



Osaamista
ja oivallusta
tulevaisuuden
tekemiseen

Topias Anttila

Borealis Polymers Oy:n olefiinituotannon laskennallinen VOC-päästöarvio

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

Insinöörityö

31.1.2019

ESIPUHE

Työ on tehty yhteistyössä Borealis Polymers Oy:n fenoli- ja aromaattituotannolle vastaavan selvityksen laatineen Esa Arolan kanssa. Yhteistyön tarkoituksena oli muodostaa laitosten laskennallisille VOC-päästöselvityksille mahdollisimman yhtenäinen ja samaa toimintatapaa noudattava kokonaisuus, sillä molemmat laitokset toimivat saman ympäristöluvan alla. Selvitys perustuu pääosin englanninkieliseen materiaaliin, jonka alkuperäisestä suomennoksesta on osittain vastannut Esa Arola. Erityiset kiitokset Esalle korvaamattomasta yhteistyöstä. Lisäksi haluan kiittää Juha Pynnöstä, joka mahdollisti ammattitaidollaan ja prosessituntemuksellaan tämän selvityksen toteuttamisen. Selvitys oli valtava työkuorma, josta en olisi suoriutunut määräajassa myöskään ilman Disa Junnaa, Anna-Maija Leinoa ja monia muita Borealis Polymers Oy:ssä työskenteleviä ammattilaisia. Kiitos kaikille korvaamattomasta avusta!

Helsingissä 31.1.2019

Topias Anttila

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Topias Anttila Borealis Polymers Oy:n olefiinituotannon laskennallinen VOC-päästöarvio 58 sivua 31.1.2019
Tutkinto	insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma	Bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine	Kemiantekniikka
Ohjaajat	Lehtori Timo Seuranen Tuotantopäällikkö Kari Lainas, Borealis Polymers Oy
<p>Tässä insinööriyössä on esitetty Borealis Polymers Oy:n olefiinituotantolaitoksen laskennallinen VOC-päästöarvio kalenterivuodelta 2018 sekä seikkaperäinen kuvaus toteutustavasta, kuten Borealis Polymers Oy:n petrokemianlaitosten ympäristöluvassa veloitetaan.</p> <p>Tavoitteena oli päivittää päästöjen määrittämiseen liittyvät yksityiskohdat sekä toteutustapa vastaamaan uusinta ja parasta käytettävissä olevaa laskennallista määrittämistekniikkaa. Tavoitteena oli myös parantaa laskelmien päivitettävyyttä rakentamalla laskentatyökalut mahdollisimman helppokäyttöisiksi ja selkeiksi.</p> <p>Työssä on selitetty seikkaperäisesti VOC-päästölaskelmien määrittämismenetelmät ja se, miten niitä on sovellettu tehtaassa, vertailtu aiemmin käytettyihin menetelmiin sekä tarkasteltu laskentamenetelmien oikeellisuutta ja niillä saatujen tulosten edustavuutta. Lisäksi on esitetty laskennallisen määrittämismenetelmän säännöllistä uudelleen arviointia.</p> <p>Borealis Polymers Oy:n näkemys oli, että tavoitteet saavutettiin ja onnistuttiin luomaan hyödyllinen laskentamalli olefiinituotantolaitoksen VOC-päästöjen arvioimiseksi sekä työkalu päästöjen vähentämisen edistämiseksi.</p> <p>Laskelmien tuloksena Borealis Polymers Oy:n olefiinituotannon NMVOC-kokonaispäästöt olivat 436 tonnia vuonna 2018. Tulos osoittautui vertailukelpoiseksi.</p>	
Avainsanat	VOC-päästö, NMVOC-päästö, päästökerroin, hajapäästö, piste-päästö, ympäristölupa, laskennallinen malli, päästöarvio

