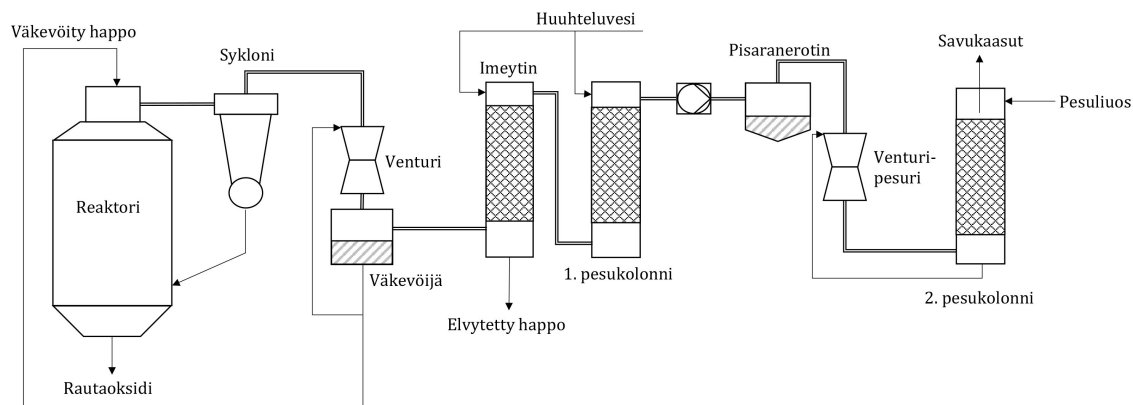
min esimerkiksi käytettävien savukaasupesurien tyyppiä tai lukumäärää, vaikka näillä voi olla mahdollisesti suurikin vaikutus savukaasupäästöihin. Jo selvitystyön alkuvaiheessa kävi ilmi, että on olemassa laitoksia, joilla on käytössä useampi peräkkäinen savukaasupesuri. Lisäksi erilaisten pesurien puhdistustehot eri tyyppisille päästöille vaihtelevat. BREF on ainoastaan kuvaava asiakirja, joten muitakin kuin siinä erikseen mainittuja tekniikoita voidaan käyttää, kunhan saavutetaan vaadittu ympäristönsuojelun taso.

Uuteen FMP BREFiin kerätyissä tiedoissa ei myöskään päästötietojen osalta ole selvennetty, onko päästöt ilmoitettu kuivassa vai kosteassa kaasussa. Luonnoksessa mainitaan, että päästölukemat on esitetty siinä suoraan sellaisina kuin toimijat ovat ne ilmoittaneet ja esimerkiksi Hämeenlinnan elvyttämöltä HCl-päästöt on ilmoitettu kuivassa ja pölypäästöt kosteassa kaasussa tehtaan ympäristöluvan edellytysten mukaisesti. Molemmat päästölukemat on esitetty asiakirjassa muokkaamattomina, eikä niiden yhteydessä mainita kaasun tilaa. SSAB:lla suoritetuista päästömittauksista tiedetään, että savukaasun kosteuspitoisuus voi olla jopa kymmeniä tilavuusprosentteja, joten se, ilmoitetaanko päästöt kuivassa vai kosteassa kaasussa vaikuttaa lukemaan merkittävästi. Savukaasujen kosteusprosentit voivat vaihdella suurestikin, joten päästölukemat ovat täysin vertailukelpoisia vain kuivassa kaasussa ilmoitettuna. Uuden BREFin luonnoksessa esitetään, että kaikki päästöt tulisi ilmoittaa kuivassa kaasussa, ja myös ehdotetut uudet päästörajat on määritelty kuivalle kaasulle.

Edellä mainittujen epätarkkuuksien ja kirjallisuuden perusteella tehtyjen havaintojen pohjalta valituille laitoksille lähetettiin kyselylomake, joka sisälsi seuraavat kysymykset:

1. Montako sykklonia prosessissa on?
2. Mikä on sykkloni(e)n halkaisija?
3. Montako savukaasupesuria prosessissa on (poislukien absorptiokolonni, josta elvytetty suolahappo kerätään talteen)?
4. Mitä kemikaaleja pesur(e)issa käytetään?
5. Minkä tyyppisiä käytettävät pesurit ovat (täytekappalepesuri, pesutorni, jne.)?
6. Montako venturia prosessissa on (poislukien väkevoijän venturi)?
7. Jos käytössä on kangassuodatin, mihin kohtaan prosessia se on sijoitettu?
8. Onko pitoisuudet ilmoitettu BREFiä varten kosteassa vai kuivassa kaasussa?
9. Mitä analyysimenetelmää käytetään suolahappo- ja pölypäästöille?
10. Mikä on polton ilmakerroin (λ)?
11. Reaktorin ja pesurin laitetoimittaja(t)?

Kysely lähetettiin yhteensä yhdeksälle laitokselle, mutta vastauksia ei saatu kuin yhdeltä. Tältä laitokselta saatiin kyselylomakkeen vastausten lisäksi prosessikaavio sekä joitakin prosessiarvoja ja tarkempi sanallinen kuvaus prosessista. SSAB Hämeenlinnan elvyttämöiden prosessia vertaillaan tarkemmin tähän esimerkklaitokseen erityisesti savukaasupäästöjen näkökulmasta. Esimerkkilaitoksen prosessikaavio on esitetty kuvassa 4.1.



Kuva 4.1. Esimerkkilaitoksen prosessikaavio. Kuvasta huomataan erityisesti erot savukaasun puhdistuskomponenttien lukumäärässä Hämeenlinnan elvyttämöihin verrattuna. Esimerkkilaitoksella on vain yksi sykkloni, kun Hämeenlinnan elvyttämöillä on kaksi. Vastaavasti Hämeenlinnassa on vain yksi savukaasupesuri kummallakin elvyttämöllä, kun esimerkkilaitoksella pesureita on imeytimen jälkeen kaikkiaan kolme.

Esimerkkilaitos on kapasiteetiltaan suurin piirtein saman kokoinen kuin Hämeenlinnan molemmat elvyttämöt yhteensä. Esimerkkilaitoksella alitetaan FMP BREF D1:ssä esitetyt päästörajat sekä hiukkasten, että suolahapon osalta. Tyypilliset päästölukemat ovat HCl 0,1-0,3 mg/m³ ja hiukkasille 5-10 mg/m³, tosin ei ole tietoa, ovatko lukemat kuivassa vai kosteassa kaasussa. Laitoksella on käytössä periaatteessa samanlainen ruiskupasukukseen perustuva prosessi kuin Hämeenlinnassa, mutta yksittäisiä eroavaisuuksia on. Esimerkkilaitoksen reaktorin keskiosan lämpötila on alhaisempi kuin Hämeenlinnan elvyttämöillä. Hämeenlinnassa lämpötilan ohjearvo on ELV2:lla 680 °C ja ELV4:lla 700 °C, kun esimerkkilaitoksella ohjeena on, ettei reaktorin lämpötila saa ylittää 575 °C:a. Reaktorin keskiosan lämpötila vaikuttaa erityisesti rautaoksidin laatuun. Yleisesti ottaen teollisuuden raaka-aineena käytettävälle rautaoksidille tavoitellaan suurta ominaispinta-alaa ja pientä kloridipitoisuutta. Reaktorin keskiosan lämpötilan nostaminen pienentää sekä ominaispinta-alaa että kloridipitoisuutta, eli näiden kahden välillä täytyy lämpötilaa asettaessa löytää kompromissi.

Teoriassa klooria muodostavat sivureaktiot ovat spontaanimpia matalammissa lämpötiloissa ja korkeamman lämpötilan pitäisi hillitä kloorin muodostumista reaktorissa (ks. Taulukko 2.1). Hämeenlinnan elvyttämöillä tehdyissä mittauksissa ei kuitenkaan aiemmissa mittauksissa ole löydetty selkeää yhteyttä reaktorin keskiosan lämpötilan ja reaktorista poistuvien savukaasujen koostumuksen välille. Viitteitä reaktorin keski- ja yläosien lämpötilan vaikutuksesta HCl-pitoisuuden nousuun savukaasuissa on, mutta mittaussarjat ovat olleet melko suppeita, joten täyttä varmuutta ei ole. [13] [23] Todennäköisesti esimerkkilaitoksella, kuten Hämeenlinnassakin, reaktorin lämpötilat on valittu ensisijaisesti rautaoksidin laatua ja reaktorin materiaalien kestoa silmällä pitäen, ei niinkään päästöjen näkökulmasta.

Savukaasun korkean happipitoisuuden on todettu kasvattavan savukaasujen klooripitoisuutta koko prosessin laajuudelta [13]. Happipitoisuuteen voidaan vaikuttaa säättämällä

reaktorin ilmakerrointa, jonka on esimerkkilaitoksella ilmoitettu olevan 1, eli stoikiometrinen. Hämeenlinnan molemmilla elvyttämöillä käytetään yli-ilmaa, mikä edistää klooria muodostavien sivureaktioiden tapahtumista ja sitä kautta kasvattaa HCl-päästöjä. Toisaalta ilmakertoimen laskeminen pienentää savukaasuvirtausta ja voi täten ainakin teoriassa vaikuttaa syklonien ja venturin pölynerotuskykyyn, koska ne on mitoitettu tietylle virtaukselle. Hämeenlinnassa poistokaasupiipusta tehdyissä savukaasumittauksissa ei saatu selvää yhteyttä hiukkaspäästön ja ilmakertoimen välille, koska tulokset vaihtelivat niin paljon. [13]

BREFiä varten ilmoitetuista tiedoista selviää myös, että esimerkkilaitoksen keskimääräinen kuiva poistokaasuvirta on yli neljä kertaa suurempi kuin Hämeenlinnan yksittäisellä elvyttämöllä. Ero on yllättävä siihen nähden, että esimerkkilaitoksen tiedetään elvytyskapasiteetiltaan olevan vain noin kaksinkertainen Hämeenlinnan yksittäiseen elvyttämöön nähden. Koska päästöt ilmoitetaan BREFiä varten pitoisuuksina (mg/m^3), suurempi kuivan kaasun osuus pienentää ilmoitettua päästölukemaa. Esimerkkilaitoksella kokonaispäästö (g/h) hiukkasten osalta onkin hiukan korkeampi kuin Hämeenlinnan yksittäisten elvyttämöiden, mutta laitosten kapasiteetit huomioon ottaen Hämeenlinnan elvyttämöiden päästöt ovat edelleen korkeammat. Yleisesti ottaen suuri poistokaasun määrä voisi selittyä esimerkiksi suurilla reaktoriin syötetyillä kaasumäärillä, tai mahdollisella vuodolla savukaasukanavassa. Esimerkkilaitoksen osalta syytä suureen kaasumäärään ei saatu- jen tietojen perusteella kuitenkaan voi päätellä. On silti syytä huomioida, että prosessin läpi kulkeva kaasumäärä vaikuttaa pitoisuuteen. Toisaalta suuremman kaasumäärän seurauksena reaktorin kaasukehän ja savukaasun koostumus muuttuu, joten myös prosessissa tapahtuvat kemialliset reaktiot voivat muuttua.

Savukaasut poistuvat reaktorista molemmilla laitoksilla samanlämpöisinä, noin $400\text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Muiltakin osin reaktorin jälkeiset lämpötilat vastaavat prosesseissa toisiaan suhteellisen hyvin. Reaktorin jälkeen prosesseissa ei siis termodynaamisesta näkökulmasta pitäisi olla merkittäviä eroavaisuuksia. Sykloneita on esimerkkilaitoksella ainoastaan yksi ja sen halkaisijaksi ilmoitetaan 1-1,5 m, kun Hämeenlinnan molemmilla elvyttämöillä on kaksi halkaisijaltaan 90 cm syklonia. Esimerkkilaitoksen syklonin ilmoitetaan erottavan 50 % savukaasun sisältämistä hiukkasista, eikä se pysty lainkaan erottelemaan halkaisijaltaan alle $5\text{ }\mu\text{m}$ hiukkasia. Halkaisijan perusteella syklonin pitäisi suurin piirtein vastata erotuskyvyllään Hämeenlinnan elvyttämöiden sykloneita, mutta myös savukaasun virtausnopeus vaikuttaa syklonin erotuskykyyn, eikä sitä ole kummaltakaan laitokselta tiedossa. Hämeenlinnan elvyttämöiden kaksi rinnakkaista syklonia luultavasti erottelevat hiukkasia kokonaisuutena hieman tehokkaammin kuin esimerkkilaitoksen yksittäinen sykloni [19].

Selkein ero Hämeenlinnan elvyttämöiden ja esimerkkilaitoksen prosessien välillä on savukaasun puhdistuskomponenttien määrä. Esimerkkilaitoksen prosessissa on kolme absorptiokolonnia, joista ensimmäinen vastaa Hämeenlinnan elvyttämöiden imeytintä, eli sieltä otetaan talteen elvytetty happo huuhtelemalla savukaasua vedellä. Toisessa absorptiokolonnissa savukaasut pestään uudelleen vedellä ja viimeisessä $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -liuoksella. Viimeinen absorptiokolonni vastaa siis Hämeenlinnan elvyttämöiden täyte-

kappalepesuria. Ennen viimeistä absorptiokolonnia esimerkkilaitoksella on lisäksi venturipesuri, jossa huuhtelunesteenä käytetään vettä. Imeytintä vastaavan kolonnin lisäksi esimerkkilaitoksella on siis käytössä kolme peräkkäistä savukaasupesuria, kun Hämeenlinnassa on yksi. Puhdistuskomponenttien määrä selittää todennäköisesti suuren osan laitosten välisistä eroista päästöasoissa.

