

Olli-Pekka Heikura

**SO₂-KAASUN KÄSITTELY JA ILMAPÄÄSTÖMITTAUSTEN VAA-
TIMUSTENMUKAISUUS**

Boliden Kokkola rikkihappotehdas

**Opinnäytetyö
CENTRIA-AMMATTIKORKEAKOULU
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Syyskuu 2017**

TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

Centria-ammattikorkeakoulu	Aika Syyskuu 2017	Tekijä/tekijät Olli-Pekka Heikura
Koulutusohjelma Kemiantekniikka		
Työn nimi SO ₂ -KAASUN KÄSITTELY JA ILMAPÄÄSTÖMITTAUSTEN VAATIMUSTENMUKAISUUS		
Työn ohjaaja Laura Rahikka	Sivumäärä 32	
Työelämäohjaaja Kai Nykänen		
<p>Opinnäytetyön toimeksiantaja oli Boliden Kokkola Oy. Opinnäytetyön tavoitteena oli perehtyä kiinteiden ja muiden epäorgaanisten peruskemikaalien parasta käytettävissä olevaa tekniikkaa koskevassa BAT-vertailuasiakirjassa (jäljempänä "LVIC-BREF-asiakirja") kuvattuihin parhaisiin tekniikoihin rikkihapon tuotannossa. Työssä myös verrattiin rikkihappotehtaan tuotantoprosessia BREF:n mukaisiin vaatimuksiin sekä rikkihappotehtaan ympäristöluvassa asetettuihin ilmansuojelua koskeviin velvoitteisiin.</p> <p>Lähteinä työssäni käytin Euroopan Komission laatimaa LVIC-BREF-asiakirjaa, voimassa olevaa ympäristölupaa sekä Boliden Kokkolan omia tietokantoja. Opinnäytetyössäni käsittelen rikkihapon valmistusta ilmapäästöjen näkökulmasta ja vertailin BREF-asiakirjasta löytyviä menetelmiä rikkihapon valmistuksessa sekä niiden toimintaperiaatetta yleisesti. Työssäni käsittelin laajemmin ainoastaan Kokkolan rikkihappotehtaan kaksoiskontaktimenetelmää ja ilmapäästömittauksia ja niiden vaatimustenmukaisuutta.</p> <p>Ympäristöluvassa esitetyt vaatimukset koskien rikkihappotehtaan toimintaa pohjautuvat BAT-vertailuasiakirjoihin. Vertailemalla rikkihappotehtaan prosessia ja päästömittauksia voimassa olevaan ympäristölupaan sain selvitettyä, vastaako rikkihappotehtaan toiminta ympäristöluvan vaatimuksia ja toteutuuko paras käytettävissä oleva tekniikka vaatimusten mukaisesti.</p>		
Asiasanat BREF, Ilmapäästöt, Kaasunkäsittely, Rikkihappotehdas		

ABSTRACT

Centria University of Applied Sciences	Date September 2017	Author Olli-Pekka Heikura
Degree programme Chemical Engineering		
Name of thesis SO ₂ CLEANING AND THE COMPLIANCE OF EMISSION MEASUREMENTS		
Instructor Laura Rahikka	Pages 32	
Supervisor Kai Nykänen		
<p>The commissioner of the thesis work was Boliden Kokkola Oy. The purpose of this thesis was to research the best available methods in sulphuric acid production. And to compare Boliden Kokkola Oy sulphuric acid production process and air emission measurements with the requirements of the BAT reference document and the requirements of the environmental legislation.</p> <p>As a source of the thesis work the European Commission's LVIC-BREF document, environmental legislation document and Boliden Kokkola's own database were used. This thesis work discusses sulphuric acid production from point of view of air emission and the BREF document processes and general principles are compared. The work, however, discusses double contact method of Boliden's sulphuric acid plant and the air emission measurements.</p> <p>The presented environmental legislation requirements for the sulphuric acid production are based on the BAT reference document. By comparing the sulphuric acid production process and air emission measurements with the existing environmental legislation, it was possible to determine whether the operations of the sulphuric acid plant meet the requirements of environmental legislation and whether the best available technique is being used as the basis for the requirements.</p>		

Key words

BREF, Emissions, Gas cleaning, Sulphuric acid plant

KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY

TIIVISTELMÄ
ABSTRACT
KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY
SISÄLLYS

1 JOHDANTO	1
2 TUOTANTOMENETELMÄ JA TEKNIikka.....	2
2.1 Kaksoiskontaktimenetelmä	3
2.2 Yksöiskontaktimenetelmä	4
2.3 Märkäprosessi ja märkä-/kuivaprosessi	4
3 BOLIDEN KOKKOLA RIKKIHAPPOTEHTAAN PROSESSIKUVAUS.....	5
3.1 Yleistä	5
3.2 Kaasun esikäsittely ja konversio.....	6
3.3 Kaasun pesu	8
3.4 Pesuhapon käsittely ja märkäsähkösuodin.....	9
3.5 Halogeenitorni	11
3.6 Kontaktivaihe ja imeytys.....	12
3.7 Kaasunkuivaus	12
3.8 Konvertteriryhmä	13
3.9 Väli-imeytys & loppuimeytys	14
3.9.1 Tuotehapon valmistus ja lämmöntalteenotto	14
4 DIREKTIIVI VAATIMUKSET PÄÄSTÖJEN TARKKAILULLE.....	15
4.1 Rikkihappotehdasta koskevat BAT-vaatimukset	16
4.2 BAT-vaatimusten mukaiset konversio- ja päästötasot ja vertailu tehtaan toimintaan	19
5 YMPÄRISTÖLUVASSA ASETETUT PÄÄSTÖMÄÄRÄYKSET	21
6 TARKKAILUA KOSKEVAT VAATIMUKSET JA NIIDEN TOTEUTUS	25
6.1 Käyttötarkkailu	29
6.2 Ympäristöasioiden toimintajärjestelmät	29
6.3 Raportointi.....	29
7 YHTEENVETO	30
LÄHTEET	32
KUVAT	
KUVA 1. Konvertteri.....	7
KUVA 2. Rikkihappotehtaan prosessikaavio	8
KUVA 3. Kaasun puhdistusprosessi	9
KUVA 4. Märkäsähkösuodin.....	11
KUVA 5. Parhaan käyttökelpoisen tekniikan soveltamisketju	16
KUVA 6. Rikkihappotehtaan konversioasteen mittaukset vuodella 2017.....	20
KUVA 7. Rikkihappotehtaan konversioasteen mittaukset vuodella 2015.....	20
KUVA 8. Häntäkaasuputken mittauspiste	27
KUVA 9. Instrumenttikopin mittalaitteet	28
KUVA 10. Mittalaite EL3040.....	28

TAULUKOT

TAULUKKO 1. Rikkihappotehdasta koskevat BAT-vaatimukset ja niiden toteutuminen.....	17
TAULUKKO 2. BAT-päätelmän mukaiset konversioasteet	18
TAULUKKO 3. Tarkkailuvelvoitteet rikkihappotehtaalle ja niiden toteutuminen	22
TAULUKKO 4. Rikkihappotehtaan päästöjen tarkkailua ja näytteenottoa koskevat BAT-vaatimukset ja toteutuma.....	17
TAULUKKO 5. Rikkihappotehdasta koskevat BAT-vaatimukset ja niiden toteutuminen.....	25

1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön tavoitteena on perehtyä kiinteiden ja muiden epäorgaanisten peruskemikaalien parasta käytettävissä olevaa tekniikkaa koskevassa BAT-vertailuasiakirjassa kuvattuihin parhaisiin tekniikoihin rikkihapon tuotannossa. Työssä verrataan Boliden Oy:n rikkihappotehtaan tuotantoprosessia BREF:n mukaisiin vaatimuksiin sekä rikkihappotehtaan ympäristöluvassa asetettuihin ilmansuojelua koskeviin velvoitteisiin

Rikkihappotehtaan ympäristölupa LVSSAVI/204/04.08/2010 on annettu aluehallintoviraston toimesta toukokuussa 2011. Ympäristöluvassa tarkastellaan rikkihappotehtaan toimintaa ja jätevesien johtamista mereen koskevia lupamääräyksiä. Vuonna 2007 julkaistun Euroopan Komission laatiman LVIC-BREF-asiakirjan tarkoitus on täsmentää paras käytettävissä oleva tekniikka toimialalla ja rajoittaa teollisen toiminnan päästötasojen Euroopan alueella. BREF-asiakirjojen tarkoitus on antaa tietoa jäsenvaltioiden toimivaltaisille viranomaisille, teollisuuden toiminnanharjoittajille sekä komissiolle ja yleisölle siitä, millaista parasta käytettävissä olevaa tekniikkaa ja myös uusia tekniikoita on direktiivin 2010/75/EU kuuluvassa toiminnassa.

BREF:eistä on teollisuuspäästädirektiivin (Directive 2010/75/EU of the European Parliament and the Council on industrial emissions) myötä tullut sitovia, kun ne ennen olivat ainoastaan referenssidokumentteja lähinnä viranomaiskäyttöön. Työssäni vertailen Boliden Oy:n rikkihappotehtaan toimintaa edellä mainittuihin asiakirjoihin sekä perehdyn päästömittauksia ohjaaviin standardeihin ja tarkastelen mittauksiin liittyvää laadunvarmistusta ja luotettavuutta.

Rikkihappotehdas siirtyi Boliden Oy:n omistukseen Kemiralta toukokuussa vuonna 2010, jolloin myös ympäristölupa ja siinä annetut velvoitteet siirtyivät Bolidenin vastuulle. Tämä opinnäytetyö on tehty yhteistyössä Boliden Oy Kokkolan ympäristöasiantuntijoiden kanssa, josta olen suurimman osan lähteistä saanut työhöni. Lähteinä työssäni olen lisäksi käyttänyt mm. Euroopan Komission laatimaa LVIC-BREF-asiakirjaa, voimassa olevaa ympäristölupaa sekä sisäistä tiedonantoa.

Työn ensimmäisessä vaiheessa käsittelen rikkihappotehtaan prosessia ja kaasunpuhdistusta sekä rikkihapon valmistusta. Lopuksi olen koonnut keskeisimmät päästöjä koskevat vaatimukset ympäristöluvasta ja BREF-asiakirjasta sekä verrannut rikkihappotehtaan mittauksia ja voimassa olevia standardeja kyseisiin vaatimuksiin.

2 TUOTANTOMENETELMÄ JA TEKNIikka

Rikkihappo on ylivoimaisesti tuotetuin kemikaali maailmassa. Rikkihappo on monipuolinen kemikaali, jota käytetään laajasti eri teollisuuden aloilla, kuten mm. lannoiteteollisuudessa, vesienkäsittely laitoksella, metallurgisissa prosesseissa, petrokemiallisissa prosesseissa, kemianteollisuudessa, terästeollisuudessa sekä sellu- ja paperiteollisuudessa. (DKL Engineering, Inc 2004.)

Rikkihapon valmistuksessa käytettävää raaka-ainetta rikkidioksidia tuotetaan lukuisilla eri tuotantolaitoksilla. Suurin osuus rikkidioksidista tuotetaan polttamalla alkuainerikkiä: sen osuus Euroopan rikkihapontuotannosta on n. 43,7 %. Metallurgisen prosessin sivutuotteena syntyvän rikkidioksidikaasun osuus on n. 39 %. Loppu osuus tulee rikin ja pyriitin pasutuksessa, rautasulfidin pasutuksessa, hapon uudelleen generoinnista, sekä rikkivedyn tai yhdisteiden palamisprosessissa syntyvistä kaasuista. Rikkidioksidikaasun hyödyntäminen raaka-aineena rikkihapontuotannossa on edellytys metallipasuton sekä vastaavanlaisten tuotantolaitosten toiminnalle. Prosessissa syntyvä rikkidioksidimäärä on niin huomattava, ettei sitä ympäristövaikutusten kannalta pystytä johtamaan suoraan ilmaan. Tällöin järkevin vaihtoehto on tuottaa rikkidioksidikaasusta rikkihappoa. (European Commission BREF 2007, 150.)