Author Title Number of Pages Date	Topias Anttila Computational VOC emission estimate for Borealis Polymers Oy's olefin production 58 pages 31 January 2019
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Biotechnology and Chemical Engineering
Professional Major	Chemical Engineering
Instructors	Timo Seuranen, Senior Lecturer Kari Lainas, Production Manager, Borealis Polymers Oy
<p>This thesis presents the computational VOC emission estimate for Borealis Polymers Oy's olefin production plant for the calendar year 2018, and a detailed description of implementation, as required by Borealis Polymers Oy's environmental permit for petrochemical plants.</p> <p>The target was to update the details of the emission calculations and the way to implement it to match the best available technique. The goal was also to improve upgradability of the calculations by building the model as simple, clear and easy to use as possible.</p> <p>The thesis explains in detail the methods of calculations and their application in the factory, compared to the methods used previously; the correctness of the calculation methods; and the representativeness of the results obtained. In addition, a regular reassessment of the calculation method is presented.</p> <p>As a result, the goals were achieved; a useful model for estimating the VOC emissions of Borealis Polymers Oy's olefin production plant and a tool for reducing emissions in the future were created.</p> <p>As a result of the calculations, the total emissions of Borealis Polymers Oy's olefin production amounted to 436 tonnes NMVOC emissions in 2018. The result proved to be comparable.</p>	
Keywords	VOC emission, NMVOC-emission, emission factor, environmental permit, computational model, emission estimation

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Toteutuksen lähtökohdat	2
2.1	VOC-yhdisteiden raja	3
2.2	Operatiivinen jako	5
3	Hajapäästöt	5
3.1	Päästökertoimien tieteellinen määrittäminen	7
3.1.1	Vakuuminetodi	8
3.1.2	Läpipuhallusmetodi	9
3.1.3	Vakuuminetodin laskentamenetelmä	10
3.1.4	Läpipuhallusmetodin laskentamenetelmä	11
3.2	Päästökertoimet	13
3.2.1	Päästökertoimien erikoistilanteet	16
3.2.2	Muita päästökertoimia	19
3.3	Päästökertoimien luotettavuus- ja soveltuvuuslähtökohdat	20
3.4	Hajapäästöjen laskentaohjelmisto ja sen käyttö	20
3.5	Hajapäästölaskelmien tulokset ja yhteenveto	24
4	Pistepäästöt	29
4.1	Vapaasti hengittävät säiliöt	29
4.1.1	Seisovat varastointihäviöt	30
4.1.2	Operointihäviöt	31
4.1.3	Vapaasti hengittävien säiliöiden päästöt	31
4.2	Höyrykrakkausunit	32
4.3	Soihdutus	33
4.3.1	Soihdutuksen päästömäärän arviointi	34
4.3.2	Soihdutuksen päästöt	35
4.4	Jäteveden keräilyjärjestelmä	38
4.4.1	Prosessijätevesien päästöjen arviointimenetelmät	38

4.4.2	Ennustava mallinnus, <i>RWET – Refinery Wastewater Emissions Tool</i> 39	
4.4.3	Jäteveden keräilyjärjestelmän päästölaskelmat	40
4.5	Purku- ja lastaustoiminnot	43
4.5.1	N-butaanin junapurku ja 1,3-butadieenin junalastaus	44
4.5.2	Kumeenin junapurku	45
4.5.3	Fenolin, asetonin ja raaka-asetofenonin autolastaus	45
4.5.4	Purku- ja lastaustoimintojen yhteenveto	46
4.6	Pistepäästölaskelmien yhteenveto	46
5	Kokonaispäästöt	47
5.1	Päästölaskelmien tulokset	47
5.2	Tulosten edustavuus	50
5.2.1	Päästölähteiden lukumäärien virheen vaikutus kokonaispäästöihin	51
5.2.2	Tulosten vertailu muihin olefiinituotantolaitoksiin	52
5.2.3	Tulosten vertailu aiempiin laskelmiin	53
5.2.4	Lähdemateriaalin luotettavuus	54
6	Yhteenveto	54
	Lähteet	56