Päästömittausten analyysimenetelmät ovat molemmilla laitoksilla samankaltaiset. Esimerkkilaitoksen päästömittauksissa suolahappo analysoidaan standardin EN 1911 mukaisesti titraamalla, tosin ei potentiometrisesti vaan emästä ja indikaattoria käyttäen. Hiukkaspitoisuus analysoidaan gravimetrisesti ruotsalaista standardia SS 028426 noudattaen. Kyseinen standardi on nykyisin korvattu SFS-EN 13284-1:lla, jota Hämeenlinnan mittaukset suorittava ulkopuolinen mittaja soveltaa, eli menetelmät ovat todennäköisesti hyvin lähellä toisiaan. Tämän perusteella voisi olettaa, ettei päästömittausten analysoinnista aiheudu kovin merkittävää eroa laitosten päästölukemien välille.

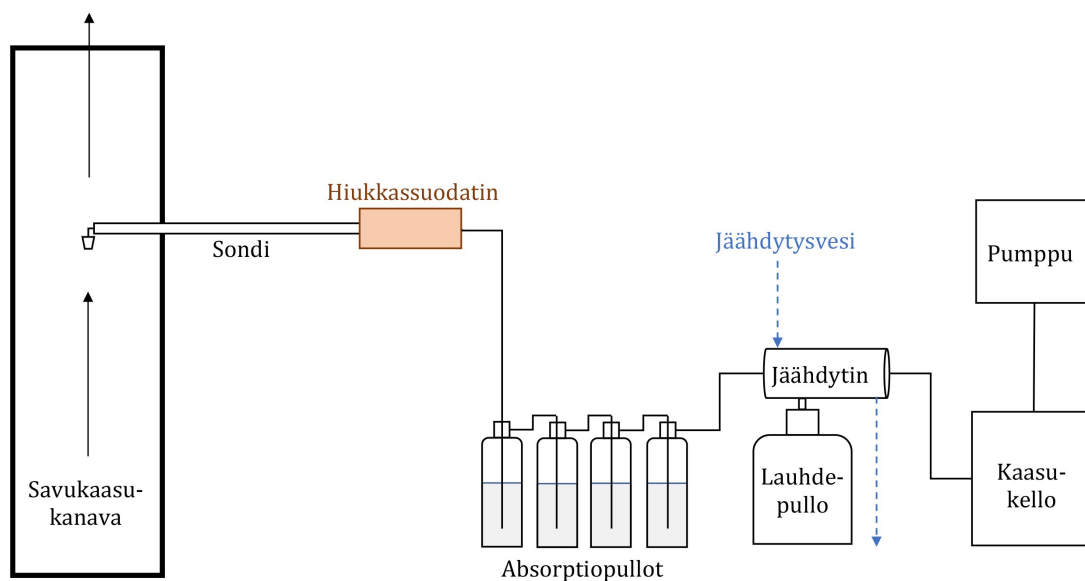
4.2 Päästömittaus

Hämeenlinnan elvyttämöillä tehdyt päästömittaukset oli tarkoitus suorittaa mahdollisimman normaalin ajon aikana, jotta saataisiin käsitys laitosten normaalista päästötasosta ja mittausprosessista. Lisäksi haluttiin verrata oman mittauksen toteutusta viralliseen päästömittaukseen ja arvioida, onko itse suoritettu päästömittaus käyttökelpoinen menetelmä päästöjen seuraamiseen. Jos päästöjä halutaan seurata itse suoritettavilla mittauksilla, olisi hyvä tietää miten mittaus vertautuu viralliseen, ulkopuolisen mittajan suorittamaan päästömittaukseen.

Päästömittaus suoritetaan kummankin elvyttämön poistokaasupiipussa olevista mittausyhteistä. ELV2:lla mittausyhte sijaitsee pystykanavassa laitoksen katolla ja ELV4:llä laitoksen ylätasolla. Molempien poistokaasupiippujen sisähalkaisija on 1100 mm. Hämeenlinnan tehtaan viralliset päästömittaukset suorittavan ulkopuolisen mittajan mukaan ELV2:n mittausyhteen sijainti ei täytä kaasumaisten päästöjen mittausta koskevan standardin SFS-EN 15259 vaatimuksia häiriöttömien virtausetäisyyksien suhteen. Virtausprofiili ELV2:n mittausyhteen kohdalla on kuitenkin todettu tasaiseksi, joten mittaus voidaan suorittaa tältä osin luotettavasti. ELV4:n mittausyhteen sijainti täyttää standardin vaatimukset.

HCl-pitoisuuden määrittämisessä sovelletaan standardia SFS-EN 1191, jota myös ulkopuolinen mittaja soveltaa. Alun perin oli tarkoitus mitata myös savukaasun hiukkaspitoisuus, mutta kävi ilmi, että nykyisestä laitteistosta puuttuu hiukkassuodatin, jolla pitoisuus saataisiin mitattua luotettavasti. Ulkopuolinen mittaja määrittää hiukkaspitoisuuden soveltaen standardia EN 13284-1. Molemmat sovellettavat standardit ovat uuden FMP BREFin edellytysten mukaiset. Tätä työtä varten suoritettavat mittaukset tehtiin SSAB Hämeenlinnan tehtaan omalla Metlab STL Mini -laitteistolla, jonka toimintaperiaate on esitetty kuvassa 4.2.

Mittauksessa savukaasua imetään savukaasukanavasta sondilla kahdesta eri syvyydes-



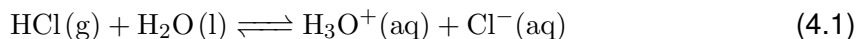
Kuva 4.2. Metlab STL Mini -päästömittauslaitteiston toimintaperiaate. Sondi työnnetään mittausyhteestä savukaasukanavaan, ja savukaasu imetään linjassa viimeisenä olevan pumpun avulla absorptiopullojen ja jäähdyttimen läpi kaasukellolle. Kaasukellossa on mittarit kaasuvirtaukselle (l/min), imetylle kaasutilavuudelle (l) sekä sondin lämpötilalle (°C). Kuvassa oranssina esitettyä hiukkassuodatinta ei Hämeenlinnan tehtaan omassa mittauslaitteistossa ole, mutta sen paikka olisi linjassa heti sondin jälkeen.

tä. Kaasua imettiin kaikissa mittauksissa noin 260 litraa, noin 130 litraa kummastakin syvyydestä. Sondin suuttimen halkaisijan perusteella kaasun sopivaksi virtaamaksi on määritetty 7,5–8 l/min, jolloin mittaus on isokineettinen, eli virtausnopeus sondin suuttimessa on sama kuin muualla savukaasukanavassa. Tällöin savukaasuvirrasta saadaan edustava otos. Jos virtausnopeus suuttimessa on alhaisempi kuin muualla savukaasukanavassa, savukaasuvirran suurimassaisemmat komponentit kuten hiukkaset päätyvät yliedustettuna näytekäasuun ja pitoisuus vääristyy ylöspäin. Vastaavasti jos suuttimen virtausnopeus on suurempi kuin savukaasukanavan, hiukkaset pääsevät ohittamaan sondin suun ja pitoisuus vääristyy alaspäin näytekäasussa. Isokineettisyyden vaikutus näkyy erityisesti näytteen hiukkaspitoisuudessa, mutta kosteassa savukaasussa se voi vaikuttaa myös HCl-pitoisuuteen. Kosteassa kaasussa voi muodostua suurikokoisia pisaroita, jotka käyttäytyvät virtausnopeuden suhteen hiukkasten kaltaisesti ja koska vetykloridin liukoisuus veteen on hyvä, sitä voi jäädä pisaroihin suurempina pitoisuuksina kuin savukaasussa yleisesti.

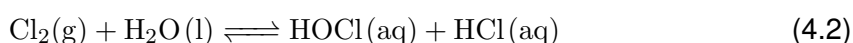
Sondista savukaasu kulkee neljän ionivaihdetulla vedellä täytetyn absorptiopullon läpi ja sen sisältämät kloridi-ionit absorboituvat veteen. Absorptiopulloista kaasu virtaa jäähdytimeen, jossa sen sisältämä vesihöyry lauhdutetaan, ettei se aiheuttaisi korroosiota kaasukellossa. Kaasukello mittaa savukaasun virtaaman ja imetyn kaasutilavuuden. Lisäksi kellossa on näyttö sondin lämpötilalle. Mittauksen jälkeen absorptiopullojen nestetilavuudet mitataan mittalasilla ja pullojen sisällöt yhdistetään näytepulloon. Pullot huuhdellaan ionivaihdetulla vedellä ja myös huuhteluvesi lisätään näytepulloon.

4.2.1 Suolahappopitoisuuden potentiometrinen määrittäminen

Savukaasujen HCl-pitoisuus lasketaan näyteliuoksen kloridi-ionipitoisuudesta. Vetykloridi dissosioituu vedessä kloridi-ioniksi ja vetyioniksi seuraavasti:

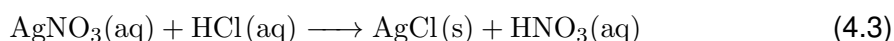


Dissosioituminen on tasapainoreaktio, mutta tasapaino on vahvasti tuotteiden puolella ja voidaankin ajatella, että vetykloridi dissosioituu käytännössä täysin. HCl-pitoisuuden määrittämisessä oletetaan, että kaikki näyteliuoksen kloridi-ionit ovat peräisin dissosioituneesta vetykloridista. Todellisuudessa myös savukaasun sisältämä kloori (Cl_2) voi dissosioitua absorptioluokseen seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti:



Tasapainovakio reaktiolle 4.2 on $3,88 \cdot 10^{-4}$, eli tasapaino on lähtöaineiden puolella. Lisäksi nesteen pH vaikuttaa reaktioon siten, että happamissa olosuhteissa dissosiaatio on vähäisempää. [37] Näyteliuos on neutraalia tai siihen liunneen vetykloridin ansiosta lievästi hapanta, joten kloorin dissosiaatio voidaan olettaa hyvin vähäiseksi.

Savukaasun kloridipitoisuus määritetään potentiometrisesti titraamalla näyteliuos hopeanitraatilla. Potentiometrisessä mittauslaitteistossa on yhdistetty hopeaelektrodi, ja näyteliuoksen kloridi-ionit aiheuttavat potentiaalieron elektrodin napojen välille. Hopeanitraatti liukenee näyteliuokseen muodostaen hopea- ja nitraatti-ioneja, ja kloridi-ionit saostuvat liuoksesta niukkaliukoisena hopeakloridina seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti:



Mittausta häiritsevät kaikki hopean kanssa reagoivat ionit kuten syanidi, sulfidi, bromidi ja jodidi, sekä SSAB:n analyysilaboratorion työohjeen mukaan myös rauta. Syanidin ja sulfidin mahdollisten pienten pitoisuuksien aiheuttamat virheet eliminoidaan lisäämällä näytteeseen typpihappoa. Typpihappo muodostaa kyseisten ionien kanssa reagoidessaan vetysyanidia ja rikkivetyä, jotka kaasuina poistuvat liuoksesta. Muita halogeeneja kuin kloridia ei elvyttämöiden savukaasunäytteissä ole. Mahdolliset epäpuhtaudet huomattaisiin useammasta ekvivalenttipisteestä titrauskäyrällä.

SSAB:n laboratoriossa käytetään kloridipitoisuuden määrittämiseen Mettler Toledo T7 -automaattititraattoria. Laitteeseen on vesinäytteen kloridipitoisuuden määrittämiseksi valmiiksi ohjelmoitu menetelmä, joka laskee titrauskäyrästä ekvivalenttipisteen ja sen perusteella kloridi-ionipitoisuuden. Analyysiä varten pipetoidaan näyteastiaan 60 ml näyteliuosta ja siihen lisätään 10 ml typpihappoa.

Titraattori ilmoittaa kloridipitoisuuden yksikössä mg/l ja se muutetaan ympäristöluvan ja

BREFin vaatimaan yksikköön mg/Nm^3 . Savukaasun HCl-pitoisuus lasketaan kaavasta

$$c_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{Cl}^-}}{V_{\text{std}}} * \frac{M_{\text{HCl}}}{M_{\text{Cl}^-}} \quad (4.4)$$

jossa M_{HCl} ja M_{Cl^-} ovat vetykloridin ja kloridi-ionin moolimassat (36,46 g/mol ja 35,453 g/mol), m_{Cl^-} on titraustuloksesta saatu kloridien massa näytteessä (mg), ja V_{std} on näytekaasun tilavuus (m^3) kuivana standardioissa ($p = 101,325 \text{ kPa}$, $T = 273 \text{ K}$). V_{std} voidaan laskea seuraavasti:

$$V_{\text{std}} = V_{T,p} * \frac{273}{T} * \frac{p}{101,3} \quad (4.5)$$

Yhtälössä $V_{T,p}$ on kaasukellon mitaama näytekaasun tilavuus mittausta paikan lämpötilassa T ja paineessa p .