Tärkein mittari rikkihappotehtaan toiminnan kannalta on konversioaste. Konversioasteella tarkoitetaan, kuinka paljon rikkidioksidia on hapettunut rikkiatrioksidiksi. Konversioaste saadaan laskettua kaavalla 1: (European Commission BREF 2007, 151.)

$$\text{Konversioaste} = \frac{\text{SO}_2 \text{ sisään} - \text{SO}_2 \text{ ulos}}{\text{SO}_2 \text{ sisään}} \times 100 \% \quad (1)$$

Rikkihapontuotannossa on tärkeää ottaa huomioon termodynaamiset sekä stoikiometriset näkökohdat konversioasteen parantamiseksi. Kontaktimenetelmissä hyödynnetään Lechatelier-Braun -periaatetta joko muuttamalla tasapainotilassa olevan systeemin lämpötilaa, painetta tai konsentraatiota. Nykypäivänä kontaktimenetelmissä on käytössä useita menetelmiä korkeamman konversioasteen aikaansaamiseksi. Yksi menetelmistä on pääkaasun jäädyttäminen ennen kontaktivaihetta, tämä edesauttaa korkeamman rikkiatrioksidin muodostumisessa., Myös happikonsentraation nostaminen kaasussa lisää konversioastetta. Muita menetelmiä ovat mm. rikkiatrioksidin poistaminen kontaktivaiheiden välissä imeytämällä se rikkihappoon, paineen nostaminen konvertterissa, katalyytin käyttö konvertterissa tai reaktioajan lisääminen. Näitä systeemin muutoksia hyödyntämällä saadaan konversioastetta korkeammaksi.

Yleisin ja yksinkertaisin menetelmä valmistaa rikkihappoa on rikkidioksidikaasun hapettaminen rikki-trioksidiksi ja lopuksi sen imeyttäminen rikkihapon sisältämään veteen. (European Commission BREF 2007, 151.)

Rikkihapon tuotantomenetelmän valinta riippuu tulevan kaasun rikkidioksidikonsentraatiosta, sekä kaasumäärän vaihtelusta. Rikkidioksidikaasua tuottava laitos yleensä määrittelee, millä menetelmällä kaasusta valmistetaan rikkihappoa. (European Commission BREF 2007, 154.)

2.1 Kaksoiskontaktimenetelmä

Kaksoiskontaktimenetelmässä rikkidioksidin hapettaminen rikki-trioksidiksi tapahtuu puhdistuksen ja kuivauksen jälkeen kahdessa vaiheessa. Yksi sen tärkeimmistä hyödyistä on tehokas kahden vaiheen kontakti, jossa rikkidioksidin hapettuminen rikki-trioksidiksi tapahtuu konvertterin neljässä katalyytti-kerroksessa. Menetelmän etuina voidaan pitää korkeaa konversioastetta sekä rikkidioksidin minimoimista prosessin häntäkaasussa. Pääkaasun määrän alhaisella vaihtelevuudella voidaan menetelmällä saavuttaa jopa 99,9 % konversioaste. Reaktion nopeuttamiseksi kerrokset ovat täytetty divanadiinipentoksidilla (V_2O_5), joka toimii katalyyttinä reaktion nopeuttamiseksi. Ensimmäisessä kontaktivaiheessa, joka käsittää kerrokset 1 ja 2, saavutetaan suurin konversioaste. 1. ja 2. kerroksen jälkeen kaasu kulkeutuu lämmönvaihtimien kautta väli-imeytykseen, jossa muodostuneen rikki-trioksidin absorptiota hyödynnetään Lechatelier-Braun -periaatteen mukaisesti siirtämään reaktiotasapaino lähtöaineiden puolelle. Tämä johtaa huomattavasti suurempaan konversioasteeseen. Tämän jälkeen kaasu kulkee lämmönvaihtimen kautta ja menee 3. ja 4. kerroksen läpi ennen loppuimeytystä. Kaksoiskontaktimenetelmää käytetään, kun kaasun rikkidioksidikonsentraatio on n. 9–11 %. Konvertteriin sisään menevän kaasun lämpötilan tulee olla n. 400 °C. Jossain tapauksissa esim. metallurgisten kaasujen suhteen on tarvetta lämmittää kaasu lämmönvaihtimessa ennen konvertteria, sillä puhdistuksen jälkeen kaasun lämpötila on alle 50 °C. Lämmönvaihtimien lämpötilaa pidetään yllä konvertterin sisään menevien kaasujen avulla. (European Commission BREF 2007, 173.)

2.2 Yksöiskontaktimenetelmä

Yksöiskontaktimenetelmää käytetään, kun pääkaasun määrän vaihtelu on suuri ja rikkidioksidikonsentraatio on n. 3-6 %. Kuivauksen ja puhdistuksen jälkeen kaasu kulkeutuu neljän katalyyttikerroksen, sekä lämmönvaihtimien kautta suoraan loppuimeytykseen. Yksöiskontaktimenetelmän toimintaperiaate on hyvin samankaltainen kuin kaksoiskontaktimenetelmässä, paitsi rikkitrioksidin imeyttäminen tapahtuu vain yhdessä vaiheessa. Tästä syystä menetelmän huonona puolena voidaan pitää korkeaa päästötasoa, ja menetelmällä on vaikea saavuttaa yhtä hyvää konversioastetta kuin kaksoiskontaktimenetelmällä. Uusilla yksöiskontaktimenetelmillä voidaan saavuttaa n. 98–99% konversioaste, mutta vanhoilla laitteistoilla voidaan saavuttaa jossain tapauksissa ainoastaan maksimissaan 98,5% konversioaste. Menetelmän muuttaminen kaksoiskontaktimenetelmäksi lisäämällä väli-imeytysvaihe 1. ja 2. kerroksen jälkeen mahdollistaisi paremman konversioasteen. Tällöin voidaan vähentää rikkidioksidipäästöjä n. 75%:ia nykyisestä. (European Commission BREF 2007, 171.)

2.3 Märkäprosessi ja yhdistetty märkä-/kuivaprosessi

Märkäprosessimenetelmä soveltuu märille rikkidioksidikaasuille. Menetelmässä rikkidioksidikaasua ei kuivata kuten kontaktimenetelmässä, vaan kostea kaasu ohjataan suoraan konvertertiin. Katalyytti reagoi kaasun sisältämään kosteuteen muodostaen rikkihappoa. Rikkihappo kondensoituu lauhduttimessa, joka on asennettu konverterin jälkeen. Topsøe WSA- prosessilla voidaan saavuttaa n. 99,3 % konversioaste. Concat-prosessi on suunniteltu tuottamaan väkevämpää rikkihappoa alhaisesta rikkidioksidipitoisuudesta ja vähentämään päästöasoja. Menetelmällä voidaan päästöasoissa saavuttaa alle 200 ppm/Nm³ rikkidioksidipäästöt, H₂SO₄-sumun muodostumismahdollisuus saattaa kuitenkin vaatia häntäkaasun käsittelyn. Märkä-/kuivaprosessi menetelmä toimii samalla periaatteella kuin edellä mainittu menetelmä. Kontaktivaihe käsittää kaksi imeytysvaihetta, joka mahdollistaa korkeamman konversioasteen. Tästä syystä parasta käyttökelpoista tekniikkaa hyödyntäen olisi järkevää käyttää jäljempänä esitettyä menetelmää rikkihapontuotannossa. (European Commission BREF 2007, 185–187.)

3 BOLIDEN KOKKOLA OY RIKKIHAPPOTEHTAAN PROSESSIKUVAUS

Boliden Kokkola Oy on Euroopan toiseksi suurin sinkkitehdas. Sen tuotantokapasiteetti on 315 000 tonnia sinkkiä. Samalla se on Kokkolan suurin yksityinen työnantaja, joka työllistää n. 540 henkilöä. Sinkin tuotantoprosessi käsittää viisi vaihetta: pasutus, puhdistus, liuospuhdistus, elektrolyysi ja valu. Päätuotteita ovat puhdas sinkki ja siitä valmistetut sinkkisyseokset, joihin seostetaan asiakkaan toiveiden mukaan nikkeliä, alumiinia tai muita seosaineita. Päätuotteiden ohessa muodostuu myös seuraavia kaupallisesti hyödynnettäviä sivutuotteita: rikkihappoa, hopearikastetta, kuparisakkaa, sinkkisulfaattiliuosta, höyryä ja prosessilämpöä. (Boliden Kokkola Oy 2017.)

3.1 Yleistä

Sinkkitehtaan pasutusprosessissa syntyvä rikkidioksidikaasu johdetaan tasaisena virtauksena 400 metriä pitkää putkea pitkin rikkihappotehtaalte, jossa kaasu eri puhdistusvaiheiden jälkeen hapetetaan ja imeytetään jo olemassa olevaan rikkihappoon. Rikkihappotehtaan tuotantokapasiteetti on n. 1000 tonnia 100-prosenttista rikkihappoa vuorokaudessa ja n. 360 000 tonnia vuodessa. Tehtaalte tulevan rikkidioksidikaasun SO₂-pitoisuus on noin 9,8 % ja SO₂-määrä on noin 200 000–235 000 tonnia vuodessa. (Boliden Kokkola Oy 2017.)

Tehdas käsittää rikkihapon tuotantoon liittyen seuraavia vaihteita ja yksiköitä:

1. Kaasun käsittely:
 - pesutorni
 - märkäsähkösuodin
 - halogeenitorni
 - jälkipuhdistus (märkäsähkösuodin)

2. Pesuhapon käsittely:
 - Strippaustorni
 - S-200 pesuhapposäiliö
 - Fundalaitos
 - Pesuhappoaltaat
 - Pesuhapon neutralointi

3. Kontaktivaihe:

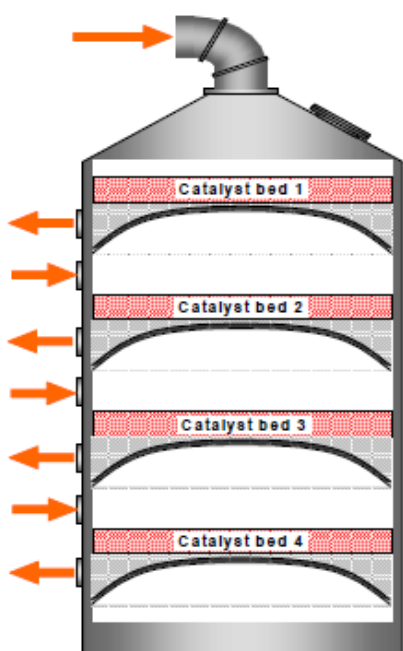
- Kaasunkuivaus & Ilmakuivaustorni
- Konvertteri
- Konvertteriryhmä, johon kuuluu
 1. vaihe: lämmönvaihtimet 1a+b, 2 ja 4 ja
 2. vaihe: lämmönvaihtimet 3a+b
- SO₃-jäähdytys
- SO₃:n imeytys, johon kuuluu väli-imeytystorni ja loppuimeytystorni

3.2. Kaasun esikäsitteleminen ja konversio

Rikkidioksidipitoisen kaasun tulee olla puhdas kaikesta pölystä, sumusta ja katalyyttimyrkyistä ennen kuin se voidaan divanadiinipentoksidin avulla hapettaa rikkiatrioksidiksi. Ennen konvertteriin ohjaamista kaasu puhdistetaan pesutorneissa ja märkäsähkösuodattimissa, jotka käsittävät myös pesuosaston. Pesuhaposta erotetaan kaasun mukana kulkeutuneet epäpuhtaudet precoat-tyyppisellä funda-suodattimella. Suodatuksen jälkeen pesuhappo pumpataan sivutuotetehtaalla sijaitsevan vesienkäsittelyprosessin jälkeen mereen. (Boliden Kokkola Oy 2017.)

Kun kaasu on puhdistettu ja jäähdytetty siitä poistetaan ylimääräinen vesihöyry kaasunkuivaustornissa väkevällä rikkihapolla. Laimennusilmaa lisäämällä ennen kaasunkuivaustornia lasketaan kaasun SO₂-pitoisuus optimaaliselle tasolle, jolloin saavutetaan tehokas konversioaste konvertterissa. SO₂-pitoisuus on ennen konvertteria n. 6,2–8,2 tilavuus-%: a. (Boliden Kokkola Oy 2017.)