Lyhenteet

ACN	Acetonitrile, Asetonitrili
BDY	Butadieniyksikkö
BREF	Reference Document on Best Available Techniques, viiteasiakirja parhaista käytettävissä olevista tekniikoista
CEM	Continuous Emissions Monitor, päästöjen jatkuvatoiminen seuranta
EEA	European Environment Agency, Euroopan ympäristövirasto
EMEP	The European Monitoring and Evaluation Programme, Euroopan seuranta- ja arviointiohjelma
EPA	United States Environmental Protection Agency (US EPA), Yhdysvaltojen ympäristönsuojeluvirasto
E-PRTR	The European Pollutant Release and Transfer Register, Euroopan saaste-päästöjen ja saastesiirtojen rekisteri
ICIS	Independent Chemical Information Service, itsenäinen kemikaalitieto-palvelu
ISBL	Inside battery limit, prosessialueen sisäpuolella
KUUMA	Kuumatilausosa
KYLMÄ	Kylmätilausosa
LDAR	Leak Detection and Repair, vuotojen tunnistus ja korjaus
LVOC	Large Volume Organic Chemical Industry, suuria määriä orgaanisia kemi-kaaleja tuottava teollisuudenala

MTBE	Methyl tert-butyl ether, metyyli-tert-butyylieetteri
NMVOOC	Non-methane volatile organic compound, ei-metaaniset haihtuvat orgaaniset yhdisteet
OSBL	Outside battery limit, prosessialueen ulkopuolella
OW	Oil in water emulsion, öljyinen vesi
PI	Piping and instrumentation, putkisto ja instrumentointi
RWET	Refinery Wastewater Emissions Tool, jalostamon jätevesipäästöjen arviointityökalu
SF ₆	Sulfur hexafluoride, rikkiheksafluoridi
SI	International System of Units, kansainvälinen yksikköjärjestelmä
SOCMI	Synthetic organic chemical manufacturing industry, synteettisten orgaanisten kemikaalien tehdasteollisuus
TCEQ	Texas Commission on Environmental Quality, Texasin ympäristölaatuvaliokunta
TOC	Total organic carbon, orgaanisen hiilen kokonaismäärä
VOC	Volatile organic compound, haihtuva orgaaninen yhdiste
VRU	Vapor Recovery Unit, höyryn puhdistusyksikkö

1 Johdanto

VOC-yhdisteillä eli haihtuvilla orgaanisilla yhdisteillä tarkoitetaan Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivin 2010/75/EU artiklan 3 kohdan 45 mukaisesti orgaanista yhdistettä sekä kreosoottien osaa, jonka höyrynpaine 293,15 K:n (20 °C) lämpötilassa on vähintään 0,01 kPa tai jolla on vastaava haihtuvuus tietyissä käyttöolosuhteissa [1]. Kreosootti koostuu sadoista eri yhdisteistä, pääosin polysyklisistä aromaattisista hiilivedyistä, fenoleista sekä heterosyklisistä rikki- ja typpiyhdisteistä [2]. Kreosotteja ei esiinny Borealis Polymers Oy:n olefiinituotantolaitoksella, vaan haihtuvat orgaaniset yhdisteet ovat lähinnä yksinkertaisia hiilivety-yhdisteitä.

Orgaanisten yhdisteiden päästöt ovat merkittävä ympäristöongelma, sillä ne voivat aiheuttaa alailmakehän otsonin muodostumista sekä yläilmakehän otsonin vähenemistä, ja sitä kautta ne ovat potentiaalisia ilmaston lämpenemiseen vaikuttavia tekijöitä. Ne voivat myös aiheuttaa hajuhaittoja paikalliseen ympäristöön sekä voivat olla myrkyllisiä ja tietyt yhdisteet syöpää aiheuttavia. Täten VOC-päästöjen ehkäiseminen on yksi tärkeimmistä osa-alueista LVOC-prosessissa. [3.] Borealis Polymers Oy:n olefiinituotantolaitos on suuria määriä orgaanisia kemikaaleja tuottava teollisuuslaitos, joten VOC-päästöjen ehkäisemisellä on suuri painoarvo yrityksen toiminnassa.