4.2.2 Hiukkaspitoisuuden gravimetrinen määrittäminen

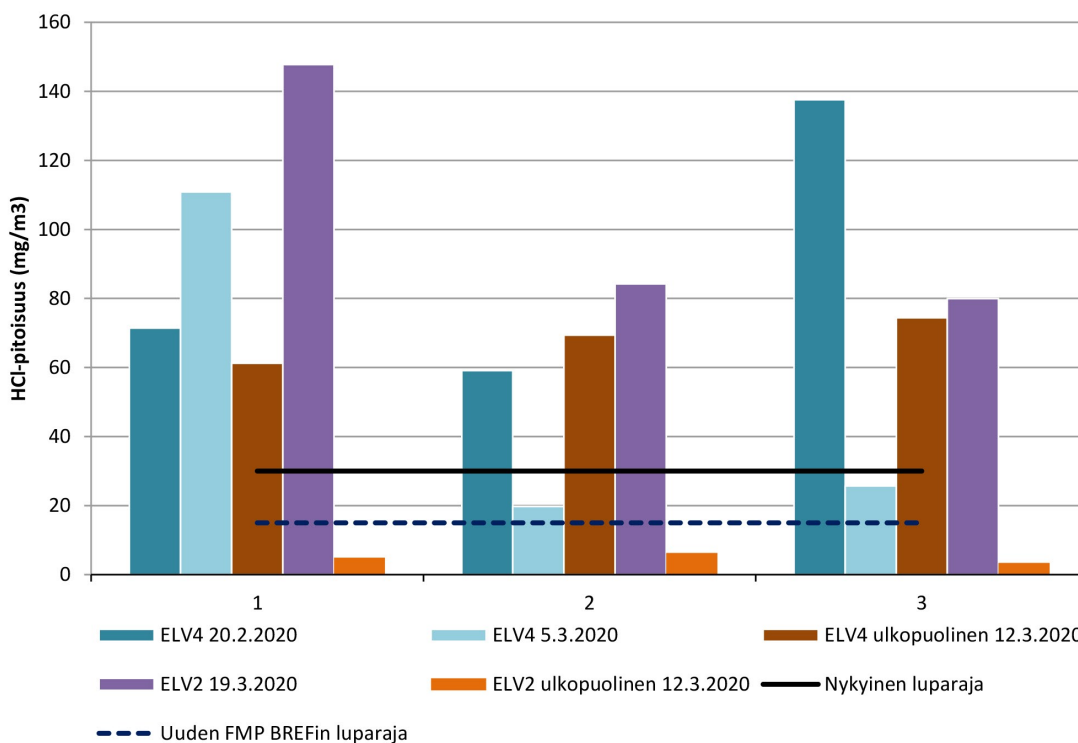
Gravimetrinen määrittäminen perustuu hiukkassuodattimen massan erotukseen ennen ja jälkeen savukaasumittauksen. Kuiva suodatin punnitaan ennen mittauksia analyysivaiheella, se asetetaan mittauksen ajaksi sondin perään ja savukaasu imetään absorptiopulloihin suodattimen läpi. Mittauksen jälkeen suodatin kuivataan ja punnitaan uudelleen, jolloin suodattimelle jääneiden hiukkasten massasta voidaan laskea savukaasun hiukkaspitoisuus.

Hämeenlinnan tehtaalla olevalla päästömittauslaitteistolla ei ole mahdollista mitata hiukkaspitoisuuksia luotettavasti standardien edellyttämällä tavalla, koska nykyisestä laitteistosta puuttuu sopiva suodatinkotelo. Suodatinkotelo tulisi pystyä lämmittämään, jotta kosteiden savukaasujen sisältämä vesi ei tiivistyisi sen sisällä ja tukkisi suodatinta. Standardissa EN 13284-1 suositellaan suodattimen lämmittämistä vähintään $160 \text{ }^\circ\text{C}$:een jotta minimoidaan termisesti epästabiliin tai haihtuvien yhdisteiden punitukseen aiheuttama häiriö. Hämeenlinnan vanhan päästömittauslaitteiston suodatinkotelo on tallessa, mutta sitä ei saa pidettyä lämpimänä mittauksen aikana, joten sillä saatavia tuloksia ei voida pitää luotettavina. Lisäksi koteloon sopivien selluloosasuodattimien ylin käyttölämpötila on valmistajan mukaan $130 \text{ }^\circ\text{C}$, eli ne eivät sovellu käytettäväksi standardin suositteluissa lämpötiloissa. Mittauksia ei kannata suorittaa vajavaisella mittauslaitteistolla, sillä gravimetrinen määrittäminen on jo valmiiksi herkkä virheille.

4.2.3 Tulokset

Elvyttämöiltä mitatut poistokaasun HCl-pitoisuudet sekä nykyiset ja uuteen FMP BRE-Fiin ehdotetut päästörajat on esitetty kuvassa 4.3. Kuvassa on lisäksi vertailun vuoksi esitetty myös ulkopuolisen mittajaan 12.3.2020 suorittaman päästömittauksen tulokset. Mittaustuloksista ei ole vähennetty ympäristöluvan sallimaa standardien mukaista maksimipävarmuutta, vaan kuvassa esitetään mitatut tulokset sellaisenaan. Mittausten aikana

tulostettiin kulloinkin mitattavana olevan elvyttämön ajokuva (ks. liitteet A ja B) noin vartin välein, jotta mittausten aikaisia prosessiarvoja pystyttiin tarkastelemaan.



Kuva 4.3. Hämeenlinnan elvyttämöiltä mitatut poistokaasun HCl-pitoisuudet helmimaaliskuussa 2020. Kuvassa ELV4:n HCl-pitoisuudet on esitetty sinisinä pylväinä ja ELV2:n pitoisuudet violetteina. Ulkopuolisen mittaajan suorittamien päästömittausten tulokset on esitetty kuvassa oranssilla. Lisäksi kuvaan on merkitty nykyinen HCl-pitoisuuden luparaja sekä uuden FMP BREFin 1. luonnoksessa esitetty raja-arvo.

ELV4:llä 20.2.2020 suoritetuissa mittauksissa HCl-pitoisuudet olivat odottamattoman korkeat. Elvyttämön työntekijät ovat kevättalven aikana suorittaneet ELV4:llä myös omana seurantanaan diplomityöhön liittymättömiä mittauksia, joissa HCl-pitoisuudet olivat olleet suuruusluokkaa 20–25 mg/m³. 20.2. tehdystä mittauksesta saadut pitoisuudet olivat yli kaksinkertaiset. 5.3. suoritetussa mittauksessa sarjan ensimmäisen mittauksen tulos oli huomattavasti korkeampi kuin kaksi viimeisintä, jotka olivatkin samaa suuruusluokkaa kuin työn ulkopuolella suoritetut mittaukset. ELV2:lla 19.3. suoritetussa mittauksessa HCl-pitoisuudet olivat vielä korkeammat kuin ELV4:llä 20.2. mittauksissa.

20.2. mittauksissa sarjan viimeisen mittauksen absorptioliuos oli väriltään huomattavasti punaisempaa kuin kahdessa muussa, eli liuoksessa oli enemmän rautaoksidia. Koska laitteistossa ei ole hiukkassuodatinta, myös savukaasun sisältämä rautaoksidipöly päätyy absorptioliuokseen. Lisäksi sondiin ja imuletkuun saattaa mittausten aikana jäädä kosteasta savukaasusta tiivistyvän veden mukana rautaoksidia, joka voi myöhemmin lähteä liikkeelle ja päätyä absorptioliuokseen. Rautaoksidi sisältää aina jonkin verran klorideja, joten sen irtoaminen absorptioliuokseen voi vääristää tulosta ylöspäin, jos kloridit liukevat veteen. Myös rauta itsessään voi SSAB:n analyysilaboratorion työohjeiden mukaan aiheuttaa kloridin analysointiin virhettä.

Viimeisen mittauksen aikana pesurista poistuvan liuoksen pH kävi 2,99:ssä ja redox-potentiaalin arvo korkeimmillaan -4:ssä. Kaikkien kolmen mittauksen aikana pesurista poistuvan liuoksen pH oli selkeästi ohjearvoa 8,2 happamampi nousten yli viiden ainoastaan toisessa mittauksessa, jossa HCl-pitoisuus olikin pienin. Mittauspäivänä laitoksen pH-mittaria oltiin vaihtamassa, joten ajokuvaan tulostuneet lukemat eivät välttämättä ole luotettavia. Kemikaalien syötöt pesuriin olivat kuitenkin ajokuvien mukaan ohjeiden mukaisilla tasoilla, eli jos kemikaalisyötön lukemat pitävät paikkansa, on pesurin kierto ollut mittausten aikana normaali.

Elvytetyn hapon happotiheyden mittarilukema oli kahden ensimmäisen mittauksen ajan 24,97 % ja viimeisessä mittauksessa se putosi 10,09 %:iin. Ilmeisesti jatkuva happotiheyden mittaus ei toimi, vaan titraustulos on luotettavampi. Viimeisin titraustulos elvytetylle hapolle oli 21,4 % eli vain hiukan tavoiteltua 19,5–20,5 % väkevempi. Sekä huuhteluveden että käytetyn peittausliuoksen syötöt imeyttimeen pysyivät suurin piirtein samalla tasolla kaikkien mittausten ajan ja olivat linjassa myös alhaisempia HCl-pitoisuuksia tuotaneiden mittausten kanssa. Todennäköisesti imeyttimeen toiminta on siis ollut normaalia ja happotiheyden mittarin lukema virheellinen.

5.3. ensimmäisen mittauksen alussa mittauslaitteiston pumppu jouduttiin pysäyttämään lyhyeksi aikaa ja käynnistämään uudelleen. Pysäytys tekee mittauksesta hetkellisesti epäisokineettisen, mikä voi vaikuttaa tulokseen. Muut kaksi mittausta saatiin suoritettua normaalisti ja niiden tulokset ovatkin samaa suuruusluokkaa kuin muut ELV4:lta kevään aikana saadut tulokset. 5.3. mittauksissa ajoarvot olivat kaiken kaikkiaan erilaiset kuin 20.2. mittauksissa. Eroa oli muun muassa pesurin lisäveden määrässä, väkevöijän kierätyksessä, imeyttimeen syötöissä sekä reaktorin ilma- ja kaasumäärissä. Useampaa sessiarvoa muutettiin mittausten välillä, joten on vaikea sanoa varmasti, mikä selittää eron HCl-pitoisuuksissa. 5.3. mittausten aikaiset ajoarvot vaikuttaisivat kuitenkin yhden mittaussarjan perusteella päästöjen näkökulmasta paremmilta.

ELV2:lla 19.3. tehdyssä mittauksessa HCl-pitoisuudet olivat korkeammat kuin kummasakaan mittauksessa ELV4:llä. Tulos oli yllättävä, sillä yleisesti ottaen ELV2:n päästöt ovat lähes aina olleet alhaisemmat kuin ELV4:n, kuten oli myös ulkopuolisen mittajan 12.3. suorittamissa mittauksissa (ks. kuva 4.3). ELV2:lla ei ole suoritettu lähiaikoina muita päästömittauksia kuin ulkopuolisen mittajan tekemät, joten vertailumahdollisuuksia omalla laitteistolla tehtyihin mittauksiin ei tältä laitokselta ole. Laitoksen toiminta oli mittauspäivänä normaalia, mittausten aikana ajoarvot olivat vakaat eikä niistä löytynyt poikkeavuuksia, jotka olisivat suoraan selittäneet poistokaasun korkeat HCl-pitoisuudet. Absorptioliuokset olivat kaikissa kolmessa mittauksessa todella punaiset, eli liuoksessa oli runsaasti rautaoksidia.

Tässä työssä päästömittausten tarkoituksena oli lähinnä tutustua mittaus- ja analyysimenetelmiin. Työtä varten suoritettavat mittaussarjat olivat suppeita, eikä niistä voi päätellä juuri muuta kuin sen, että tuloksissa voi olla suurtakin hajontaa vaikka mittaukset ja analyysit suoritaisi aina sama henkilö samalla tavalla. Tuloksista nähdään myös, että HCl-pitoisuus voi vaihdella merkittävästi jopa saman mittaussarjan eri mittausten välillä

ja samalla huomattiin, että vaihtelua mittaustuloksissa voi olla hankala selittää pelkästään tulostettujen ajoarvojen perusteella. Laitosten välillä HCl-pitoisuuksia ja ajoarvoja ei kannata vertailla, koska aiemmatkin mittaukset osoittavat, että ne voivat olla todella erilaiset. Laitosten optimaaliset ajoarvot eivät myöskään ole samat, vaikka laitokset periaatteessa ovatkin samanlaiset. Laitosten tämänhetkisestä päästötasosta on vaikea sanoa mitään varmaa suppeiden mittaussarjojen ja tulosten suuren vaihtelun takia, mutta huomataan kuitenkin, että Hämeenlinnan tehtaan nykyisen ympäristöluvan mukaiset raja-arvot HCl-pitoisuudelle ylittyivät vähintään kerran kaikissa mittaussarjoissa.

4.2.4 Ulkopuolisen päästömittauksen vertailu omaan mittaukseen

Työn tekemisen aikana tuli myös mahdollisuus päästä seuraamaan ympäristöluvan edellyttämää, ulkopuolisen mittajaan tekemää päästömittausta. Tämä tarjosi mahdollisuuden verrata omaa päästömittausta viralliseen ja pohtia, kuinka hyvin mittaukset vastaavat toisiaan.