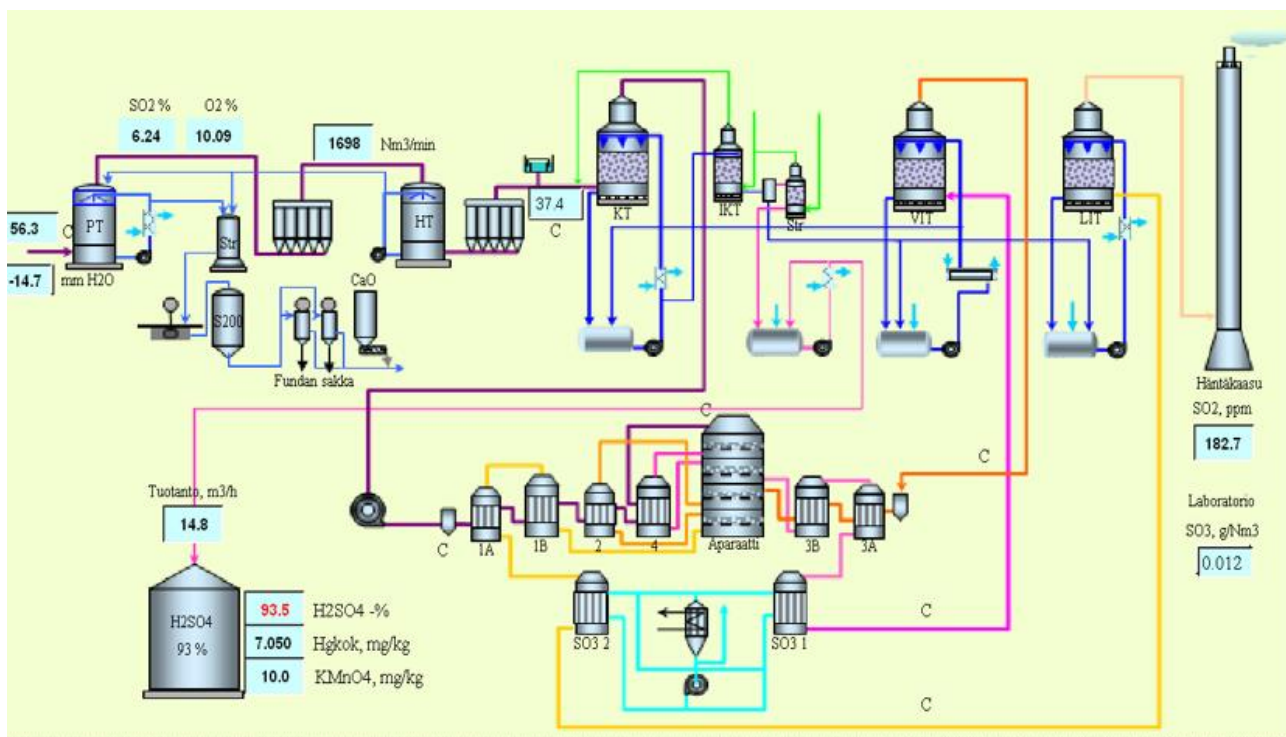
Rikkidioksidin hapettuminen konvertterissa rikkiatrioksidiksi on eksotermisen hapetusreaktio, jossa syntyy lämpöä käytetään sisään menevän kylmän kaasun lämmitykseen. Syntynyt rikkiatrioksidi imeytetään väli- ja loppuimeytystorneissa väkevän rikkihapon sisältämään veteen. Rikkiatrioksidin imeytyslämmön ja sitä kautta rikkihapon muodostuslämmön takia imeytyksen sekä kuivauksen ja laimennuksen happo lämpenee. Kuuma n. 100 °C rikkihappo jäähdytetään levylämmönvaihtimissa, jonka jäähdytykseen käytetään merivettä. Imeytyksessä samoin kuin hapetuksessa syntynyttä ylimääräistä lämpöä otetaan talteen kaukolämpöverkkoihin ja hyödynnetään omassa toiminnassa. Loput myydään alueen Kokkolan Energialle muille toimijoille kaukolämpönä. (Boliden Kokkola Oy 2017.)



KUVA 1. Konvertteri (European Commission BREF 2007, 152)

Hapetusvaiheen ensimmäisessä kontaktivaiheessa väli-imeytystornissa tapahtuu suurin osa rikkihapon muodostumisesta. Konversioaste ensimmäisessä vaiheessa on n. 88–92 %. Loppuimeytystornissa imeytetään toisessa kontaktivaiheessa muodostunut rikkitrioksidi 98,5–98,7 % rikkihapoksi. (Boliden Kokkola Oy 2017.)

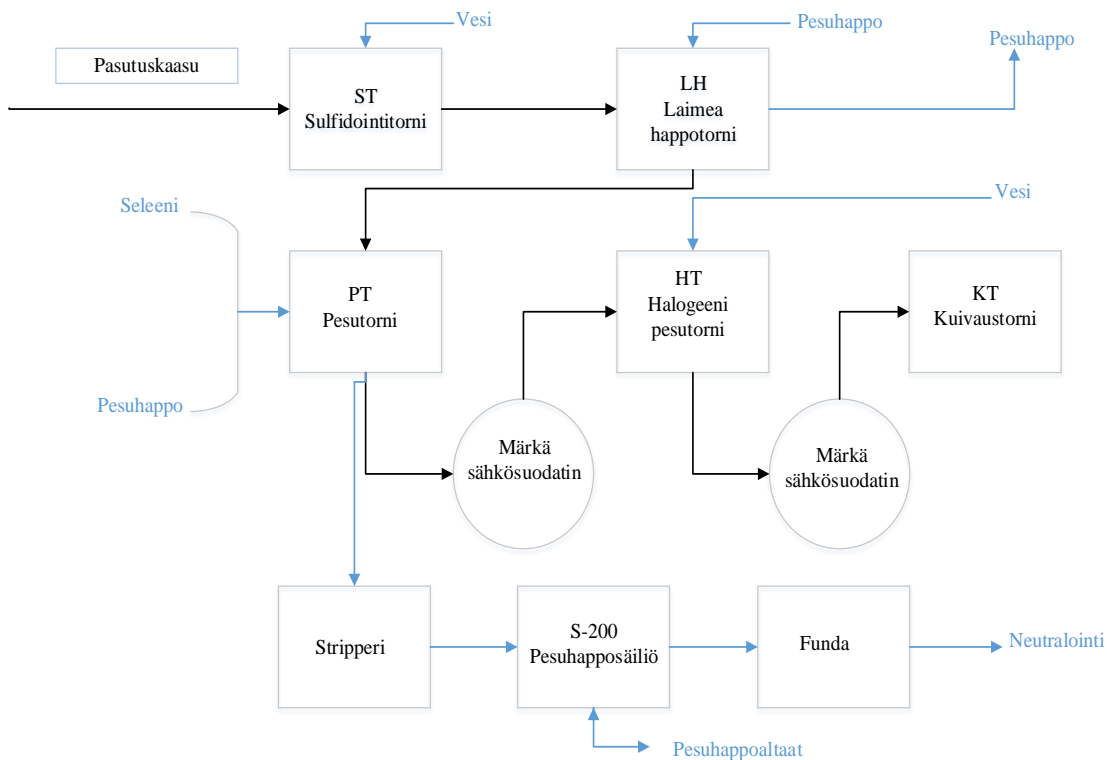
Hapon imeytyksen johdosta happo väkevöityy, jolloin imeytystornien happoa laimennetaan jatkuvatoimisesti kuivaustornin laimeammalla hapolla. Vastaavasti väkevää imeytystornin happoa ohjataan kuivaustornin kiertoon hapon väkevyyden ylläpitämiseksi. Rikkihapon muodostumiseen tarvittava vesi saadaan suurimmaksi osaksi kuivaustornin kierrosta. Pieni osa vedestä syötetään väli- ja loppuimeytyksen väliastioihin. Tuoterikkihappo laimennetaan loppupitoisuuteen 93 % rikkihapoksi jäätympisteensä takia. Laimentaminen tapahtuu vedellä. (Boliden Kokkola Oy 2017.)



KUVA 2. Rikkihappotehtaan prosessikaavio (Boliden Kokkola Oy 2017)

3.3 Kaasun pesu

Rikkihappotehtaan kaasun pesun tarkoitus on jäähdyttää kaasu riittävän alhaiseen vesihöyrypitoisuuteen, sekä puhdistaa loput pasutuskaasun sisältämästä elohopeasta ja muista epäpuhtauksista. Suurin osa pasutuskaasun sisältämästä elohopeasta poistetaan sinkkipasutolla jäähdytys- ja pesutornissa väkevällä rikkihapolla, ennen kuin se ohjataan rikkihappotehtaan pesuosastolle. Kaasu sisältää elohopea-, seleeni- ja arsenikkiyhdisteitä, sekä kloori ja fluoria sekä rikkihapposumua. Pasutuskaasu tulee olla puhdas kaikista pölystä, sumusta ja katalyyttimyrkyistä, sillä kiinteät epäpuhtaudet tarttuvat niihin ja tukkivat sekä myrkyttävät konverterin katalyytin. Elohopean sekä rikkihappoaerosolien poisto tapahtuu pesutornissa ja märkäsähkösuotimissa. Osa halogeenivetyhappoista myös absorboituu pesutornissa, mutta varsinainen fluorivety- ja suolahapon puhdistus tapahtuu kuitenkin halogeenitornissa. Halogeenitorniin ei juuri enää tule lainkaan rikkihapposumua, koska suurin osa siitä erottuu sähkösuotimissa. Käytännössä tällöin halogeenitornin kiertoon ei pääse enää elohopeaa. Kuvassa 1 on esitetty rikkihappotehtaan kaasun pesun prosessikuvaus. (Boliden Kokkola Oy 2017.)



KUVA 3. Kaasun puhdistusprosessi Boliden Kokkola rikkihappotehtaalla (mukailten Boliden Kokkola Oy 2017)

Kaasu kulkeutuu täytekappaleiden sisältämään torniin alaosasta ja poistuu tornin yläosasta. Kaasun pesu tapahtuu vastavirtaperiaatteen mukaisesti, jossa tornin yläosassa pesuhapposuuttimet jakavat pesuhapon tasaisesti täytekappaleiden yli kaasun virratessa tornin alaosasta. Pesutornissa kierrätetään n. 300 m³/h pesuhappoa, jota jäähdytetään levylämmönvaihtimilla 33 °C:seen. Pasutuskaasun jäähtyessä, kaasun kastepiste alittuu, mikä parantaa pölyn, aerosolien sekä kiinteiden katalyyttimyrkkyjen erottumisen märkäsähkösuotimissa. Jäähdyttämällä kaasu 35 °C:seen sen vesihöyrypitoisuus laskee höyryn kondensoituaessa. Tällöin kondensoituu myös iso osa katalyyttimyrkyistä. Kaasusta peseytyvät elohopea, kiintoaineet ja fluorivety sekä suolahappo. Epäpuhdas pesuvesi eli kondenssi otetaan pois pesutornin kierrosta laimeana pesuhappona. Pesuhappo johdetaan strippaustornin kautta, jossa poistetaan siihen imeytynyt rikkidioksidikaasu. (Boliden Kokkola Oy 2017.)

3.4 Pesuhapon käsittely ja märkäsähkösuodin

Pesuhapon suodatuksen tarkoitus on erottaa rikkihappotehtaan kaasunpesussa syntyvästä sakkaisesta laimeasta pesuhaposta epäpuhtaudet ennen kuin se pumpataan sivutuotteelle jatkokäsittelyyn. Suodatinlaitos käsittää 3 kpl Funda-merkkisiä precoat-painesuodattimia, jotka on sijoitettu omaan lämmitettyyn

tilaansa. Lisäksi Fundalaitokseen liittyy oleellisesti keräilyssäiliö S200 ja S50 säiliö, josta suodatettu pesuhappo pumpataan sivutuotteelle. Varalla on myös 3 kpl pesuhappoallasta, jotka toimivat vara-altaina kun keräilyssäiliö on täynnä. (Boliden Kokkola Oy 2017.)

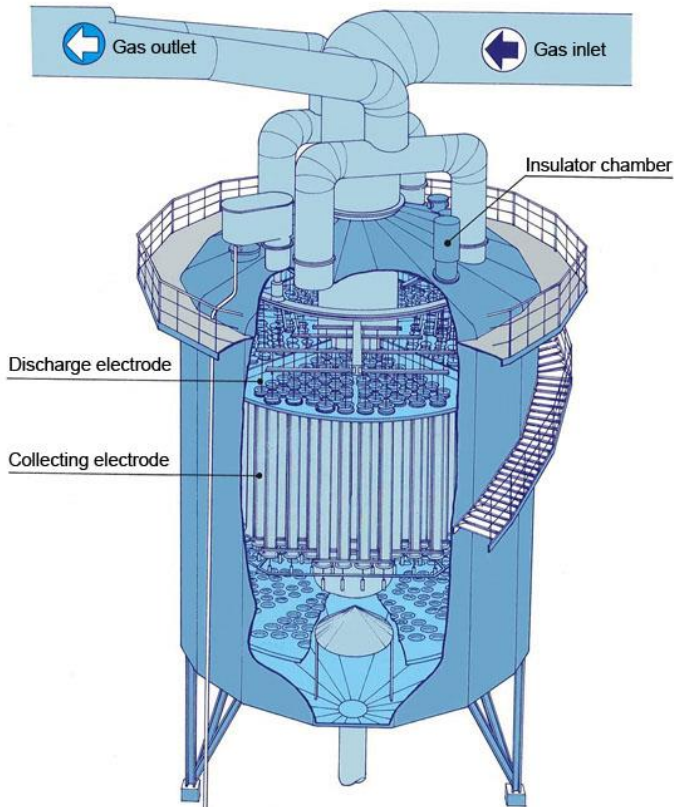
Märkäsuotimien moitteettomalla toiminnalla on erittäin suuri merkitys koko rikkihappotehtaan toiminnalle. Märkäsähkösuotimien tehtävänä on erottaa kaasusta pöly- ja sumuhiukkaset. Hiukkaset saavat sähköstaattisen varauksen ja erottuvat elektrodeille. Epäpuhtaudet johdetaan suotimen pohjalta olevien poistoyhteiden kautta lattiakaivoon, josta se pumpataan kondenssisäiliöön. (Boliden Kokkola Oy 2017.)

Kaasun puhdistaminen katalyyttimyrkyistä edellyttää, että kaasu on jäädytetty pesutornissa alle 40°C:n, jotta kaasumaiset epäpuhtaudet kondensoituisivat. Yli 40°C:n lämpötilassa arsenikki alkaa höyrystyä eikä sitä voida enää täysin erottaa. Märkäsuotimien teho on riippuvainen pesutornien toiminnasta. Kaasun liian pieni vesihöyrypitoisuus tarkoittaa märkäsuotimien toiminnan heikkenemistä ja tällöin elektrodit voivat likaantua. (Boliden Kokkola Oy 2017.)

Kaasu johdetaan pesutornista kahdelle rinnakkain kytketylle märkäsähkösuodattimelle. Märkäsähkösuodattimessa kaasu johdetaan kaasunjakolevyjen avulla tasaisesti koko suodattimen vaikutusalueelle, tällä on suuri merkitys suodattimen tehokkuudelle. Kaasunjakelun jälkeen kaasu johdetaan pystysuoraan järjestettyjen saostuselektrodien läpi, jotka on valmistettu polyprobeenista. Putkien sisäpintaan on laitettu ohut grafiittikerros, jolla parannetaan johtavuutta. Putkia yhdessä suodattimessa on 240 kpl. Jokaisen putken sisällä on keskellä emissioelektrodi. (Boliden Kokkola Oy 2017.)

Elektrodeille tuleva suurjännite syötetään tyristoriohjatun suurjännitemuuntajan ja tasasuuntaajayksikön välityksellä. Suurjännitteen syöttö on erotettu PTFE:stä valmistettujen lämmitettyjen eristimien avulla suodattimen rungosta. Jokaiselle eristimelle puhalletaan 20m³/h lämmitettyä ilmaa estämään kaasun sisältämän kosteuden kondensoituminen eristimille, joka aiheuttaisi oikosulun. (Boliden Kokkola Oy 2017.)

Koska märkäsähkösuodattimen avulla erotettu nestemäärä ei riitä saostuselektrodien ns. itse puhdistukseen, on suodattimen kanteen asennettu suutinjärjestelmä, jonka avulla voidaan mahdolliset juuttuneet hiukkaset tai kiintoainekasaumat ajoittain puhdistaa. Huuhtelu käynnistetään käyttäjän toimesta automaatiojärjestelmästä. (Boliden Kokkola Oy 2017.)



KUVA 4. Märkäsähkösuodin (Hitachi 2014)

3.5 Halogeenitorni

Halogeenitornin tehtävä on halogeenivetyhappojen tehokas pesu sekä poistaa elohopeaa pääkaasusta. Rikkihappotehtaan toiminnalle on olennaista, että pääkaasun halogeenivetyhappojen pitoisuus pidetään mahdollisimman alhaisena. (Boliden Kokkola Oy 2017.)

Jottei halogeenitornin kiertoapon fluorivety- ja suolahappopitoisuus nousisi liikaa eikä niitä joutuisi prosessissa eteenpäin, torniin täytyy lisätä jatkuvasti vettä. Vastaavasti sama määrä kiertoappoa poistetaan kierrosta pesutornin kautta. Tämän lisäksi tornin happokiertoon lisätään seleeniä liukoisen elohopean saostamiseksi kaasusta ja pesuhaposta. (Boliden Kokkola Oy 2017.)

Halogeenitorni on asennettu esi- ja jälkipuhdistimien väliin, jottei tornissa erottuisi enää yhtään rikkihappoa. Kaasusta poistetaan esipuhdistuksessa mahdollisimman hyvin rikkihappoaerosolit. Mahdollisesti vielä läpi pääseviä hyvin pieniä H_2SO_4 -hiukkasia ei voida kuitenkaan enää halogeenitornissa erottaa. Loput rikkihappoaerosoleista kondensoituvat jälkipuhdistuksessa. (Boliden Kokkola Oy 2017.)

3.6 Kontaktivaihe ja imeytys

Rikkihapon valmistus rikkidioksidista tapahtuu kaksoiskontaktimenetelmällä. Kontaktivaiheessa rikkidioksidi hapetetaan rikkitrioksidiksi katalyyttisesti vanadiinipentoksidilla korkeassa lämpötilassa. Kaksoiskontaktimenetelmässä imeytys tapahtuu kahdessa vaiheessa konvertterin neljässä katalyyttikerroksessa. (Boliden Kokkola Oy 2017.)

- 1. vaiheessa joka käsittää konvertterin 1. ja 2. kerrokset saavutetaan suurin konversioaste n. 88 - 92 % pääkaasun sisältämästä rikkidioksidista hapetuu. Ennen 2. vaihetta kaasu kulkeutuu väli-imeytyksen kautta. Imeytyksen vaikutuksesta saavutetaan korkeampi kokonaissaanto.
- 2. vaiheessa joka käsittää 3. ja 4. kerrokset hapetetaan loput SO₂:ta SO₃:ksi. Kokonaiskonversioiksi saadaan n. 99,9 %.

3.7 Kaasun kuivaus

Puhdistettu ja jäähdytetty kaasu ohjataan kaasunpesusta kuivaustorniin sen jälkeen, kun se on laimennettu haluttuun rikkidioksidipitoisuuteen sekundääri-ilman avulla. Sekundääri-ilmaa lisätään ilman-kuivaustornin kautta. Kuivaustorni on teräsvaipallinen haponkestävällä muurauksella suojattu täytekappaletorni. Kuivaustornissa käytetään täytekappaleina keraamisia rasching-renkaita sekä satulakappaleita. Kaasu johdetaan torniin alaosasta ja poistuu tornin yläosasta pisaranerotimien läpi. Pisaranerotimella erotetaan kaasun mukaan kulkeutuvat happopisarat ja happosumu. (Boliden Kokkola Oy 2017.)

Kaasun kuivaus ennen konvertteriin ohjaamista on välttämätön, koska rikkidioksidin hapetuksessa muodostuneesta rikkitrioksidista ja vedestä muodostuu rikkihappoa, joka aiheuttaa syöpymistä laitteistossa sekä sulfaattien muodostusta ja siten laitteistojen sekä katalyyttikerrosten tukkeutumisen. (Boliden Kokkola Oy 2017.)

Kaasun kuivaus rikkihapolla perustuu väkevöidyn hapon hygroskooppisiin ominaisuuksiin eli vettä sitoviin ominaisuuksiin. Koska 94–97 %:n rikkihapolla 40–60 °C:n lämpötilassa ei ole juurikaan höyrypainetta, tällöin käsittelemällä kaasua tällaisella hapolla on mahdollista saavuttaa moitteeton kuivaus. Tärkeintä kuitenkin on, että kaasu ei sisällä vesisumua. Sitä ei voida kuitenkaan kuivauksella poistaa. Jos kaasu sisältää vesi- tai happosumua, alenee kaasunkuivauksen kuivausteho välittömästi, koska vesi-

sumu höyrystyy osittain vasta kuivaustornin jälkeen ja heikentää kuivauksen tehoa. Tämän lisäksi kaasun mukana kulkeutuu kiinteitä katalyyttimyrkkyjä konvertteriin, jotka ovat liuenneet tai tarttuneet sumuhiukkasiin. Hyvän kuivauksen edellytyksenä on että, kaasu on optisesti kirkasta eikä se saa olla liian kuumaa, koska korkeammassa lämpötilassa kaasu sitoo enemmän vesihöyryä ja kuivaustorni kuormittuu tarpeettomasti. (Boliden Kokkola Oy 2017.)

3.8 Konvertteriryhmä

Konvertteri on sylinterin muotoinen teräsvaipallinen säiliö, joka sisältää neljä katalyyttikerrosta. Katalyyttikerrokset on numeroitu ylimmästä alimpaan sen mukaan, missä järjestyksessä kaasu kulkee kerrosten läpi. Konvertteriryhmään kuuluvat konvertteri sekä lämmönvaihtimet. Konvertterissa tapahtuu rikkidioksidin hapetusreaktio rikkiatrioksidiksi. Reaktio tapahtuu niin hitaasti, että olisi käytettävä suuria määriä katalyyttimassaa. Tällöin konvertteri on jaettu kerroksiin, joiden välillä kaasu jäähdytetään. Reaktio on tasapainoreaktio, joka voi tapahtua molempiin suuntiin. Reaktio tapahtuu eri kerroksissa adiabaattisesti, jolloin tarvitaan kaasun jäähdyttämiseen lämmönvaihtimia. Reaktion tasapaino on riippuvainen lämpötilasta. Mitä korkeampi lämpötila on, sitä pienempi konversio saavutetaan. Suuri reaktionopeus vaatii myös aktiivista vanadiinipentoksidi-katalyyttiä käytettäessä korkeampia lämpötiloja. Vanadiinin katalyyttinen kyky hapettaa rikkidioksidi rikkiatrioksidi perustuu sen kykyyn vastaanottaa ja luovuttaa happea. (Boliden Kokkola Oy 2017.)

Kaasun kuivauksesta tuleva viileä kaasu kulkee sarjaan kytkettyjen lämmönvaihtimien 1a, 1b, 2 ja 4 läpi. Lämmönvaihtimissa lämmitetään konvertteriin sisään menevä kaasu ja konvertterista ulos tuleva rikkiatrioksidi jäähdytetään. Lämmityksen ja jäähdytyksen avulla säädetään hapetusreaktion tarvitsemat optimilämpötilat eri katalyyttikerrosten sisäänmenossa. Kaasu jäähdytetään ennen toista kerrosta LV 4:ssä. Toisen kerroksen jälkeen kaasu jäähdytetään lämmönvaihtimissa 3b ja 3a, joissa se luovuttaa lämpönsä väli-imeytyksestä tulevalle SO₃-vapaalle kaasulle, jotta se lämpenee toisen vaiheen vaatimaan sisäänmenolämpötilaan. SO₃-vapaa SO₂-jäännöskaasu reagoi edelleen toisessa vaiheessa. Sekä ensimmäisestä että toisesta vaiheesta tuleva SO₃-kaasu jäähdytetään SO₃-jäähdyttimissä ennen imeytystä. Jäähdytys tapahtuu kiertoilmalla. Lämpö otetaan talteen kiertoilmasta vesi-ilmalämmönsiirtimessä. (Boliden Kokkola Oy 2017.)