Pääpiirteittäin Hämeenlinnan oma mittaus ja virallinen ulkopuolinen mittaus ovat samanlaiset. HCl-pitoisuuden määrittäminen tapahtuu samalla periaatteella kuin Hämeenlinnan omalla mittaustalustalla, eli imemällä savukaasu ionivaihdetulla vedellä täytettyjen absorptiopullojen läpi. Ulkopuolinen mittaja käyttää samaa kaasunäytettä HCl- ja hiukkaspitoisuuksien määrittämiseen, kuten Hämeenlinnassakin on aiemmin tehty. Hiukkaspitoisuus analysoidaan gravimetrisesti ja HCl absorptioliuoksesta kloridina ioniselektiivisillä elektrodeilla, eli HCl-pitoisuuden analyysimenetelmä on sama kuin Hämeenlinnan omissa määrittämissä.

Merkittävin ero mittausten välillä on lämmitettävän hiukkassuodattimen puuttuminen Hämeenlinnan tehtaan omasta laitteistosta. Standardin mukaisessa hiukkaspitoisuuden mittauksessa sondin perään asetetaan lämmitettävä suodatinkotelo. Ennen mittausta kvartsisista valmistettua suodatinta kuivataan lämpökaapissa tunnin ajan vähintään 180 °C:ssa. Kuivauksen jälkeen suodatinta jäädytetään eksikaattorissa vähintään 4 tuntia, minkä jälkeen se punnitaan analyysivaa'alla välittömästi eksikaattorista poistamisen jälkeen. Mittauksen aikana suodatinkotelo ja sondi lämmitetään kuumailmapuhaltimella 170 °C:een. Mittauksen jälkeen suodatinta kuivataan lämpökaapissa vähintään 160 °C:ssa tunnin ajan, jäädytetään eksikaattorissa 4 tuntia ja punnitaan.

Toinen olennainen ero mittausten välillä on erilaisten apusuureiden määrittäminen ja sitä kautta mittalaitteiston säädön tarkkuus. Ulkopuolinen mittaja määrittää jokaisella mittauskerralla erikseen savukaasun virtausnopeuden, happipitoisuuden, kosteuden ja lämpötilan. Lisäksi mitataan lämpötila kaasukellosta ja mittaustaikalla vallitseva ilmanpaine. Hämeenlinnan tehtaan omissa mittauksissa edellä mainittuja suureita ei määritetä joka mittauskerralla erikseen, vaan tulosten laskennassa käytetään vanhoihin määrittämiin perustuvia arvoja tai arvioita. Ulkopuolinen mittaja pystyy säätämään laitteistonsa tarkemmin vastaamaan juuri kyseisen mittauspäivän olosuhteita, koska savukaasujen lämpötila

ja virtausnopeus määritetään joka mittaukerralla. Erityisesti virtausnopeuden määrittäminen on isokineettisen mittauksen saavuttamiseksi tärkeää, sillä epäisokineettinen mittaus aiheuttaa helposti virhettä erityisesti hiukkaspitoisuuden määrittämiseen. Myös tulosten laskeminen ja analysointi on apusuureiden määrittämisen ansiosta tarkempaa.

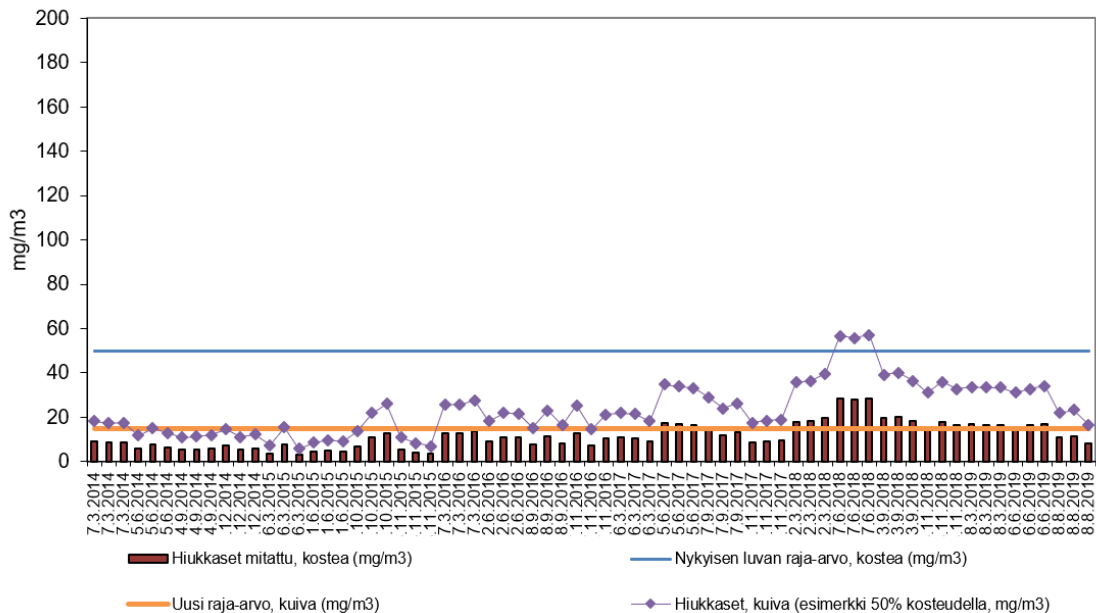
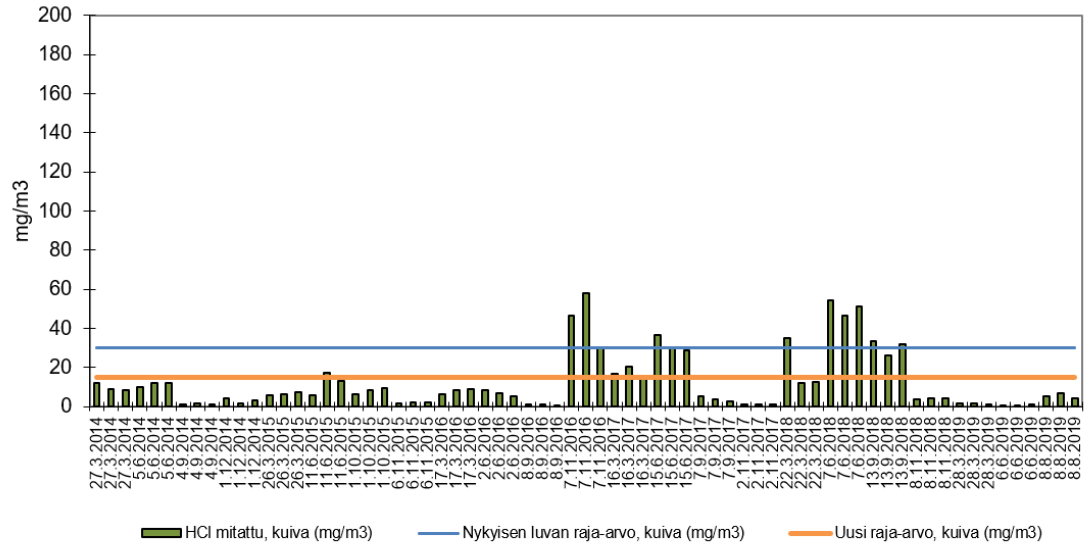
Kaiken kaikkiaan ulkopuolinen mittaaja määrittää kaasun tilaa mittausten aikana tarkemmin kuin mitä elvyttämöiden omalla laitteistolla pystytään määrittämään. Lisäksi lämmitettävän hiukkassuodattimen puuttumisen vuoksi Hämeenlinnan tehtaan omalla laitteistolla ei voida mitata hiukkaspitoisuuksia luotettavasti ja absorptiopulloihin päätyy suodattamattoman kaasun mukana rautaoksidia, joka voi vääristää myös HCl-pitoisuuden määrittämistä. Oma mittaus voi säännöllisessä käytössä tarjota käsityksen siitä, mihin suuntaan päästöt ovat kehittymässä, mutta täysin vertailukelpoisena ulkopuoliseen mittaukseen sitä ei voi laitteistojen eroavaisuuksien vuoksi pitää. Kuvasta 4.3 nähdäänkin, että erot diplomityötä varten omalla laitteistolla tehtyjen ja ulkopuolisen mittaajan suorittamien mittausten välillä ovat merkittävät. Lisäksi ainakin näissä mittaussarjoissa ulkopuolisen mittaajan tuloksissa oli vähemmän vaihtelua mittaussarjan sisällä. Eri mittauskerroilla saatujen tulosten välillä on kuitenkin sen verran suurta vaihtelua, että mittaustulosten vastaavuuden tarkempi arviointi vaatisi vertailumittausten suorittamista molemmilla laitteistoilla samanaikaisesti.

5 POHDINTA

Hämeenlinnan elvyttämöiden nykyisten savukaasupesurien takuuarvot hiukkaspäästöille ovat korkeammat kuin uuden FMP BREFin päästörajat, eli nykyistä tekniikkaa ei ole mitoitettu saavuttamaan riittävän matalia hiukkaspäästötaasoja. Ehdotettu uusi raja-arvo on 15 mg/m^3 kuivassa kaasussa ja pesurin takuuarvo hiukkaspäästöille on $< 20 \text{ mg/m}^3$ kosteassa kaasussa. Hämeenlinnan tehtaan tämänhetkisen ympäristöluvan mukainen raja-arvo hiukkaspäästöille on 50 mg/m^3 kosteassa kaasussa. Kun otetaan huomioon, että muutos kuivaan kaasuun voi kaksinkertaistaa Hämeenlinnan elvyttämöiden poistokaasun hiukkaspitoisuudet ja että nykyisetkin raja-arvot ylittyvät toisinaan, on kyseessä todella merkittävä muutos. Hiukkaspäästöjen kontrollointia varten saatetaan siis joka tapauksessa joutua hankkimaan lisää puhdistuskomponentteja. Hämeenlinnan elvyttämöiltä mitatut poistokaasujen HCl- ja hiukkaspitoisuudet vuosilta 2014-2019 on esitetty kuvissa 5.1 ja 5.2. Koska hiukkaspäästön määrittäminen on uuden asiakirjan myötä todennäköisesti muuttumassa kosteasta kaasusta kuivaksi, on hiukkaspäästöjä koskeviin kuvaajiin laskettu mitattujen pitoisuuksien lisäksi esimerkki hiukkaspitoisuudesta kuivassa kaasussa käyttäen savukaasun kosteusprosenttina 50 til-%:a. Savukaasun kosteuspitoisuus vaihtelee, mutta on useissa mittauksissa Hämeenlinnan elvyttämöillä ollut 50 %:n luokkaa.

HCl-päästöille Hämeenlinnan elvyttämöiden nykyisten pesureiden pitäisi riittää jos prosessia ajetaan optimaalisesti, mutta raja-arvo olisi edelleen tiukka. Pesurin takuuarvo HCl-päästöille on $< 10 \text{ mg/m}^3$ ja ehdotettu BAT-päästöraja $< 15 \text{ mg/m}^3$, eli varaa prosessin heilahteluun ei juuri olisi. Mitattu HCl-pitoisuus voi hyvinkin vaihdella 5 mg/m^3 tai enemmän saman mittaussarjan mittauksien välillä. Kuvista 5.1 ja 5.2 nähdään myös, että nykyisiinkään raja-arvoihin ei aina päästä. Uusien savukaasun puhdistuskomponenttien hankkiminen voisi siis olla aiheellista myös HCl-päästöjen näkökulmasta, jos päästöt halutaan varmasti pitää uusien luparajojen alapuolella.