3.9 Väli-imeytys & Loppuimeytys

Väli-imeytyksellä toisen katalyyttikerroksen jälkeen nostetaan kokonaiskonversiota. Poistamalla kaasusta rikkiatrioksidi hapetusreaktion tasapainoa siirretään suurempaan kokonaissaantoon päin. Ensimmäisen vaiheen konversio on 88-92 %. Konvertterin 2. hapetusvaiheessa jäädytetty rikkiatrioksidikaasu imeytetään loppuimeytystornissa väkevään n. 98.7% rikkihappoon, jolloin rikkiatrioksidi reagoi rikkihapon sisältämään veteen. Moitteettoman imeytyksen edellytykset ovat samat kuin väli-imeytystornissa-kin. Loppuimeytystornissa syntyvä imeytys- ja muodostuslämpö otetaan talteen kiertoahosta lämmön-siirtimillä. Loppuimeytystornin yläosassa olevilla pisaranerottimien avulla poistetaan happopisarat kaasuvirrasta. Toisessa vaiheessa kokonaiskonversioksi saadaan n. 99,9 %. (Boliden Kokkola Oy 2017.)

3.9.1 Tuotehapon valmistus ja lämmön talteenotto

Rikkihappoa ei voidaan säilyttää varastosäiliöissä kylminä vuodenaikoina korkean jäätympisteensä ta-kia. Tällöin kuivauksesta ja väli-imeytyksestä saatava 95–98 %:n happo on laimennettava n. 93-95 %:n H_2SO_4 -pitoisuudessa. Laimentaminen tapahtuu vedellä laimennuksen väliastiassa. Tuotehappo johde-taan laimennuskierrosta haluttuun varastosäiliöön. Rikkihapon laimennuksessa vedellä, vapautuu huo-mattava määrä lämpöenergiaa mikä otetaan talteen happojäädyttimissä. Happoa kierrätetään pumpun avulla jäädyttimien ja väliastian läpi.

Rikkihappotehtaan prosessissa syntyy paljon lämpöenergiaa. Rikkiatrioksidikaasut jäädytetään läm-möntalteenotossa ennen kaasujen johtamista väli-imeytykseen ja loppuimeytykseen. Lämpöä otetaan tal-teen rikkihappotehtaan levylämmönvaihtimilla. Lämmönvaihtimista saatava kaukolämpö johdetaan käy-tettäväksi ensisijaisesti tehdasalueelle ja Kokkolan kaupungin kaukolämpöverkkoon. (Boliden Kokkola Oy 2017.)

4 DIREKTIIVIVAATIMUKSET PÄÄSTÖJEN TARKKAILULLE

BREF-vertailuasiakirjan tarkoitus on kehittää ympäristönsuojelua ja sovittaa ympäristölupakäytäntöjä EU:ssa. Vertailuasiakirjat käsittelevät toimialan mahdollisimman tehokkaita ja kehittyneitä tekniikoita sekä menetelmiä, joilla ehkäistään mahdollisimman tehokkaasti toiminnan aiheuttama ympäristön pilaantuminen tai tehokkaimmin sen vähentäminen. (Suomen ympäristökeskus SYKE 2016.)

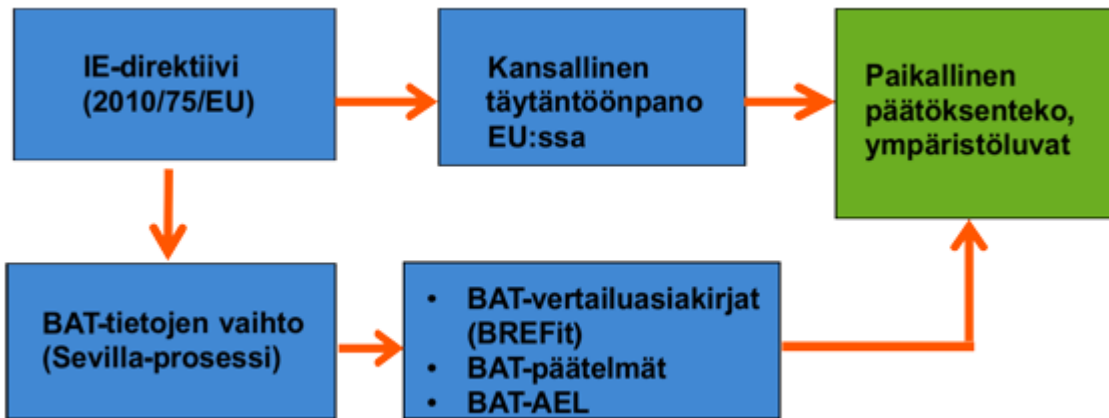
BREF:ien tärkein osa on BAT-päätelmät, jossa on kuvattu päätelmiä parhaista käytettävissä olevista tekniikoista toimialalla, sekä annettu informaatiota niiden sovellettavuuden arvioimiseksi. Asiakirjasta löytyy myös tekniikkaa koskevat päästötasot, ja siihen liittyvä tarkkailu, sekä kulutustasot ja mahdolliset laitoksen kunnostustoimet tarvittaessa. BREF-asiakirjasta löytyviä BAT-päätelmiä hyödynnetään IE-direktiivin II luvun soveltamisalaan lukeutuvia laitoksia koskevia lupaehtoja määrittäessä. (Suomen ympäristökeskus SYKE 2016.)

BAT-vertailuasiakirjojen rooli vahvistuu uudistuksen myötä Euroopassa, kun teollisuuspäästädirektiivin alaisuuteen kuuluvien laitosten päästöraja-arvojen, tarkkailun ja muiden lupaa koskevien määräysten on parhaan käyttökelpoisen tekniikan vaatimuksen myötä perustuttava BAT-päätelmiin. Ympäristöluvassa päästöille on määrättävä päästöraja-arvot siten, että päätelmien päästötasoja laitoksen toimiessa normaalissa toimintaolosuhteessa ei ylitetä. (Suomen ympäristökeskus SYKE 2016.)

Teollisuuden päästädirektiivin eli (IE-direktiivi 2010/75/EU) mukaan Euroopan komission tulee järjestää BAT-tietojenvaihtoa viranomaisten ja teollisuuden välille. BAT-tietojenvaihto ja toimialoittaisten teknisten ryhmien kokoukset pidetään Euroopan IPPC-toimistolla, jossa tulokset BAT-tietojenvaihdosta käsitellään. Ryhmissä on edustettuina jäsenmaat, luonnonsuojelujärjestöt sekä eurooppalaisen teollisuuden keskusjärjestöt. Myös laitetoimittajat voivat olla mukana työryhmissä. Työryhmä kokoaa toimialan taustatiedot ja arvioi sen, sekä valmistelee BAT-vertailuasiakirjan (BREF). BREF-valmistelu kestää n. 2–3 vuotta, jolloin ryhmän jäsenet kokoontuvat BREF:in valmistelun aikana yleensä kaksi kertaa. Jäsenvaltiot, toimialan teollisuuden ja ympäristönsuojelun edustajista koostuva ryhmä seuraa BAT-tietojenvaihtoa yleisellä tasolla ja kokoontuu n. kerran vuodessa. (Suomen ympäristökeskus SYKE 2016.)

Suurin osa BAT-tietojenvaihdosta tapahtuu yhteistyönä viranomaisten ja teollisuuden välillä BAT-toimialaryhmissä. BAT-toimialaryhmät päättävät miten toimialan BAT-tietojen vaihto suoritetaan. Suomen kannanottojen valmistelusta, kansallisen tiedon kokoamisesta sekä tausta-aineiston toimittamisesta BREF:ien valmisteluun vastaa BAT-toimialaryhmät. Suomen BAT-toimialaryhmän puheenjohtajaksi

valmistelun aloituksessa valitaan yleensä henkilö aluehallintovirastosta, elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskuksesta (ELY) tai Suomen ympäristökeskuksesta. Puheenjohtaja toimii kyseisen toimialan BAT-toimialaryhmän jäsenenä EU-tason valmistelussa. Kuvassa 5 on esitetty parhaan käyttökelpoisen tekniikan soveltamisketju teollisuuden päästöjä koskevaan direktiiviin. (Suomen ympäristökeskus SYKE 2016.)



KUVA 5. Parhaan käyttökelpoisen tekniikan soveltamisketju (Suomen ympäristökeskus SYKE 2016)

Direktiivin tarkoitus on yhdistää yhdeksi kokonaisuudeksi useita teollisuuden päästöjä sääteleviä direktiivejä. Teollisuuspäästädirektiivin tarkoitus on suojella ympäristöä sekä terveyttä ja säädellä teollisuuslaitosten ympäristöön vaikuttavia tekijöitä ympäristöluvan kautta. Suomessa teollisuuspäästädirektiivin keskeiset muutokset on saatettu voimaan osana uutta ympäristönsuojelulakia (527/2014), joka saatettiin voimaan 1.9.2014. Toiminnanharjoittajan tulee liittää ympäristölupahakemukseen päästötarkkailun tulokset ja sitä koskevat menetelmät. Näiden toimintojen pohjalta on mahdollista verrata keskenään toiminnanharjoittajan sekä BAT-päätelmissä esitettyjen toimintatapojen sekä niihin liittyvien päästötasojen yhdenvertaisuutta. Hakemuksessa tulee myös selvittää, mitä tekniikoita toiminnanharjoittaja käyttää tai tulee käyttämään varmistaakseen, että toiminta vastaa lainsäädäntöä ja päätelmiä. Tämän lisäksi toiminnanharjoittajan tulee tehdä selvitys, vaikuttaako muutokset olemassa olevaan toimintaan ja tämän pohjalta arvioida mahdollisia vaikutuksia ympäristöön. (Suomen ympäristökeskus SYKE 2016.)

4.1 Rikkihappotehdasta koskevat BAT-vaatimukset

Rikkihapon tuotanto lukeutuu BREF-asiakirjan: Suuressa määrin käytettävien epäorgaanisten kemikaalien teollisuus – ammoniakki, hapot ja lannoitteet lainsäädännön piiriin. Tähän asiakirjaan on valikoidusti koottu rikkihapon tuotannossa käytettävät tehokkaimmat, sekä kehittyneimmät menetelmät

jotka ovat, teknisesti ja taloudellisesti toteuttamiskelpoisia, sekä soveltuvat ympäristölupamääräysten perustaksi. Asiakirjassa lueteltavat parhaat käytettävissä olevat menetelmät edustavat parasta käytettävissä olevaa tekniikka sekä ympäristövaikutusten minimoimista rikkihapontuotannossa. Taulukossa 1 on esitetty asiakirjasta löytyvät BAT-päätelmät rikkihappotehtaalle sekä arvioitu BAT-vaatimusten toteutumista. (Boliden Kokkola Oy 2016.)