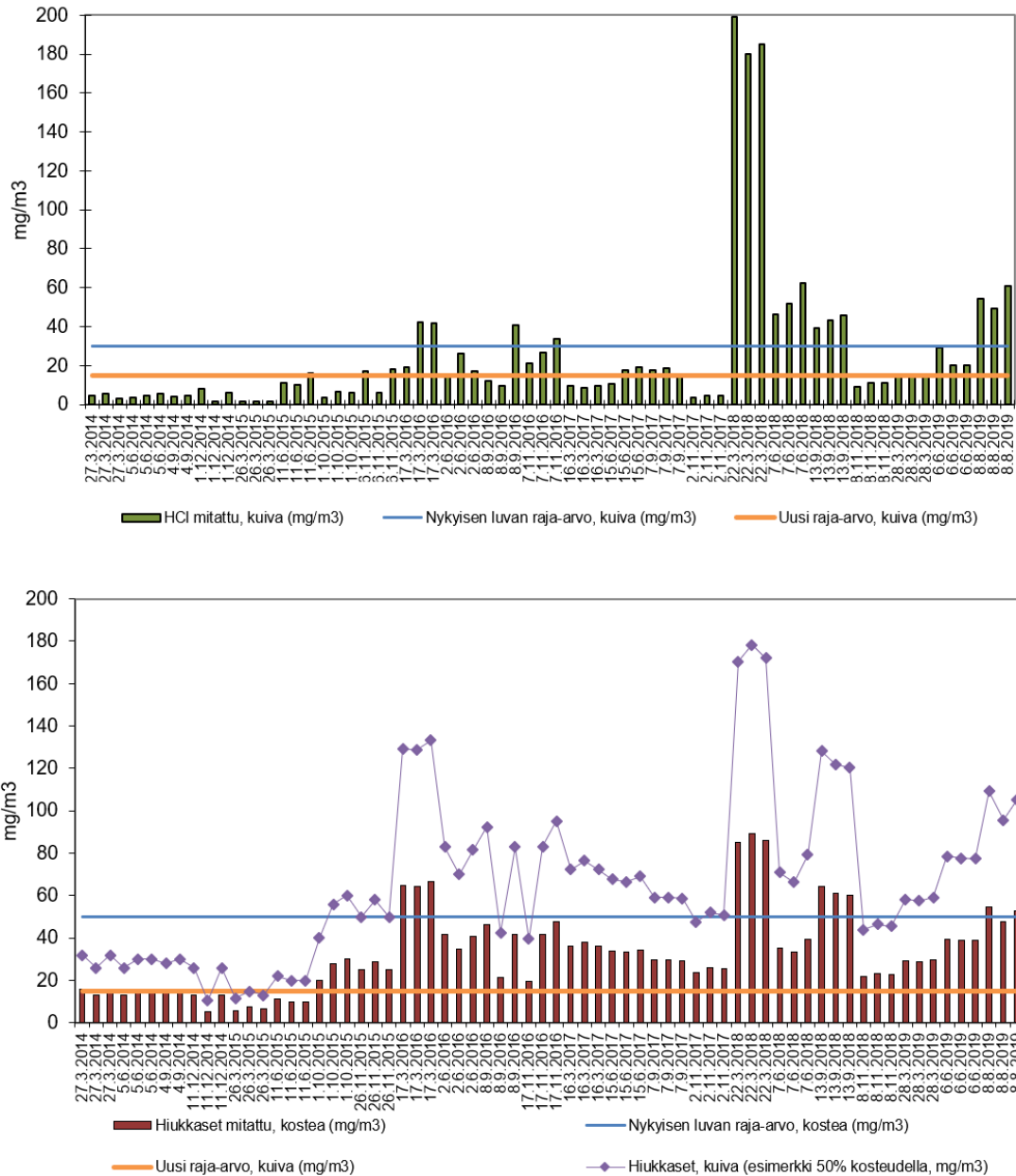
Seuraavassa esitellään erilaisia savukaasujen puhdistusteknologioita, joita voidaan käyttää HCl- ja hiukkaspäästöjen hallintaan. Koska päästöjä tulisi Hämeenlinnan elvyttämöillä pystyä alentamaan suhteellisen lyhyessä ajassa, on keskitytty teknologioihin, joita on jo kaupallisesti saatavilla ja yleisesti käytössä teollisen mittakaavan laitoksissa. Saatavuus ja teollinen sovellettavuus ovat myös parhaan käyttökelpoisen tekniikan periaatteiden mukaisia kriteerejä. Lisäksi pohditaan aiemmista diplomityötutkimuksista saatujen kokeellisten tulosten ja kirjallisuuden perusteella mahdollisuuksia tukea päästötavoitteiden toteutumista prosessin ajokäytännöllä.



Kuva 5.1. ELV2:lta mitatut poistokaasun HCl- ja hiukkaspitoisuudet vuosilta 2014-2019. Kuvassa on esitetty myös nykyisen ympäristöluvan mukaiset luparaja-arvot kummallekin päästölle, sekä päivittyvän FMP BREFin ensimmäisessä luonnoksessa esitetyt uudet raja-arvot. Hiukkaspäästöjä koskevaan kuvaajaan on lisäksi laskettu hiukkaspitoisuus kuivassa kaasussa, jos savukaasun kosteuspitoisuus on 50 til-%.

5.1 Puhdistusteknologioita hiukkas- ja HCl-päästöille

Hiukkaspäästöjen vähentäminen toteutetaan usein suodattamalla kiinteät partikkelit savukaasuista. Yleisesti teollisessa mittakaavassa käytettyjä hiukkassuodattimia ovat kangas- ja sähkösuodattimet. Kangassuodattimessa hiukkasia sisältävä savukaasu kulkee kudotun kankaan tai huovan läpi, ja sen sisältämät pienikokoiset partikkelit jäävät kiinni suodatinkankaaseen. Kangassuodattimien erotusteho on lähes 100 % käytännössä kaiken kokoisille hiukkasille. Nykyään suodatinkankaita valmistetaan myös haponkestä-



Kuva 5.2. ELV4:lta mitatut poistokaasun HCl- ja hiukkaspitoisuudet vuosilta 2014-2019. Kuvassa on esitetty myös nykyisen ympäristöluvan mukaiset luparaja-arvot kummallekin päästölle, sekä päivittyvän FMP BREFin ensimmäisessä luonnoksessa esitetyt uudet raja-arvot. Hiukkaspäästöjä koskevaan kuvaajaan on lisäksi laskettu hiukkaspitoisuus kuivassa kaasussa, jos savukaasun kosteuspitoisuus on 50 til-%.

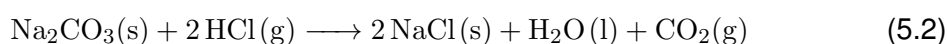
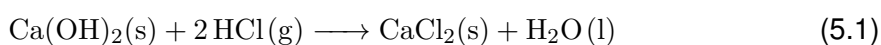
vistä kuiduista kuten teflonista, joten happamiakin kaasuja voidaan käsitellä kangassuodattimilla. Savukaasujen korkea kosteuspitoisuus sitä vastoin aiheuttaa edelleen ongelmia, koska suodatinkankaat tukkeutuvat kosteasta kaasusta. Kangassuodattimet voivat olla hyvinkin kalliita (investointikustannus suurimmillaan luokkaa 1–3 miljoonaa euroa) ja niiden tilantarve on suuri, eli niiden asentaminen valmiiseen prosessiin jälkikäteen voi olla hankalaa. Lisäksi suodatinkankaat täytyy ajoittain puhdistaa niihin kertyneestä pölystä, ja syntyvä kiinteä jäte hävittää asianmukaisesti. [19] [38] Elvyttämön savukaasujen sisältämä pöly on pääasiassa rautaoksidia, joten se voisi olla mahdollista myös hyödyntää

teollisuuden raaka-aineena kuten reaktorista syntyvä rautaoksidi. Hämeenlinnan tehtaan peittäuslinjalla on käytössä kangassuodattimet, johon kertyvä pöly jatkokäytetään teollisuudessa.

Sähkösuodatin perustuu partikkelien sähköiseen varaamiseen ja varattujen partikkelien keräämiseen vastakkaisesti varatuilla levyillä tai putkilla. Levyt tai putket puhdistetaan kertyneistä hiukkasista mekaanisesti ravistamalla. Sähkösuodattimilla voidaan saavuttaa jopa yli 99 % puhdistustehokkuus hiukkasille ja jopa alle mikrometrin kokoisia hiukkasia pystytään erottelemaan. Tavalliset ns. kuivat sähkösuodattimet soveltuvat huonosti kosteille ja happamille kaasuille, koska niiden metalliosissa ilmenee nopeasti korroosiota. [19] Lisäksi sähkösuodattimet ovat kalliita (investointikustannus kapasiteetista riippuen jopa 1–5 miljoonaa euroa) ja vaativat paljon tilaa (pohjapinta-ala jopa 100–200 m²). Sähkösuodattimet voivat tulla vielä odotettuakin kalliimmaksi jos ne asennetaan prosessiin jälkikäteen. [38]

Perinteisten kuivien sähkösuodattimien lisäksi on olemassa märkäsähkösuodattimia, joilla voidaan käsitellä myös kosteita tai esimerkiksi räjähtäviä kaasuja. Märkäsähkösuodattimessa hiukkasia keräävät levyt puhdistetaan ravistamisen sijaan huuhtelemalla niitä vedellä tai vesiliuoksella. Veden käyttö ehkäisee jossain määrin hiukkasten resistiivisyydestä johtuvia koronapurkauksia, joita toisinaan esiintyy kuivissa sähkösuodattimissa. Märkäsähkösuodattimet soveltuvat myös nestepisaroiden tai aerosolien poistamiseen savukaasusta, eli niillä olisi mahdollista puhdistaa savukaasuista samanaikaisesti sekä hiukkasia että suolahappoa. Märkäsähkösuodattimilla on tutkimuksissa raportoitu jopa 99,7 % erotustehokkuuksia hiukkasille [39] [40]. Myös happamille aerosoleille, kuten rikkihapolle ja suolahapolle, on tutkimusten mukaan saavutettu jopa yli 95 % puhdistustehoa [41] [42]. Huuhtelunesteinä voidaan käyttää myös muuta kuin vettä, joten happamat epäpuhtaudet voitaisiin ainakin osittain neutraloida jo suodattimessa. Syntyvä jätevesi voidaan käsitellä osana laitoksen normaalia jätevedenpuhdistusprosessia. Myös märkien sähkösuodattimien tilantarve on suuri, mutta ne voidaan asentaa suoraan savukaasupesurin perään, eli esimerkiksi laitoksen ulkopuolelle, mikä osaltaan helpottaa asennusta. Kuivien sähkösuodattimien tavoin myös märkäsähkösuodattimet voivat olla kalliita investointeja. [38]

HCl-päästöjä hallitaan tavallisesti neutraloimalla hapan kaasu joko kiinteällä tai neste-mäisellä emäksellä. Hämeenlinnassakin käytössä olevien märkäpesurien lisäksi HCl-päästöjen hallintaan soveltuu sorbentti-injektio (dry sorbent injection, DSI) joko savukaasukanavaan tai leijupetiprosessin tapauksessa suoraan reaktoriin. Sorbentti-injektiossa emäksenä voidaan käyttää kiinteää natriumvetykarbonaattia tai kalsiumhydroksidia, jotka reagoivat vetykloridin kanssa muodostaen suolaa ja vettä seuraavien reaktioyhtälöiden mukaisesti:



Sorbenttia voidaan kostuttaa sen verran, että se saadaan ruiskutettua savukaasukanavaan pisaroina, mutta neutralointireaktion kuluessa vesi haihtuu ja syntyvät reaktiotuotteet sekä reagoimaton sorbentti ovat kuivia. Kuivien tuotteiden vuoksi sorbentti-injektio vaatii laitokselta hiukkassuodattimen. Sorbentti-injektiota käytetäänkin usein kiinteää polttoainetta polttavissa voimalaitoksissa, joissa joka tapauksessa käytetään esimerkiksi kangassuodattimia hiukkaspäästöjen hallintaan. Vaikka sorbentti-injektio voikin olla erittäin tehokas happamien kaasujen puhdistusmenetelmä ja jopa 98 % puhdistustehot ovat mahdollisia [43] [44], sen käyttöönotto Hämeenlinnassa vaatisi ylimääräisen hiukkassuodattimen asentamisen prosessiin. Hiukkassuodatin pitäisi puhdistaa säännöllisesti ja syntyvä kiinteä jäte hävittää asianmukaisesti, mikä aiheuttaa lisää kustannuksia. Lisäksi sorbentin varastoinnista varten pitäisi rakentaa silo ja kuljetusmekanismit savukaasukanavaan.

Hämeenlinnassa savukaasujen korkea kosteuspitoisuus estää kangassuodattimien käytön ainakin savukaasukanavan loppupäässä ja suuri koko tekee asentamisen olemassaolevaan prosessiin hankalaksi. Tilantarve voi muodostua ongelmaksi myös sähkösuodattimen kanssa, vaikka puhdistustehonsa puolesta märkäsähkösuodatin voisi muuten soveltua elvyttämöiden savukaasujen puhdistamiseen. Uutta FMP BREFiä varten kerättyjen tietojen perusteella muillakaan elvyttämöillä ei käytetä kangas- tai sähkösuodattimia savukaasukanavassa, eli ne tuskin ovat kaikkein käytännöllisin teknologia tämän tyyppisille laitoksille [7]. Sorbentti-injektio voisi pienentää HCl-päästöä, mutta vaatisi joka tapauksessa lisäksi ylimääräisen hiukkassuodattimen.

Koska hyötyä olisi sekä HCl- että hiukkaspäästön pienentämisestä, paras vaihtoehto Hämeenlinnan elvyttämöille olisi puhdistusteknologia, jolla pystyttäisiin vähentämään molempia samanaikaisesti. Nimenomaan HCl- ja hiukkaspäästöjen samanaikaisesta hallinnasta on saatavilla melko vähän kirjallisuutta, mutta vaikuttaisi siltä, että märkäsähkösuodattimien lisäksi märkäpesurit olisivat toimiva vaihtoehto HCl- ja hiukkaspäästöjen samanaikaiseen puhdistamiseen. Vetykloridi liukenee erinomaisesti veteen joten on luonnollista, että se saadaan tehokkaasti puhdistettua savukaasuista märkäpesureilla. Savukaasun happamuus tai kosteus ei häiritse märkäpesurien toimintaa kun materiaalit valitaan oikein ja tietyn tyyppisillä märkäpesureilla hiukkaspäästöjäkin saadaan pienennettyä hyvinkin tehokkaasti.

Ajatusta märkäpesurien hyödyntämisestä elvyttämöillä tukevat myös se, että märkäpesurien tiedetään soveltuvan Hämeenlinnan elvyttämöiden savukaasujen käsittelyyn sekä se, että niitä käytetään käytännössä kaikilla uutta FMP BREFiä varten tietoja luovuttaneilla elvyttämöillä. Tiedetään, että joillakin vastaavilla laitoksilla on käytössä useampi märkäpesuri peräkkäin, ja myös eri tyyppisiä pesureita on yhdistelty samaan savukaasukanavaan. Märkäpesureiden hyödyntäminen Hämeenlinnan elvyttämöillä olisi perusteltua senkin vuoksi, että niitä käytettäessä savukaasujen puhdistuksesta ei syntyisi kiinteää jätettä. Nykyisenkin savukaasupesurin kierrosta poistuva pesuliuos neutraloidaan joka tapauksessa, joten useamman pesurin käyttö vaatisi korkeintaan neutraloinnin ja jätevedenkäsittelyn kapasiteetin nostoa mahdollisen kokonaan uudentyypisen kiinteän jätteen

käsittelyn sijaan.

Yleisesti käytettyjä märkäpesureita ovat muun muassa pesutornit, täytekappalepesurit ja venturit. Märkäpesureiden puhdistusteho perustuu kaasumaisten epäpuhtauksien absorptioon kun savukaasut saatetaan kontaktiin pesunesteen kanssa. Ne ovatkin ensisijaisesti tarkoitettuja kaasumaisten epäpuhtauksien hallintaan, mutta esimerkiksi pesutorneilla ja venturipesureilla pystytään puhdistamaan savukaasuista myös hiukkasia. Pesutorni on rakenteeltaan hyvin yksinkertainen savukaasupesuri, jossa pesuneste suihkutetaan ylhäältä pisaroina tyhjään sylinterimäiseen säiliöön. Savukaasu virtaa säiliössä yleensä alhaalta ylöspäin nestesuihkua vastaan. Kaasumaiset epäpuhtaudet absorboituvat nesteeseen, ja kiinteät partikkelit törmäävät pisaroihin ja laskeutuvat niiden mukana pesurin pohjalle. [19]

Pesutornin puhdistusteho riippuu suuttimien paineesta ja pesunestesuihkun pisaroiden koosta: mitä pienempiä pisarat ovat, sitä tehokkaammin etenkin pienempiä hiukkasia saadaan eroteltua. Myös kaasumaisten epäpuhtauksien erotuskyky paranee pisarakoon pienentyessä, kun kaasun ja nesteen kontaktipinta-ala kasvaa. Toisaalta pienempien pisaroiden aikaansaaminen vaatii korkeampaa painetta suuttimissa, mikä lisää pesurin energiankulutusta. Pesutornissa ei yleensä saavuteta yhtä laajaa kontaktipinta-alaa savukaasun ja pesunesteen välille kuin useilla muilla pesurityypeillä, joten sen puhdistusteho jää helposti esimerkiksi venturi- ja täytekappalepesureita huonommaksi. Erittäin liukoisille kaasuille, kuten vetykloridille, sekä kohtuullisen suurikokoisille hiukkasille puhdistusteho voi kuitenkin useissa tapauksissa olla riittävä. [19] [38]

Venturipesurin toimintaperiaate on kuvattu teoriaosan kappaleessa 2.2.3 ja täytekappalepesurin kappaleissa 2.2.4 ja 2.2.5. Täytekappale- ja venturipesurit ovat moniin muihin puhdistusteknologioihin verrattuna suhteellisen kompakteja ja edullisia. Arvio venturipesurin investointikustannukselle on suuruusluokkaa 50 000–100 000 euroa, tosin kustannus voi kasvaa jos on tarve valmistaa venturi esimerkiksi ruostumattomasta teräksestä tai muusta olosuhteiden ja kemikaalien kestoaltaan paremmasta materiaalista. Myös vaadittava kapasiteetti vaikuttaa aina pesureiden kustannuksiin. [38] Täytekappalepesurille investointikustannus on elvyttämöille aiemmin tehtyjen tarjousten perusteella luokkaa 200 000–500 000 euroa ilman täytekappaleita, joiden hinta riippuu kappaleiden materiaalista ja tarvittavasta määrästä. Hämeenlinnan elvyttämöiden pesureita uusittaessa täytekappaleiden hinta on ollut suuruusluokkaa 10 000–15 000 euroa.

Venturipesurin etuna on, että sillä saadaan tehokkaasti puhdistettua sekä hiukkas- että kaasupäästöjä, ja pesuliuksen valinnalla voidaan tehostaa kaasumaisten komponenttien puhdistumista entisestään. Venturityyppisten pesureiden on tutkimuksissa raportoitu puhdistavan savukaasuista yli 90 % erotustehokkuudella sekä hiukkasia [21] [45] että vetykloridia, erityisesti emäksisiä pesuliuksia käytettäessä [25]. Myös molemmille samanaikaisesti on eräässä tutkimuksessa saavutettu parhaimmillaan lähes 100 % puhdistusteho ja tutkimuksessa vaikutti myös siltä, että savukaasun hiukkaspitoisuuden kasvu jopa lisäsi HCl:n puhdistustehokkuutta [25].

Venturipesurin haittapuolena on suuren painehäviön aiheuttama korkea energiankulutus. Vaikka venturissa ei olekaan liikkuvia osia, jotka voisivat vikaantua, sekin kuluu savukaasujen ja pesunesteen korkeiden virtausnopeuksien vuoksi. Lisäksi materiaaleissa voi ajan kanssa ilmetä happamien tai emäksisten fluidien sekä korkeiden lämpötilojen aiheuttamaa korroosiota. Venturi ei puhdistaa kovin tehokkaasti pieniä hiukkasia, vaan sen erotustehokkuus on parhaimmillaan yli 1 μm :n kokoisille hiukkasille. [21] [38]

Täytekappalepesurin tiedetään jo nykyisen kokemuksen perusteella kykenevän puhdistamaan savukaasuista sekä vetykloridia että jossain määrin myös hiukkasia. Täytekappalepesuri on kuitenkin suunniteltu ensisijaisesti kaasumaisten epäpuhtauksien poistoon, joten sen puhdistusteho hiukkasille ei ole paras mahdollinen ja se saattaakin vaatia tuekseen hiukkasille tarkoitettua pesurin. Haittapuolena täytekappalepesurissa on täytekapaleiden kuluminen, minkä vuoksi ne täytyy ajoittain vaihtaa uusiin.

Märkäpesureiden käytöstä voi aiheutua juoksevia kustannuksia myös kasvaneen kemikaalinkulutuksen muodossa. Laitosten kemikaalinkulutuksen mahdollinen lisääntyminen riippuu pesureissa käytettävästä pesuliuksesta. Jos huuhtelunesteenä käytetään pelkkää vettä kuten kappaleessa 4 esitellyn esimerkkilaitoksen ensimmäisessä pesukolonissa (ks. kuva 4.1), ei pesurikemikaalien kulutus kasva eikä niistä aiheudu lisäkustannuksia. Esimerkkilaitoksen prosessikaaviosta nähdään myös, että venturiin voisi kierrättää pesuliuksen emäksisen täytekappalepesurin pohjalta, jolloin venturin nestekierto ei välttämättä tarvitsisi lisätä pesukemikaaleja.

Hämeenlinnan elvyttämöillä on aiheellista vähintäänkin varautua siihen, että nykyiset pesurit eivät jatkossa tule riittämään, vaan savukaasun puhdistuskomponentteja tarvitaan lisää. Useamman peräkkäisen savukaasupesurin käyttöä tukee työssä kuvatun esimerkkilaitoksen ratkaisu kolmesta märkäpesurista. Laitoksella päästään hyvin alhaisiin HCl- ja hiukkaspitoisuuksiin poistokaasussa. Samansuuntaisia tuloksia on saatu pilottikäytössä savukaasupesurilla, jossa on yhdistettynä yhteen kompaktiin rakenteeseen venturit sekä kaksi täytekappalepatjaa. Tässä kompaktissa pesurissa ensimmäisessä täytekappalepatjassa kiertää hapan ja toisessa emäksinen liuos, eli siinä on ikään kuin yhdistetty samaan rakenteeseen esimerkkilaitoksen kaksi erillistä pesukolonnia. Pilottikäytössä olleen pesurin puhdistusteho oli hiukkasille yli 95 % ja HCl:lle noin 99 %, ja saavutetut päästöarvot olivat hiukkasille alle 1 mg/m^3 ja HCl:lle luokkaa 10 mg/m^3 tai alle. [46] Myös tämä tutkimustulos antaa viitteitä monivaiheisen puhdistuksen tehokkuudesta. Yhtenä vaihtoehtona voisi pitää myös nykyisten savukaasupesurien perään asennettavaa märkäsähkösuodatinta, vaikka se saattaisikin olla kalliimpi investointi. Ainakin periaatteessa voisi olla mahdollista yhdistää savukaasuvirrat pesureiden jälkeen ja hankkia molemmille elvyttämöille yhteinen märkäsähkösuodatin, mutta tämä vaatisi uuden piipun rakentamista ja mahdollisesti muitakin rakenteellisia muutoksia savukaasukanavan loppuun.

Jos pesureita päädytään hankkimaan useampi, täytyy myös selvittää millaiseen järjestykseen ne kannattaisi asentaa. Esimerkkilaitoksella venturipesuri on asennettu kahden täytekappalepesurin väliin, ja sitä ennen on pisaranerotin. Silloin, kun Hämeenlinnan ELV2:lla oli vielä venturipesuri, se sijaitsi savukaasukanavassa viimeisenä ennen piip-

pua, eli täytekappalepesurin ja siihen kuuluvan pisaranerotin jälkeen. Tutkimuksessa kuvatussa pilottipesurissa [46] venturit on sijoitettu ennen täytekappalepatjoja. Järjestyksellä ei näiden muutaman erilaisen variaation perusteella vaikuta olevan ratkaisevaa merkitystä pesureiden toiminnan kannalta, mutta olennaista on se, millaisille savukaasun pitoisuuksille kukin pesuri on mitoitettu. Hämeenlinnassakin tulisi siis miettiä vaikuttaako nykyisen pesurin tehoon jos siihen saapuvan savukaasun pitoisuudet olennaisesti muuttuvat, eli voidaanko mahdollisia uusia pesureita asentaa savukaasukanavaan ennen nykyistä.

5.2 Prosessin ajokäytännöt

Riippumatta siitä, millaisia savukaasun puhdistuskomponentteja elvyttämöillä päädytään jatkossa hyödyntämään, tulee puhdistuksen toimintaa tukea prosessin ajokäytännöillä. Prosessi tulisi saada toimimaan vakaasti, jotta yllättäviä päästörajojen ylityksiä ei tapahtuisi. Aiemmat diplomityötutkimukset (Häkkinen 2004 ja Lönn 2005) ovat osoittaneet, että elvyttämöiden päästöjä on mahdollista pienentää myös pelkästään prosessiarvojen optimoinnilla. Molemmissa töissä prosessia tarkasteltiin koko laajuudelta ja päästöt saatiin vakautettua silloisten luparajojen alle. Koeajoja ja savukaasumittauksia tehtiin niin reaktorin, väkevoijän, imeyttimen kuin savukaasupuhaltimen ja -pesurin ajoarvoja muuttamalla, ja arvot optimoitiin päästöjen kannalta hyvälle tasolle. Diplomitöiden valmistumisen jälkeen molempien elvyttämöiden savukaasupesurit ja ELV4:n venturi on uusittu ja prosessiin tehty muutoksia myös prosessiarvojen osalta, joten niissä määritetyt prosessiarvot eivät välttämättä enää tuota parasta mahdollista lopputulosta. Toisaalta prosessin muut komponentit ovat pysyneet samoina, joten niiden toiminta ja optimaaliset ajoarvot eivät todennäköisesti ole edellisistä diplomitöistä juuri muuttuneet.

Prosessiarvojen muutoksia rajoittaa viime kädessä laitoksen mitoitus eivätkä muutokset välttämättä voi olla kovin suuria ainakaan jos halutaan säilyttää nykyinen elvytyskapasiteetti. Esimerkiksi väkevoijässä lämpötilan täytyy pysyä alle 100 °C:ssa, jotta vesi ei höyrysty liikaa ja väkevoijän toiminta pysyy vakaana [13]. Tämän vuoksi väkevoijän kierrossa on savukaasujen jäähdyttämiseksi oltava tietty vähimmäismäärä käytettyä peittausliuosta, vaikka kierrätyksen virtausmäärän pienentäminen voisikin alentaa reaktoriin menevän väkevoiidyn hapon FeCl_2 -pitoisuutta ja siten hiukkaspäästöjä. Imeyttimessä liian pieni huuhteluveden määrä ei riitä absorboimaan kaikkea mahdollista vetykloridia savukaasuista, mutta toisaalta liian suuri vesimäärä voi kanavoitua täytekappalekerroksen keskiosaan, jolloin nesteen ja kaasun kontaktipinta-ala pienenee ja absorptio huononee jälleen. [23] Prosessiarvojen muutoksissa täytyy siis huomioida paljon muutakin kuin pelkät päästöt, eivätkä kovin radikaalit muutokset välttämättä ole mahdollisia.