TAULUKKO 1. Rikkihappotehdasta koskevat BAT-vaatimukset ja niiden toteutuminen (Boliden Kokkola Oy 2016)

BAT-vaatimus	Toteutuminen rikkihappotehtaalla
Kaksoiskontaktimenetelmän käyttö	Prosessi on kaksoiskontaktimenetelmä
Yksöiskontaktimenetelmä	Ei koske rikkihappotehdasta, koska käytössä kaksoiskontaktimenetelmä
5.katalyyttikerros	Rikkihappotehtaalla kaksoiskontaktimenetelmä käsittelee 4.katalyyttikerrosta
Cesiumin käyttö katalyyttinä 4. ja 5.kerroksessa	Käytössä on divanadiinipentoksidi (V ₂ O ₅) katalyytti
Siirtyminen yksöiskontaktimenetelmästä kaksoiskontaktimenetelmään	Käytössä on kaksoiskontaktimenetelmä
Märkäprosessit tai yhdistetty märkä-/kuiva-prosessi	Kaasu puhdistetaan ennen kontaktivaihetta. Kaasun pesuosasto on märkäprosessi, jossa kaasu puhdistetaan ja kuivataan ennen kontaktivaihetta
Katalyyttimassan seulonta tai korvaaminen. Erityisesti 1.kerroksessa.	Konverterrin konversioastetta ja toimintaa seurataan säännöllisin mittauksin. Tämän perusteella arvioidaan vaihtoväli tai seulonta
Tiiliholvikonverterrin korvaaminen ruostumattomasta teräksestä valmistetulla konvertterilla	Rikkihappotehtaan konverterri on valmistettu ruostumattomasta teräksestä. Sekä vuonna 2016 konverterri on uusittu.
Raakakaasun puhdistuksen parantaminen (metallurgiset laitokset)	Boliden Kokkolan sinkkitehtaan pasutusprosessissa syntyvä kaasu puhdistetaan mahdollisimman tehokkaasti pasuttoa koskevien BAT-päätelmien mukaisesti, ennen kaasun johtamista rikkihappotehtaalle

Lämmönvaihtimien tehokkuuden ylläpito	Lämmönvaihtimia huolletaan säännöllisesti ja tarpeellisella kunnossapidolla varmistetaan tehokas toiminta
Ilman suodatuksen parantaminen esim. 2-vaiheisella suodatuksella (rikinpoltto)	Ei koske rikkihappotehdasta, koska ei ole rikinpoltoa
Rikin suodatuksen parantaminen esim. käyttämällä kirkastus-suodattimia (rikinpoltto)	Ei koske rikkihappotehdasta, koska ei ole rikinpoltoa
Jäännöskaasujen peseminen (edellyttäen, että sivutuotteet voidaan kierrättää tuotantopaikalla)	Ei ole käytössä rikkihappotehtaalla
Käyttää uudelleen hyödynnettävissä olevaa energiaa: lämmön ja sähkön yhteistuotannosta saatua höyryä, sähkövoimaa, kuumaa vettä	Prosessissa syntyvä lämpöenergia otetaan talteen levylämmönvaihtimilla ja toimitetaan hyödynnettäväksi kaukolämpönä Kokkolan kaupungille sekä alueen toimijoille. Toiminnassa ei synny höyryä tai sähköä.
Seurattava jatkuvasti vaadittavia SO ₂ -tasoja, jotta voidaan määrittää SO ₂ -konversio-aste ja SO ₂ -päästöaso	Rikkihappotehtaalla seurataan jatkuvatoimisilla mittalaitteilla SO ₂ -pitoisuuksia
Kierrättää tuotteen H ₂ SO ₄ -strippauksesta tulevat poistokaasut kontaktiprosessiin	SO ₂ -kaasut johdetaan lämmönvaihtimien ja konvertterin kautta väli- ja loppuimeytykseen ennen niiden johtamista piipusta ulos
Minimoida tai vähentää typen oksidien päästöjä	Toiminnassa typen oksidien päästöt ovat erittäin pieniä ja päästöä seurataan tehtaan toimesta kuukausittain. Päästöt syntyvät prosessin lämmityksessä käytettävän kevyen polttoöljyn käytöstä, joka on hyvin vähäistä.

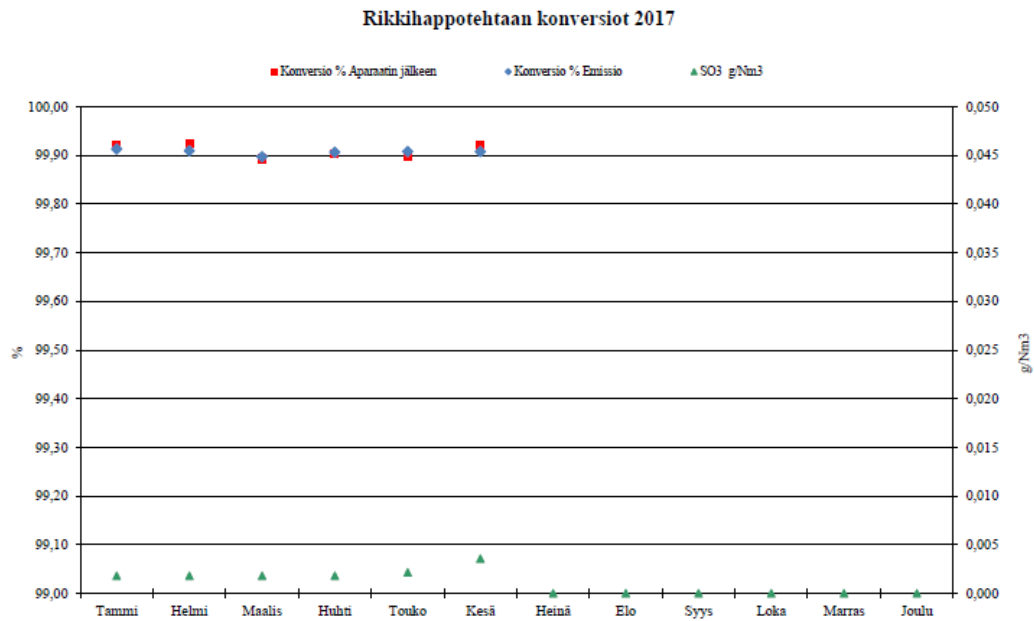
4.2 BAT-vaatimusten mukaiset konversio –ja päästötasot ja vertailu tehtaan toimintaan

Vuonna 2015 jolloin käytössä oli vielä vanha konvertteri, jäi rikkihappotehtaan konversioaste mittaustulosten perusteella 99.66%:iin. Toukokuussa vuonna 2016 konvertteri uusittiin kokonaan rikkihappotehtaalle ja mittaustulosten perusteella vuonna 2017 konversioaste on ollut keskimäärin 99.90%. Rikki-dioksidin pitoisuus kaasussa (SO₂ mg/Nm₃) on keskimäärin mittausten perusteella 205 mg/Nm₃. Uuden konvertterin asentamisen jälkeen pitoisuustaso on myös laskenut, vuoden 2017 pitoisuustason keskiarvo on ollut 2,33 mg/Nm₃. Myös voimassa olevassa ympäristölupapäätöksessä rikkiyhdisteiden ominaispäästö rajaksi asetettu 2,5 kg SO₂ / t H₂SO₄ (100 % happo) tavoite toteutuu sillä rikkihappotehtaan SO₂ emissiot ovat 0,5 kg SO₂ / H₂SO₄ (100 % happo). Taulukossa 2 on esitetty BAT-päätelmän mukaiset konversioasteet ja SO₂-pitoisuustasot sekä verrattu rikkihappotehtaan kaksoiskontaktimenetelmään (Boliden Kokkola Oy 2017.)

TAULUKKO 2. BAT-päätelmän mukaiset konversioasteet (Boliden Kokkola Oy 2017)

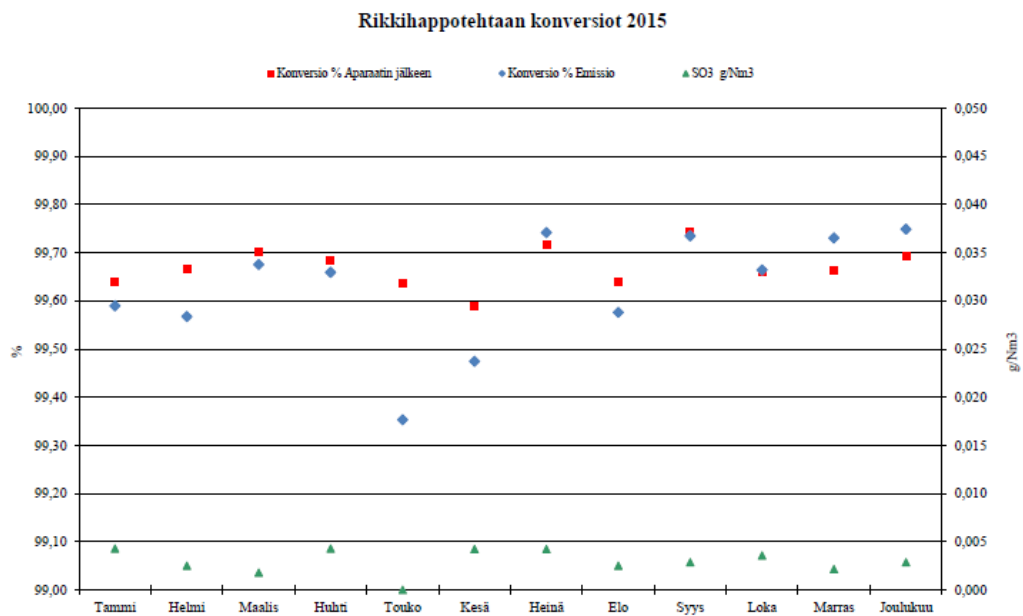
Muut kaksoiskontaktia käyttävät laitokset	BAT-AEL	Vertailu rikkihappotehtaan toimintaan
Konversioaste	99.7-99.2%	99,90 %
SO ₂ mg/Nm ₃	200–680	205
SO ₃ -/H ₂ SO ₄ -päästötaso H ₂ SO ₄ :nä mg/Nm ₃	10-35	2,33

Eurofins Scientific Finland Oy,
Kokkolan laboratorio- ja ympäristöpalveluyksikkö



KUVA 6. Rikkihappotehtaan konversioasteen mittaukset vuodella 2017 (Boliden Kokkola Oy 2017)

Eurofins Scientific Finland Oy,
Kokkolan laboratorio- ja ympäristöpalveluyksikkö



KUVA 7. Rikkihappotehtaan konversioasteen mittaukset vuodella 2015 (Boliden Kokkola Oy 2017)

5 YMPÄRISTÖLUVASSA ASETETUT VELVOITTEET JA PÄÄSTÖMÄÄRÄYKSET

Vuonna 2010 toukokuussa Boliden Oy osti rikkihappotehtaan Kemiralta, jolloin myös ympäristölupa ja siinä annetut velvoitteet siirtyivät Bolidenin vastuulle. Rikkihappotehtaan ympäristölupa (LVS-SAVI/204/04.08/2010) on annettu aluehallintoviraston toimesta toukokuussa 2011. Ympäristöluvassa tarkastellaan rikkihappotehtaan toimintaa ja jätevesien johtamista mereen koskevia lupamääräyksiä. Luvassa käsitellään rikkihappotehtaan voimassa olevia lupia, toiminnan yleiskuvausta, laitoksen päästöjä ja niiden rajoittamista, toiminnan vaikutusta ympäristöön, toiminnan ja sen vaikutusten tarkkailua, poikkeuksellisia tilanteita ja niihin varautumista, kalatalousvelvoitteita ja korvausta veloitteeseen liittyen. (Aluehallintovirasto 2011.)

Rikkihappotehtaan poistokaasun epäpuhtauksia ovat rikkidioksidi ja -trioksidi, rikkihappopisararat sekä typenoksidit. NO_x-päästöt muodostuvat öljyn poltosta pasutusprosessissa sekä ulkoilmasta tulevasta palamisilmasta. Rikkihappotehtaan ylösajossa käytettävän öljyn poltossa syntyviä savukaasuja ei johdeta piippuun. (Aluehallintovirasto 2011.)

Voimassa olevassa ympäristöluvassa on seurattava rikkihappotehtaan päästöjä ilmaan ja poistokaasut tulee johtaa ilmaan vähintään 90 metriä korkean piipun kautta. Rikkihappotehtaan poistokaasujen rikkidioksidipitoisuutta tulee mitata jatkuvatoimisesti. Poistokaasujen lämpötilaa, tilavuusvirtausta, vesihöyrypitoisuutta sekä painetta on seurattava siten, että myös hetkelliset arvot voidaan luotettavasti osoittaa. Konversioastetta tulee seurata säännöllisesti. (Aluehallintovirasto 2011.)

Laitoksen toiminnan kannalta tärkeät prosessi- ja puhdistinlaitteet tulee tarkastaa ja huoltaa säännöllisesti. Laitteita on käytettävä ja huollettava siten, että häiriötilanteet voidaan minimoida ja rikkiyhdisteiden (SO₂, SO₃ ja H₂SO₄) talteenotto on kaikissa olosuhteissa mahdollisimman tehokasta ja päästöt ilmaan mahdollisimman pieniä. Erityistä huomiota tulee kiinnittää katalyyttimassojen vaihtotiheyden optimoimiseen sekä lämmönvaihtimien kunnon seurantaan. (Aluehallintovirasto 2011.)