Jo edellisissä diplomitöissä on todettu, että yksi tapa tukea vetykloridia puhdistavan emäkseen savukaasupesurin toimintaa olisi pienentää savukaasun klooripitoisuutta. Kloorin muodostuminen prosessissa ja sitä kautta savukaasupesurin tarpeeton kuormittuminen on edelleen osittain ratkaisematon ongelma. Klooria muodostavien sivureaktioiden ter-

modynamiikka mahdollistaa kloorin syntymisen myös reaktorin ulkopuolella, ja aiemmissa diplomitöissä tehdyt savukaasumittaukset antavat viitteitä siitä, että näin myös tapahtuu. Vaikuttaa siltä, että klooria muodostuu reaktorin jälkeen jopa enemmän kuin reaktorissa, sillä savukaasupesuriin menevän kaasun klooripitoisuudet ovat mittauksissa olleet korkeampia, kuin reaktorista poistuvan kaasun. Aiemmista mittauksista on päätelty, että kloori siirtyy heikosti savukaasuista nesteeseen reaktorin jälkeen, mitä tukee myös kloorin dissosiaation pieni tasapainovakio (ks. yhtälö 4.2). Paras tapa pienentää klooripitoisuutta olisikin ehkäistä sen muodostuminen osittain tai kokonaan. Toistaiseksi ei kuitenkaan tiedetä tarkalleen, millä mekanismeilla tai missä prosessivaiheessa klooria muodostuu, joten sen ehkäisy täysin on haastavaa. [13] [23]

Kirjallisuuden sekä aiemmissa diplomitöissä suoritettujen mittausten perusteella on näyttöä siitä, että savukaasujen happipitoisuus vaikuttaa kloorin muodostumiseen koko prosessin laajuudelta. Savukaasun happipitoisuuden mittausta poistokaasupiipusta on kehitetty, mutta elvyttämön työntekijöiden mukaan mittarit eivät kestäneet kosteaa ja hapan-ta savukaasua. Helpoin tapa pienentää savukaasun happipitoisuutta on tämänhetkisen tiedon perusteella säätää yli-ilman määrää reaktorissa. Yli-ilman vähentäminen ehkäisi kloorikaasun muodostumista koko prosessissa, jolloin pesurin kuormitus pienenesi ja vetykloridin puhdistuminen tehostuisi. Myös elvyttämön valmistajan mukaan stoikiometrinen ilmakerroin ($\lambda = 1$) olisi HCl-päästöjen kannalta optimaalinen, mutta toistaiseksi elvyttämöitä on ajettu yli-ilmalla rautaoksidin laatuvaatimusten täyttämiseksi. [13] [23]

Jos reaktorin ajoarvoja lähdetään muuttamaan, olisikin päästöjen lisäksi tarpeen selvittää muutosten vaikutukset rautaoksidin laatuun. Esimerkiksi ilmakertoimen laskeminen nostaa rautaoksidin klooripitoisuutta, jonka raja-arvo on tällä hetkellä SSAB:n omissa työohjeissa 0,150 m-%. Eräessä tutkimuksessa analysoitiin tilastollisesti eri reaktoriparametreilla tuotettuja rautaoksidinäytteitä ja todettiin, että reaktorin lämpötila ja käytetyn peittäusliuoksen virtaama reaktoriin olivat merkittävimmät rautaoksidin koostumukseen vaikuttavat muuttujat. Reaktorin paine ja ilmakerroin puolestaan vaikuttivat tutkimuksessa merkittävästi ainoastaan rautaoksidin piidioksidi- ja kosteuspitoisuuksiin. Rautaoksidin kloridipitoisuuden muutos oli suurimmillaan luokkaa 0,11 m-%:sta 0,16 m-%:iin kun ilmakerroin muuttui arvosta 1,25 arvoon 1,05 ja muut muuttujat pysyivät vakioina. [9] Ilmakertoimen muuttamisesta aiheutuva rautaoksidin koostumuksen muutos ei välttämättä olisi suuri, mutta se tulisi joka tapauksessa selvittää ennen pysyvien muutosten tekemistä ajokäytäntöön. Rautaoksidia syntyy regeneroinnin sivutuotteena vuodessa 5000–6000 tonnia ja jos sitä ei myydä teollisuuteen raaka-aineeksi olisi sen käsittely järjestettävä jollain toisella tavalla, mikä aiheuttaa kustannuksia. Taloudellisesta näkökulmasta olisi siis hyvä saavuttaa päästövähennykset ilman, että menetetään rautaoksidin jatkokäyttöpotentiaali.

Mikäli päästöjä halutaan seurata omilla savukaasumittauksilla, olisi tärkeää, että itse suoritettava päästömittaus on luotettava. Koska erityisesti hiukkaspäästöjä tulee alentaa merkittävästi uusien päästörajojen astuessa voimaan, olisi päästömittauslaitteistossa hyvä olla myös soveltuva lämmitettävä hiukkassuodatin. Hiukkasten suodattaminen ennen absorptiopulloja parantaa myös HCl-määrittelyn luotettavuutta, kun rautaoksidia ei päädy

absorptioluoksiin. Jatkossa myös hiukkaspäästöt tulee todennäköisesti ilmoittaa kuivassa kaasussa joten savukaasun kosteuspitoisuuden mittausta ei tarvita, mutta mittauksen isokineettisyyden varmistamiseksi olisi hyvä saada mitattua ainakin virtausnopeus savukaasukanavasta esimerkiksi pitot-putkella. Isokineettisyys vaikuttaa erityisesti hiukkaspitoisuuden mittaukseen, mutta kosteassa savukaasussa, jossa voi syntyä pisaroita, myös HCl-pitoisuuden määrittäminen voi vääristyä epäisokineettisessä mittauksessa.

Prosessin optimaalisen toiminnan kannalta olisi oleellista, että sen mittarointi ja valvonta toimii luotettavasti riippumatta siitä, mitä kautta päästövähennyksiä lähdetään toteuttamaan. Tämän diplomityön tekemisen hetkellä muun muassa happotiheyden mittarilukema ei ole luotettava, vaan happotiheys määritetään titraamalla. Elvytetty happo on laitosten ensisijainen tuote ja sen pitoisuuksia olisi olennaista pystyä seuraamaan luotettavasti reaaliajassa. Myöskään savukaasupesurista poistuvan pesuliuksen redox-potentiaalin mittaaminen ei toimi, vaan natriumtiosulfaatin syöttöä pesuriin ohjataan manuaalisesti redox-potentiaaliin perustuvan automaattisen säädön sijasta. Edellisistä opinnäytetyötutkimuksista (Koskinen 2014) ja myös virallisissa päästömittauksissa tapahtuneiden raja-arvojen ylitysten syiden selvittelystä tiedetään, että pesurikemikaalien riittävä annostelu vaikuttaa ratkaisevasti päästöihin. Toisaalta liiallinenkin kemikaalinkulutus aiheuttaa prosessissa ongelmia ja myös turhia kustannuksia. Tämän vuoksi olisi tärkeää, että pesurista poistuvan liuksen koostumusta pystytään valvomaan ja annostelua ohjaamaan mahdollisimman optimaalisesti. Maaliskuussa 2020 ELV4:lla on ollut testissä uusi pH:n ja redox-potentiaalin mittari, mutta se ei työntekijöiden mukaan ainakaan toistaiseksi ole osoittautunut vanhaa paremmaksi. Kemikaalinkulutuksen optimoinnin kannalta voisi olla hyvä, jos pesurikemikaalien laimennukset saataisiin automatisoitua, ja tätä mahdollisuutta onkin jo elvyttämöillä pohdittu.

Sekä diplomityötutkimuksissa että virallisia päästömittaustuloksia tarkastelemalla on huomattu, että prosessin toiminta on edelleen jossain määrin epävakaa. Satunnaisia päästörajojen ylityksiä tapahtuu ilman, että syytä pystytään aina aukottomasti jäljittämään. Itse elvyttämön toiminnan lisäksi oman haasteensa prosessin optimointiin tuo käytetyn peittausliuksen koostumuksen vaihtelu, joka puolestaan riippuu peittauslinjan ajokäytännöistä. Käytetyn peittausliuksen koostumusta seurataan elvyttämöillä titraamalla vain kolmesti vuorokaudessa, joten muutoksia ei aina huomata heti. Käytetyn peittausliuksen koostumus vaihtelee pakostikin jonkin verran, mutta prosesseja muokattaessa ja optimoitaessa olisi tärkeää säilyttää kommunikaatio eri linjojen välillä ja selvittää, voidaanko linjojen ajokäytännöillä tukea toisiaan.

Mikään yksittäisen prosessiarvon muutos tuskin ratkaisee elvyttämöiden päästöongelmia, sillä kuten aiemmissakin tutkimuksissa on huomattu, prosessin eri osat vaikuttavat toisiinsa ja yhden osan muuttaminen saattaa aiheuttaa muutoksia muiden toiminnassa. Mitä suurempia muutoksia prosessiarvoihin tehdään, sitä paremmin täytyy varmistaa, että prosessin kaikki osat toimivat edelleen parhaalla mahdollisella tavalla. Olennaisinta olisikin pyrkiä saamaan prosessin toiminta vakaaksi sekä hahmottaa miksi prosessi käyttäytyy tietyllä tavalla ja miten ajoarvojen muutokset siihen vaikuttavat. Näin pystytään

valitsemaan sopivimmat savukaasunpuhdistusratkaisut sekä tukemaan niiden toimintaa parhaalla mahdollisella tavalla.

6 YHTEENVETO

SSAB Hämeenlinnan tehtaan pääasiallista toimintaa koskevan BAT-vertailuasiakirjan päivittymisen myötä tehtaalla toimivien elvyttämöiden HCl- ja hiukkaspäästörajat muuttuvat vuoden 2020 lopulla. Näyttää siltä, että uudet raja-arvot tulevat olemaan tiukemmat kuin tehtaan nykyisessä ympäristöluvassa olevat. Raja-arvojen tiukentuminen tarkoittaa sitä, että Hämeenlinnan tehtaan ympäristöluva tullaan tarkistamaan BAT-vertailuasiakirjan päivittymisen jälkeen, ja että neljän vuoden kuluessa asiakirjan julkaisusta tehtaan tulee pystyä noudattamaan uusia päästörajoja.

Hämeenlinnan elvyttämöiden savukaasujen puhdistusta täytyy siis tehostaa, vaikka tälläkin hetkellä molemmilla laitoksilla on jo käytössä kaikki vertailuasiakirjassa esitellyt suolahapon regeneroinnin ilmapäästöihin liittyvät parhaat käyttökelpoiset tekniikat. Nykyisten pesurien luvattu puhdistusteho ei ole riittävä hiukkaspäästöille, ja HCl-päästönkin osalta uusi raja-arvo tulisi nykyisillä pesureilla olemaan todella tiukka. Diplomityössä pyrittiin selvittämään, millaisia mahdollisuuksia Hämeenlinnan elvyttämöillä olisi päästöjen vähentämiseen, ja millaisia kustannuksia niistä koituisi. Eräältä toiselta elvyttämöltä saadusta prosessikaaviosta kävi ilmi, että vaikka BAT-asiakirjaan kerättyjen tietojen perusteella siellä vaikuttivat olevan käytössä tismalleen samat tekniikat kuin Hämeenlinnassa, todellisuudessa vertailulaitoksella on savukaasukanavassa useita peräkkäisiä savukaasupesureita, kun Hämeenlinnan elvyttämöillä on kummallakin yksi pesuri. Vertailulaitoksen savukaasujen ilmoitetut HCl- ja hiukkaspitoisuudet ovatkin huomattavasti alhaisemmat kuin Hämeenlinnan elvyttämöiden, mikä osittain selittynee pesureiden määrällä.

Elvyttämöiden päästötasoja seurataan säännöllisesti ulkopuolisen mittajaan suorittamalla savukaasumittauksilla. Lisäksi Hämeenlinnan tehtaalla on oma päästömittauslaitteisto, jota käytetään toisinaan päästöjen seurantaan. Diplomityössä tutustuttiin päästömittauksen tekoon ja analyysimenetelmiin ja todettiin, että tulokset voivat olla hyvinkin vaihtelevia sekä mittaussarjan sisällä että eri mittaussarjojen välillä. Lisäksi todettiin, että syytä tulosten hajonnalle voi olla hankala löytää. Omalla mittauslaitteistolla ei pystytä mittaamaan hiukkaspäästöjä luotettavasti laitteiston puutteellisuuden vuoksi, eikä sillä saatuja tuloksia muutenkaan voi täysin verrata ulkopuolisen mittajaan tuloksiin. Jos omaa laitteistoa halutaan jatkossa hyödyntää päästöjen seurannassa, olisi se aiheellista päivittää vähintään soveltuvalla hiukkassuodattimella.

Vaikuttaa todennäköiseltä, että Hämeenlinnan elvyttämöille joudutaan hankkimaan uusia savukaasupesureita, ja tämän suhteen aiotaankin diplomityön tuloksia apuna käyttäen tehdä jo alustavia suunnitelmia. Muilta elvyttämöiltä kerättyjen tietojen ja kirjallisuuskat-

sauksen perusteella märkäpesurit vaikuttaisivat olevan parhaiten soveltuva pesurityyppiä elvyttämöiden prosessiin. Erityisesti venturipesurit ovat tehokkaita hiukkaspäästöjen puhdistajia, mikä olisi Hämeenlinnan elvyttämöillä tärkeää, koska laitosten hiukkaspäästöt ovat huomattavasti raja-arvoja korkeammat ja nykyinen pesuri ei yksinään ole riittävän tehokas. Venturit ovat myös suhteellisen huoltovapaita, edullisia ja kompaktin kokoisia. Venturipesuri voidaan asentaa savukaasukanavaan täytekappalepesurin kanssa peräkkäin, ja näin onkin tehty esimerkiksi prosessikaavion antaneella vertailulaitoksella. Myös Hämeenlinnan toisella elvyttämöllä on aiemmin ollut peräkkäin täytekappalepesuri ja venturipesuri, ja samankaltaisesta puhdistusratkaisusta on myös positiivisia tutkimustuloksia. Puhdistustehonsa puolesta myös märkäsähkösuodatinta voisi pitää yhtenä vaihtoehtona päästöjen alentamiseen.

Riippumatta siitä, millaisia savukaasun puhdistusmenetelmiä lopulta päädytään käyttämään, tulee puhdistuksen tehoa tukea prosessin hyvällä ajokäytännöllä. Erityisesti pesurin kemikaalikierron valvontaan on syytä kiinnittää huomiota, sillä pesurikemikaalien annostelu on suurin tapa vaikuttaa pesurin toimintaan ja savukaasujen puhdistumiseen. Myös reaktorin ajoarvoilla voidaan tukea savukaasupesuria, sillä reaktorin ilmamäärän avulla voidaan säätää savukaasujen happipitoisuutta, joka puolestaan vaikuttaa pesuria tarpeettomasti kuormittavan kloorin muodostumiseen prosessissa. Jotta mikään savukaasujen puhdistusteknologia voi toimia parhaalla mahdollisella tavalla ja yllättävät päästörajajen ylitykset voidaan välttää, täytyy prosessin toiminnan olla vakaata. Prosessin valvonta ja mittareiden luotettava toiminta ovat tässä keskeisessä roolissa.

LÄHTEET

- [1] SSAB Europe Oy. *Peittauslinjan prosessikuvaus, SSAB Europe Oy Hämeenlinnan tehtaan tuotannon ohjeisto*. (Ei saatavilla). 2015.
- [2] Agrawal, A. ja Sahu, K. An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries. *Journal of Hazardous Materials* 171.1 (2009), 61–75. ISSN: 0304-3894. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.099>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409010267>.
- [3] Kladnig, W. New Development of Acid Regeneration in Steel Pickling Plants. *Journal of Iron and Steel Research, International* 15.4 (2008), 1–6. ISSN: 1006-706X. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(08\)60134-X](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(08)60134-X). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1006706X0860134X>.
- [4] SSAB Europe Oy. *Peittausprosessin valvonta ja raportointi, SSAB Europe Oy Hämeenlinnan tehtaan tuotannon ohjeisto*. (Ei saatavilla). 2019.
- [5] Bärhold, F. ja Mitterecker, S. Acid recovery in the steel and metallurgical industry - process characteristics and fuel saving options. Syyskuu 2016.
- [6] Regel-Rosocka, M. A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing. *Journal of Hazardous Materials* 177.1 (2010), 57–69. ISSN: 0304-3894. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.043>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409020147>.
- [7] European Commission. *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Ferrous Metals Processing Industry, Draft 1*. Seville: European IPPC Bureau, 2019.
- [8] SSAB Europe Oy. *Elvyttämöt, SSAB Europe Oy Hämeenlinnan tehtaan tuotannon ohjeisto*. (Ei saatavilla). 2016.
- [9] Ferreira, A. S. ja Mansur, M. B. Statistical analysis of the spray roasting operation for the production of high quality Fe₂O₃ from steel pickling liquors. *Process Safety and Environmental Protection* 89.3 (2011), 172–178. ISSN: 0957-5820. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2010.11.005>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095758201000114X>.
- [10] Schiemann, M., Wirtz, S., Scherer, V. ja Bärhold, F. Spray roasting of iron chloride FeCl₂: laboratory scale experiments and a model for numerical simulation. *Powder Technology* 228 (2012), 301–308. ISSN: 0032-5910. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.05.037>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591012003531>.
- [11] Schiemann, M., Wirtz, S., Scherer, V. ja Bärhold, F. Spray roasting of iron chloride FeCl₂: Numerical modelling of industrial scale reactors. *Powder Technology* 245 (2013), 70–79. ISSN: 0032-5910. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec>.

- 2013.04.034. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591013003148>.
- [12] Beck, M., Wirtz, S. ja Scherer, V. Experimental and Numerical Studies of Fe₂O₃ Particle Formation Processes in a Flat Flame Burner. *Chemical Engineering & Technology* 30.6 (kesäkuu 2007), 790–796. ISSN: 1521-4125. DOI: 10.1002/ceat.200600393. URL: <https://doi.org/10.1002/ceat.200600393>.
- [13] Lönn, N. Suolahapon regenerointiprosessin kehittäminen savukaasupäästöjen vähentämiseksi. Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto, 2005.
- [14] Engel, T. ja Reid, P. *Thermodynamics, Statistical Thermodynamics & Kinetics*. Pearson Education, Inc., 2010, 602 p. ISBN: 0-321-64311-9.
- [15] Hisham, M. W. M. ja Benson, S. W. Thermochemistry of the Deacon Process. *The Journal of Physical Chemistry* 99.16 (1995), 6194–6198. DOI: 10.1021/j100016a065. URL: <https://doi.org/10.1021/j100016a065>.
- [16] Mah, A. D. *Chemical equilibria in chlorination of clay*. Washington, D.C.: U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, 1982, 43 p.
- [17] Beck, M., Wirtz, S., Scherer, V. ja Bärhold, F. Numerical Calculations of Spray Roasting Reactors of the Steel Industry with Special Emphasis on Fe₂O₃-Particle Formation. *Chemical Engineering & Technology* 30.10 (lokakuu 2007), 1347–1354. ISSN: 1521-4125. DOI: 10.1002/ceat.200700231. URL: <https://doi.org/10.1002/ceat.200700231>.
- [18] Cheremisinoff, N. P. *Handbook of chemical processing equipment*. Butterworth-Heinemann, 2000, 535 p. ISBN: 978-0-7506-7126-2.
- [19] Peavy, H. S., Rowe, D. R. ja Tchobanoglous, G. *Environmental Engineering*. McGraw-Hill Book Company, 1985, 699 p. ISBN: 0-07-049134-8.
- [20] Torvela, A. Elvyttämö 4:n savukaasupesurin käytön optimointi. Opinnäytetyö. Hämeen ammattikorkeakoulu, 1998.
- [21] Ali, M., Yan, C., Sun, Z., Gu, H. ja Mehboob, K. Dust particle removal efficiency of a venturi scrubber. *Annals of Nuclear Energy* 54 (2013), 178–183. ISSN: 0306-4549. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2012.11.005>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306454912004380>.
- [22] Gamisans, X., Sarrà, M. ja Lafuente, F. Gas pollutants removal in a single- and two-stage ejector–venturi scrubber. *Journal of Hazardous Materials* 90.3 (2002), 251–266. ISSN: 0304-3894. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00352-1](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00352-1). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389401003521>.
- [23] Häkkinen, K. Suolahapon regenerointilaitoksen prosessiarvojen optimointi savukaasupäästöjen vähentämiseksi. Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto, 2004.
- [24] Lewis, W. K. ja Whitman, W. G. Principles of Gas Absorption. *Industrial & Engineering Chemistry* 16.12 (1924), 1215–1220. DOI: 10.1021/ie50180a002. eprint: <https://doi.org/10.1021/ie50180a002>. URL: <https://doi.org/10.1021/ie50180a002>.
- [25] Bal, M., Reddy, T. T. ja Meikap, B. Removal of HCl gas from off gases using self-priming venturi scrubber. *Journal of Hazardous Materials* 364 (2019), 406–418.

- ISSN: 0304-3894. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.028>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389418309373>.
- [26] Barberá, J. J., Metzger, A. ja Wolf, M. Sulfites, Thiosulfates, and Dithionites. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. American Cancer Society, 2000. ISBN: 9783527306732. DOI: 10.1002/14356007.a25_477. eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/14356007.a25_477. URL: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/14356007.a25_477.
- [27] O'Brien, T. F., Bommaraju, T. V. ja Hine, F. Brine Preparation and Treatment. *Handbook of Chlor-Alkali Technology: Volume I: Fundamentals, Volume II: Brine Treatment and Cell Operation, Volume III: Facility Design and Product Handling, Volume IV: Plant Commissioning and Support Systems, Volume V: Corrosion, Environmental Issues, and Future Development*. Boston, MA: Springer US, 2005, 465–703. ISBN: 978-0-306-48624-1. DOI: 10.1007/0-306-48624-5_7. URL: https://doi.org/10.1007/0-306-48624-5_7.
- [28] Koskinen, T. Suolahapon regenerointilaitoksen savukaasupesurin ajoarvojen optimointi. Opinnäytetyö. Kymenlaakson ammattikorkeakoulu, 2014.
- [29] SSAB Europe Oy. *Elvyttämö 2 savukaasupesurin käyttö ja huolto, SSAB Europe Oy Hämeenlinnan tehtaan tuotannon ohjeisto*. (Ei saatavilla). 2015.
- [30] SSAB Europe Oy. *Elvyttämö 4 savukaasupesurin käyttö ja huolto, SSAB Europe Oy Hämeenlinnan tehtaan tuotannon ohjeisto*. (Ei saatavilla). 2015.
- [31] Cullivan, B. M. Zero discharge wire pickling through evaporative recovery. *Wire Journal International* 30 (1997), 250–253. ISSN: 02774275. URL: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&AuthType=cookie,ip,uid&db=aci&AN=500408303&site=ehost-live&scope=site&authtype=sso&custid=s4778523>.
- [32] Ympäristöhallinto. *Ympäristö.fi, Ympäristöhallinnon yhteinen verkkopalvelu*. 2013. URL: <https://www.ymparisto.fi/fi-FI> (viitattu 15. 11. 2019).
- [33] European Commission. *Joint Research Center, Circular Economy and Industrial Leadership*. 2016. URL: <https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/index.html> (viitattu 18. 11. 2019).
- [34] European Commission. *2012/119/EU: Commission Implementing Decision of 10 February 2012 laying down rules concerning guidance on the collection of data and on the drawing up of BAT reference documents and on their quality assurance referred to in Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council on industrial emissions (notified under document C(2012) 613)*. 2012.
- [35] Ympäristöministeriö. *Ympäristönsuojelulaki 527/2014*. Saatavilla: <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2014/20140527>. 2014.
- [36] Hietämäki, M., Siili-Hakkarainen, L., Lahtela, J., Järvinen, K., Vanala, T., Serenius, K. ja Leinonen, K. *Ympäristövalvonnan ohje*. 2016.
- [37] Scully, F. E. ja White, W. N. *Reactions of Potential Organic Water Contaminants with Aqueous Chlorine and Monochloramine*. United States Environmental Protection Agency (EPA).

- [38] Ohlström, M., Tsupari, E., Lehtilä, A. ja Raunemaa, T. *Pienhiukkaspäästöt ja niiden vähentämismahdollisuudet Suomessa*. VTT, 2005.
- [39] Kim, J., Yoo, H., Hwang, Y. ja Kim, H. Removal of particulate matter in a tubular wet electrostatic precipitator using a water collection electrode. *Scientific World Journal* (2012). ISSN: 2356-6140. DOI: 10.1100/2012/532354. URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3329714/>.
- [40] Yang, Z., Zheng, C., Chang, Q., Wan, Y., Wang, Y., Gao, X. ja Cen, K. Fine particle migration and collection in a wet electrostatic precipitator. *Journal of the Air & Waste Management Association* 67.4 (2017). PMID: 27870608, 498–506. DOI: 10.1080/10962247.2016.1260074. URL: <https://doi.org/10.1080/10962247.2016.1260074>.
- [41] Bologna, A., Paur, H.-R., Seifert, H. ja Woletz, K. Novel wet electrostatic precipitator for sub-micron particles. Tammikuu 2007.
- [42] Chang, J., Dong, Y., Wang, Z., Wang, P., Chen, P. ja Ma, C. Removal of sulfuric acid aerosol in a wet electrostatic precipitator with single terylene or polypropylene collection electrodes. *Journal of Aerosol Science* 42.8 (2011), 544–554. ISSN: 0021-8502. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2011.05.006>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850211000681>.
- [43] COURTEMANCHE, B. ja LEVENDIS, Y. A. Control of the HCl Emissions from the Combustion of PVC by In-Furnace Injection of Calcium-Magnesium-Based Sorbents. *ENVIRONMENTAL ENGINEERING SCIENCE* 15.2 (1998), 123–135. DOI: <https://doi-org.libproxy.tuni.fi/10.1089/ees.1998.15.123>. URL: <https://www.liebertpub-com.libproxy.tuni.fi/doi/10.1089/ees.1998.15.123>.
- [44] Fellows, K. T. ja Pilat, M. J. HCl Sorption by Dry NaHCO₃ for Incinerator Emissions Control. *Journal of the Air & Waste Management Association* 40.6 (1990), 887–893. ISSN: 1047-3289. DOI: 10.1080/10473289.1990.10466734. URL: <https://www-tandfonline-com.libproxy.tuni.fi/doi/abs/10.1080/10473289.1990.10466734>.
- [45] Mi, T. ja Yu, X. Dust removal and desulphurization in a novel venturi scrubber. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 62 (2012), 159–167. ISSN: 0255-2701. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2012.07.010>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S025527011200147X>.
- [46] Lehner, M., Mayinger, F. ja Geipel, W. Separation of Dust, Halogen and PCDD/F in a Compact Wet Scrubber. *Process Safety and Environmental Protection* 79.2 (2001), 109–116. ISSN: 0957-5820. DOI: <https://doi.org/10.1205/09575820151095193>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582001709391>.

B ELVYTYSLINJA 4:N AJOKUVA