Voimassa olevassa ympäristöluvassa rikkihappotehdas on velvoitettu mittaamaan tehtaan päästöjä ulkopuolisen mittajaan toimesta kolmen vuoden välein mittausjärjestelmän luotettavuuden varmistamiseksi. Mitattavia arvoja ovat: rikkidioksidi-, rikkitrioksidi, rikkihapposumu sekä typenoksidipäästöt. Mittaukset on tehtävä siten, että rikkihappotehtaan käyttö vastaa mahdollisimman hyvin normaalia käyttötilannetta. Voimassa olevassa ympäristölupapäätöksessä rikkiyhdisteiden ominaispäästö rajaksi on asetettu

2,5 kg SO₂ / t H₂SO₄ (100 % happo). Rikkihappotehdas on myös velvoitettu osallistumaan Kokkolan seudun ilmanlaadun yhteistarkkailuun sekä Kokkolan merialueen yhteistarkkailuun. Tarkkailut tulee noudattaa Etelä-Pohjanmaan elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskuksen hyväksymällä tavalla. (Aluehallintovirasto 2011.)

Rikkihappotehtaan prosessi- ja puhdistinlaitteiden käyttö- ja päästötarkkailu tulee toteuttaa, kuten ympäristölupahakemuksessa on mainittu ja päästömittauspaikan tulee täyttää standardin SFS-5625 mukaiset mittauspaikkaa koskevat vaatimukset. Lisäksi on varmistettava, että tarkkailtavat päästöt pysyvät suunnitellun samansuuruisina ja alittavat niitä koskevat raja-arvot. Mahdolliset prosessi- ja puhdistinlaitteiden toiminnan häiriöistä johtuvat tavanomaista suuremmat päästöt tulee havaita mahdollisimman nopeasti. (Aluehallintovirasto 2011.)

Mittausraportissa tulee esittää arvot mittausajan keskiarvoina rikkihappotehtaan toiminnasta mittauksen aikana ja mitatuista pitoisuuksista (mg/m³), päästön massavirrasta (kg/h) ja ominaispäästöstä (kg/tt). Mittausraportissa tulee myös esittää käytettävät mittausmenetelmät, sekä arvio mittauksien kokonaispätevyydestä. Mittausraportti toimitetaan tiedoksi Etelä-Pohjanmaan elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskukselle sekä Kokkolan kaupungin ympäristönsuojeluviranomaiselle viipymättä raportin valmistumisesta. Taulukossa 3 on esitetty ympäristöluvassa mainitut tarkkailuvelvoitteet. (Aluehallintovirasto 2011.)

TAULUKKO 3. Tarkkailuvelvoitteet rikkihappotehtaalle ja niiden toteutuminen (Aluehallintovirasto 2011)

Tarkkailtava muuttuja	Tarkkailutaajuus	Mittauksen toteutuminen
Rikkidioksidipitoisuus	Jatkuvatoimisesti	Mitataan jatkuvatoimisesti. Mittalaite sijaitsee standardin mukaisesti häntäkaasuputken suoralla osuudella. Mittalaite on extractive AMS kategoriin kuuluva laite ja sen on valmistanut ABB. Kaasu kulkee analyysointilaitteelle inerttiä lämmitettyä näytelinjaa pitkin.

		Mittalaite on Hartman & Braun Uras 26 (EL3040)
Konversioaste	1 x kk	Seuranta tapahtuu Eurofins laboratorion toimesta kerran kuukaudessa. Mittaus tehdään konvertterin.
Poistokaasujen vesihöyrypitoisuus	1 x kk	Seuranta tapahtuu laboratorion toimesta kerran kuukaudessa. Mittaus tapahtuu seuraamalla imeytystornille menevän kaasun lämpötilaa ja loppuimeytystornin imeytyshapon lämpötilaa. Saadaan laskennallisesti hetkelliset arvot.
Poistokaasujen lämpötila	1 x kk	Seuranta tapahtuu laboratorion toimesta kerran kuukaudessa. Mittaus tehdään kuivaustornin lähtevän kaasun kosteudesta. Saadaan laskennallisesti hetkelliset arvot.
Poistokaasujen tilavuusvirta	1 x kk	Seuranta tapahtuu laboratorion toimesta kerran kuukaudessa. Mittaus tehdään seuraamalla prosessiin menevän kaasun avulla. Saadaan laskennallisesti hetkelliset arvot.
Poistokaasujen painetta	1 x kk	Seuranta tapahtuu laboratorion toimesta kerran kuukaudessa. Saadaan laskennallisesti hetkelliset arvot.

Poistokaasujen rikkidioksidi-päästö	1 x kk	Seuranta tapahtuu laboratorion toimesta kerran kuukaudessa. Mittaus tehdään savukaasuanalysaattorilla loppuimeytystornin jälkeen ennen piippua
Poistokaasujen rikkitrioksidi-päästö	1 x kk	Seuranta tapahtuu Eurofins laboratorion toimesta kerran kuukaudessa. Mittaus tehdään keruunäytteestä loppuimeytystornin jälkeen ennen piippua
Poistokaasujen typenoksidi-päästö	1 x kk	Seuranta tapahtuu laboratorion toimesta kerran kuukaudessa. Mittaus tehdään savukaasuanalysaattorilla loppuimeytystornin jälkeen ennen piippua

Laitoksen rikkidioksidipäästöjen jatkuvaa mittaamista, poistokaasujen tarkkailua sekä mittauksia ja mitaustulosten käsittelyä koskevat vaatimukset pohjautuvat toimialaa koskevaan parhaan käytökelpoisen tekniikan vertailuasiakirjaan. Päästöt rikkihappotehtaalla kulkeutuvat yli 90 metriä korkeaa piippua pitkin ulos. Päästöjen jatkuvatoiminen seuranta tapahtuu vuonna 2016 uusituilla mittalaitteilla sekä ulkopuolisten mittaajien toimesta kerran kuukaudessa ja laitevalmistajien sekä laadunvarmistus mittauksilla määräajoin mittaussuunnitelman mukaan. Raporttiin ja seurantaan tarvittavat tiedot ovat luettavissa automaatiojärjestelmästä. Rikkihappotehtaalla ilmaan johdettavia päästöjä seurataan, kuten ympäristöluvassa on vaadittu.

6 TARKKAILUA KOSKEVAT BAT-VAATIMUKSET JA NIIDEN TOTEUTUMINEN

Rikkihappotehdasta koskevia päästöjen tarkkailuun ja näytteenottoon liittyviä vaatimuksia on esitetty Euroopan komission laatimassa päästöjen tarkkailua koskevassa asiakirjassa. Kaikki BAT-asiakirjat ja erityisesti BAT-päätelmissä esitettävät tarkkailun seurantaan koskevat vaatimukset pohjautuvat tähän asiakirjaan. Asiakirjaan on koottu Euroopan komission nimittämän työryhmän toimesta yleisesti saatavilla olevat tiedot liittyen päästöjen tarkkailuun IED-laitoksissa. Asiakirja tarjoaa seuraavia tietoja laitoksille: seurattavien epäpuhtauksien määritelmät ja mitattavat parametrit, seurantajärjestelmät, kuten jatkuvatoiminen, määrääjat sekä toimintaolosuhteet. Laadunvarmistukseen liittyvät standardit, akkreditoinnit, tietojenkäsittely ja mittausepävarmuus. Ajoitusolosuhteet, kuten näytteenottoaika ja näytteenoton kesto sekä keskiarvot. Mittaustulosten raportointi ja raportoitavat tiedot. (European Commission BREF ROM 2013, 1.)

Rikkihappotehtaalla on häntäkaasumittauksessa käytettävät vuonna 2016 uusitut ABB:n valmistamat EL3040 SO₂ ja NO_x mittalaitteet, molemmat laitteet sijaitsevat häntäkaasuputken varrella. Vähintään kerran kuukaudessa laite kalibroidaan manuaalisesti testikaasulla. Jatkuvatoimisten mittausten lisäksi tehdään poistokaasun SO₂ - NO- ja NO₂-pitoisuuksien tarkistusmittauksia kerran kuukaudessa laboratorion toimesta kannettavalla savukaasuanalysointilaitteella. Savukaasu puhdistetaan ja ohjataan kemiallisille kennoille. Kennoissa syntyvät signaalit vahvistetaan, linearisoidaan ja digitalisoidaan näytölle, jolloin saadaan pitoisuudet näytölle ppm muodossa. Taulukossa 4 on kuvattu rikkihappotehtaan päästöjen tarkkailua ja näytteenottoa koskevia vaatimuksia sekä niiden toteutusta tehtaalla. (Boliden Kokkola Oy 2013.)

TAULUKKO 4. Rikkihappotehtaan päästöjen tarkkailua ja näytteenottoa koskevat BAT-vaatimukset ja toteutuma (Boliden Kokkola Oy 2017; Pellikka, T., Puustinen, H. 2008)

Standardi SFS 14181: Laadunvarmistusjärjestelmä, joka perustuu erilaisiin mittauksen laadunvarmistusasteisiin.	Toteutus
QAL1: Edellyttää että käytössä olevat jatkuvatoimiset päästömittauslaitteet ovat sopivia niiden käyttökohteisiin	Käytössä on ABB:n valmistamia ja toimittamia häntäkaasumittauksessa käytettäviä EL3040 SO ₂ ja NO _x mittalaitteita. Vaatimukset täyttyvät laitevalinnan ja osittain asennuksenkin puolesta.

<p>QAL2: Käsittää laitteen käyttöönotossa ja laitteen käytön aikana tapahtuvaa vertailumittausta. Tällä todennetaan toimiiko laite edellytetyllä tavalla kohteessa.</p>	<p>Rikkihappotehtaan häntäkaasuputkessa on kaksi AMS laitetta jotka varmentavat toisiaan. Jonka lisäksi ulkopuolinen laboratorio käy tekemässä manuaalinäytteenottoja kerran kuukaudessa. QAL2 vaatimukset eivät täyty, koska QAL2 vaatimukset ovat laajempi kokonaisuus kuin kuvatut vertailumittaukset.</p>
<p>QAL3: Käsittää käytön aikaisen laadunvarmistuksen. Laadunvarmistus on laitoksen vastuulla.</p>	<p>Laitteen huoltoväli on yksi vuosi ja sen suorittaa laitevalmistaja ABB. Automaatioryhmä tekee kerran kuukaudessa kalibroinnin laitteelle.</p>
<p>AST: Vuosittainen valvontatesti, edellyttää että kiinteästi asennettavalle päästömittauslaitteelle tehdään toiminnalliset testit vuosittain. AST-testeissä tehdään viiden mittaparin mittauskampanja. Mittauksen tarkoituksena on osoittaa että QAL2 yhteydessä tehty kalibroitaisuora on edelleen paikkaansa pitävä.</p> <p>Mikäli AST-testit osoittavat epäkohtia kalibroinnissa tulee nämä korjata ja QAL2-testit tulee suorittaa uudelleen sillä tavoin, että niiden tulos on raportoitu kuuden kuukauden sisällä.</p>	<p>ABB käy huoltamassa ja kalibroimassa laitteet vuosittain. AST:ssä kuvattua toimintaa ei suoriteta eli edellä mainittuja dokumentteja ei ole auditoitu.</p>
<p>Standardi SFS-EN 15259: Sisältää yksityiskohdaisia ohjeistuksia mm. mittaustaikan ja -tason, mittaussyhteiden ja näytteenoton strategiaan sekä mittaussuunnitelmaan liittyen.</p>	<p>Rikkihappotehtaan EL3040-mittalaitteet sekä niiden sondit ovat asennettu mahdollisuuksien mukaan häntäkaasuputken suoralle osuudelle SFS-EN 15259:EN standardin mukaisesti. Keväällä vuonna 2016 laitteiden lämmitettävät sondit on asennettu 90° kulmassa vaakasuoralle putken osuudelle, jossa häiriöttömyysvaatimukset (suoraa osuutta 5x putken hydraulinen halkaisija en-</p>

nen mittauspistettä ja 2x putken hydraulinen halkaisija mittauspisteen jälkeen) täyttyvät. Ulkopuolisen mittaajan toimesta suoritettussa tarkastusmittauksen yhteydessä mittauspaikan virtaus on todettu olevan laminaariinen. Näytekaasu kulkee sondeilta lämmitettyjä linjoja pitkin alapuolella olevaan instrumenttikoppiin, missä mittalaitteet sijaitsevat. Mittauspaikalle pääse turvallisesti valaistuja portaita pitkin ja mittauspaikka on varustettu sähköillä. Mittauspaikka on myös varustettu mittausyhteillä, jotka mahdollistavat rinnakkais- ja kontrollimittausten tekemisen häiriöttä jatkuvatoimiselle mittaukselle.



KUVA 8. Häntäkaasuputken mittauspiste (Boliden Kokkola Oy 2017)



KUVA 9. Instrumenttikopin mittalaitteet (Boliden Kokkola Oy 2017)



KUVA 10. Mittalaite EL3040 (Boliden Kokkola Oy 2017)

6.1 Käyttötarkkailu

Poistokaasun tilavuusvirtausta seurataan prosessiin menevän kaasun kautta (kaasu + lisäilmat). Tiedot virtauksista saadaan valvomon prosessitietojärjestelmästä. Poistokaasun lämpötilan määrittämiseksi seurataan loppuimeytystornille menevän kaasun lämpötilaa sekä tornin imeytyshapon lämpötilaa. Poistokaasun vesihöyryn pitoisuutta seurataan mittaamalla kerran kuukaudessa kuivaustornista lähtevän kaasun kosteus. Saadulla arvolla voidaan kuvata poistokaasun vesihöyryn pitoisuutta. Konversioastetta seurataan laboratoriomittausten perusteella. Eurofins laboratorio suorittaa mittauksen konvertterin 1-3. kerrosten jälkeen 4 kertaa vuodessa, sekä 4. kerroksen ja loppuimeytystornin jälkeen kerran kuukaudessa. Tulosten perusteella määritetään kunkin kuukauden konversioaste. (Boliden Kokkola Oy 2013.)

6.2 Ympäristöasioiden toimintajärjestelmät

Rikkihappotehtaan toimintajärjestelmä sisältää ISO 9001:2008 laatu-, ISO 14001:2004 ympäristö- ja OHSAS 18001:2007 turvallisuusjärjestelmät. Sen tarkoituksena on ohjata sekä varmistaa, että tuotteet toimitetaan asiakkaille virheettöminä sopimuksen mukaisesti. Tämän lisäksi järjestelmän tavoitteena on sekä teknisen että toiminnallisen laadun, turvallisuuden ja ympäristönsuojelun varmistaminen ja jatkuva parantaminen. Toimintajärjestelmä jonka piiriin kuuluvat rikkihapon valmistus, varastointi ja toimittaminen ulkoinen auditointi on suoritettu viimeksi 17.2.2009 Lloyd's Register Quality Assurance Ltd:n toimesta. (Boliden Kokkola Oy 2013.)

6.3 Raportointi

Päästöjen laskennassa käytetään jatkuvatoimisen mittalaitteen ilmoittamia tuloksia raporttia laadittaessa. Ohjaamon automaatiojärjestelmästä saadaan tuntikeskiarvot, joista vuorokausiarvot lasketaan raportteihin. Tuloksista kootaan lisäksi kerran vuodessa helmikuun loppuun mennessä yhteenvetoraportti, joka lähetetään Kokkolan kaupungin ympäristönsuojeluviranomaiselle sekä ELY-keskuksen Kokkolan toimipaikalle. Prosessiautomaatio- ja tietojärjestelmästä saadaan raportointia ja laskentoja varten taulukon 4 mukaiset tiedot. Raportoitavat tiedot jotka tulevat yhteenvetoraporttiin: SO₂- ja NOX -pitoisuudet mitaushetkellä, SO₂-pitoisuus normikuutiossa mg/Nm₃, SO₂-päästö t/kk, H₂SO₄-tuotanto t/kk, H₂SO₄-tuotanto t/kk, SO₂-päästö kg/tt, poistokaasun lämpötila ja paine, poistokaasun tilavuusvirta, poistokaasun vesihöyryn paine, konversioaste. (Boliden Kokkola Oy 2013.)

7 YHTEENVETO

Boliden Kokkola Oy:lla on maailmanlaajuinen energiatehokkuuden hallintaan tarkoitettu ISO 50001 standardi, joka on sertifioitu energiatehokkuusjärjestelmä. Rikkihapontuotannossa energiahäviöt pyritään minimoimaan ottamalla talteen lämpöenergiaa. Tämä toteutuu hyödyntämällä prosessissa syntyvää lämpöenergiaa, joka toimitetaan kaukolämpöverkkoon Kokkolan kaupungille sekä alueen laitoksille. Höyryä ei kehitetä eikä käytetä tehtaan toiminnassa.

Pasutusprosessissa syntyvä rikkidioksidikaasua ei voida johtaa suoraan ilmaan, jolloinärkevin vaihtoehto on tehdä siitä rikkihappoa. Rikkihappotehtaan tuotannon kulkua seurataan jatkuvatoimisesti valvomosta modernilla ABB-automaatiojärjestelmällä. Prosessin valvontajärjestelmän avulla seurataan syötömääriä sekä eri parametrien suhdetta. Tehtaan laitteet ovat ennakkohuoltojärjestelmän piirissä, jolloin laitteiden kunnossapitoa pidetään yllä säännöllisesti. Vuosihuoltojen yhteydessä levylämmönvaihtimet pestään ja huolletaan. Lämmönvaihtimien kuntoa seurataan paine-ero- ja vuotomittauksilla, jolla varmistetaan vaihto-välin optimoiminen ja laitteiden tehokkuus.

Rikkidioksidipäästöön vaikuttaa olennaisesti konvertterin ja lämmönvaihtimien toiminta. Rikkihappotehtaan toimintoja seurataan valvomosta jatkuvatoimisesti automaatiojärjestelmän avulla. Vuosihuollon yhteydessä lämmönvaihtimet tarkastetaan sekä huolletaan asianmukaisesti. Katalyyttimassan vaihto suoritetaan myös vuosihuollon yhteydessä, jos käyttöikä on saavutettu tai sen aktiivisuus on selvästi laskenut. Lämmönvaihtimet tarkistetaan rikkidioksidin vuotomittauksilla vähintään kerran vuodessa sekä konvertterin lämpötilaa seurataan valvomosta jatkuvatoimisella lämpötilamittauksella. Tämän lisäksi pisaranerottimina toimivien kynttiläsuodattimien paine-eroa seurataan mittauksin päivittäin ja tarkistusmittauksia suoritetaan 1-2 kertaa vuodessa.

Laitoksen puhdistuslaitteisto käsittää märkäsähkösuodattimet, pesutornin ja halogeenitornin. Kaasu puhdistetaan pesuosastolla epäpuhtauksista ennen konvertointia. Kaasunkäsittely- ja puhdistuslaitteiden sekä päästötarkkailu toteutetaan hakemuksen mukaisesti.

Päästömääriä seurataan automaatiojärjestelmällä sekä laboratorion tekemien kuukausimittauksien avulla. Mittauksilla määritetään konversioaste ja päästötaso. Katalyyttien seulontatarve ja vaihtoväliä seurataan ja tarvittaessa vuosihuollon aikana katalyytti vaihdetaan. Imeytystornien hapon väkevyys

seurataan jatkuvatoimisesti valvomosta. Imeytystorneissa on käytössä kynttiläsuotimet pisaranerotukseen. Kaikki rikkidioksidikaasut ohjataan lämmönvaihtimien ja konvertterin kautta väli- ja loppuimeytykseen ennen niiden johtamista ulos. Päästömittaus paikka on SFS-EN 15259:EN standardin mukainen. Uuden konvertterin viimeisimpien mittausten perusteella konversioasteeksi on saatu yli 99,9 % ja konversioastetta seurataan säännöllisesti. Rikkidioksidin pitoisuus (SO_2 mg/Nm₃) on mittausten perusteella keskimäärin 205 mg/Nm₃. Pitoisuustaso on 2,33 mg/Nm₃. Rikkihappotehtaan SO_2 -päästö kg/tt keskiarvo vuonna 2017 on ollut n. 0,5 kg/tt.

Rikkihappotehtaalle saapuva pasutuskaasu puhdistetaan asianmukaisesti ja tehokkaasti ennen hapetusvaihetta sekä laitteistoa huolletaan säännöllisesti, jolla varmistetaan laitteiston mahdollisimman tehokas toiminta ja käyttöikä. Käytössä olevaa kaksoiskontaktimenetelmää pidetään alalla parhaana käyttökelpoisena tekniikkana ja laitoksen konvertteri on uusittu toukokuussa vuonna 2016. Tällä hetkellä ei laitokseen voida kustannustehokkaasti tehdä muutoksia päästöjen vähentämiseksi. Laitoksen konvertterin uusimisen jälkeen konversioasteessa ja päästötasoissa on tapahtunut suuria muutoksia. Vertailuasiakirjassa esitetyt BAT-tasot rikkihappotehtaan konversioasteelle sekä rikkidioksidi- ja rikkitrioksidipäästöille ovat mittaustulosten perusteella edelleen vaaditulla tasolla rikkihappotehtaalla tai jopa paremmat kuin vaatimuksena on. Päästöjen seurannasta ja mittausten laadunvarmistuksesta pidetään huolta uusituilla jatkuvatoimisilla laitteilla sekä laboratorion ja ulkopuolisten mittaajien toimesta määräajoin mittaussuunnitelman ja vaatimusten mukaisesti. Sekä valvomon automaatiojärjestelmästä voidaan havaita mahdolliset poikkeamat nopeasti.

Ympäristölupaa ja BAT-päätelmiä sekä rikkihappotehtaan toimintaa vertaamalla voidaan todeta, että rikkihappotehtaalla on käytössä vaatimuksien mukainen tekniikka sekä standardien mukainen mittaus-suunnitelma ja mittauslaitteisto.

LÄHTEET

- Aluehallintovirasto. 2011. Boliden Kokkola Oy:n rikkihappotehtaan toimintaa ja jätevesien johtamista mereen koskevien päätösten lupamääräysten tarkistaminen, päätös nro.42/2011/1, Dnro LVS-SAVI/204/04.08/2010. Kokkola. Saatavissa: http://www.avi.fi/documents/10191/56868/lssavi_paa-tos_42_2011_1_2011_5_19.pdf. Luettu: 28.8.2017
- Boliden Kokkola Oy. 2016. BAT-vertailudokumentti LVIC-AAF –BREF 08/2007. Sisäinen tiedonanto.
- Boliden Kokkola Oy. 2013. Rikkihappotehtaan ilmapäästöjen tarkkailuohjelma. Sisäinen tiedonanto.
- Boliden Kokkola Oy. 2017. Toimintajärjestelmä. Sisäinen tiedonanto.
- DKL Engineering, Inc. 2004. General. Saatavissa: <http://www.sulphuric-acid.com/TechManual/General/general.htm>. Luettu: 28.8.2017
- European Commission BREF. 2007. Large volume inorganic chemicals – Ammonia, Acids and Fertilisers industries. Saatavissa: <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/lvic-aaf.html>. Luettu: 28.8.2017
- European Commission BREF ROM. 2013. JRC reference report on monitoring of emissions from IED-installations. Saatavissa: <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/mon.html>. Luettu: 15.8.2017
- Hitachi Infrastructure Systems Pte. Ltd. Wet type Electrostatic precipitator. Saatavissa: http://www.hitachi-infra.com.sg/services/energy/dustcollection/wet_type/index.html. Luettu: 29.8.2017
- Pellikka, T., Puustinen, H. 2008. Ohjeistus päästömittauspaikalle ja mittausyhteille asetettavista vaatimuksista. VTT. Saatavissa: <http://www.vtt.fi/inf/julkaisut/muut/2008/VTT-R-11101-08.pdf>. Luettu: 28.8.2017
- Suomen ympäristökeskus SYKE. 2016. Paras käyttökelpoinen tekniikka BAT. Saatavissa: http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Kulutus_ja_tuotanto/Paras_tekniikka_BAT. Luettu 28.8.2017