Tuotantolaitokselle tärkeä työkalu VOC-päästöjen ehkäisemisessä, on olla tietoinen päästöistä. Suomessa yritykset raportoivat päästötietoja ELY-keskukselle, joka toimittaa tietoja Euroopan päästörekisteriin E-PRTR. Julkisen rekisterin tarkoituksena on lisätä yhteiskunnan tietoisuutta ympäristön kuormituksesta sekä edistää teollisuuden pyrkimyksiä ympäristönsuojelulle asetettujen tavoitteiden ja kansainvälisten sopimusten velvoitteiden saavuttamisessa. [4.]

Borealisen laitoksilla pyritään olemaan parhain mahdollisin keinoin tietoisia päästöistä, jonka kautta niitä pystytään vähentämään. Perinteisesti päästöjä on määritetty merkki-kaasumittauksilla, jossa merkkiaineena käytetään rikkiheksafluoridia. Tästä tekniikasta ollaan kuitenkin luopumassa, sillä rikkiheksafluoridi on erittäin potentiaalinen kasvihuonekaasu. [5.] Tässä insinööriyössä esitetään Borealis Polymers Oy:n olefiinituotantolai-

toksen laskennallinen VOC-päästöarvio kalenterivuodelta 2018 sekä seikkaperäinen kuvaus toteutustavasta, kuten Borealis Polymers Oy:n petrokemianlaitosten ympäristöluvassa on velvoitettu.

Borealis Polymers Oy:n olefiinituotantolaitos muodostuu eteenikrakerista ja 1,3-butadieenia valmistavasta yksiköstä. Kyseessä on valtava ja monimutkainen kokonaisuus, joten päästöjen laskennallinen määrittäminen ei ole yksiselitteistä.

Tässä tekstissä hajapäästöillä tarkoitetaan päästöjä, jotka normaalissa operoinnissa pääsevät vuotamaan prosessista ilmakehään. Hajapäästöt aiheutuvat suurelta alueelta, useista lähteistä ja ovat niin sanotusti suunnittemattomia. Hajapäästöjä aiheutuu mm. laipoista, venttiileistä, ilmaan purkavista varoventtiileistä, pumpuista, kompressoreista sekä näyteliitännöistä. Nämä yksittäiset päästöt ovat yleensä hyvin pieniä, mutta niitä on tyypillisesti niin paljon, että suurin osa tuotantolaitoksen päästöistä aiheutuu hajapäästöistä. [6.]

Pistemäisillä päästöillä tarkoitetaan niin sanotusti hallittuja päästöjä. Toisin sanoen operoinnin yhteydessä tietyn välttämättömän toiminnon aikana tai seurauksena tietystä prosessin osasta tai laitteesta syntyy hallitusti päästöjä. Kaikki välttämättömät päästöt pyritään kuitenkin parhain mahdollisin keinoin minimoimaan. Pistemäisiä päästöjä kuitenkin aiheuttaa esimerkiksi soihtu, johon puretaan häiriötilanteessa prosessin paineita, eli johdetaan hiilivety-yhdisteitä turvalliseen paikkaan poltettavaksi. Vapaasti hengittävät säiliöt, jäteveden keräilyjärjestelmä sekä kemikaalien lastaus- ja purkutoiminnot ovat piste-päästölähteitä. [6.]

2 Toteutuksen lähtökohdat

Selvityksen lähtökohtana oli päivittää Esa Arolan kanssa yhteistyössä Mikko Peuran vuonna 2010 tekemät Borealis Polymers Oy:n fenoli- ja aromaattituotannon sekä olefiinituotannon VOC-päästölaskelmat, jotka perustuivat Alberto Perezin vuonna 2008 tekemään diplomityöhön. Diplomityössä oli selvitetty Borealis Polymers Oy:n bentseenilaitoksen VOC-päästöt. [7.] Tämän selvityksen työstäminen aloitettiin arvioimalla edelli-

sissä päästölaskelmissa käytettyjen menetelmien soveltuvuutta nykypäivän standardeihin sekä ohjeistuksiin. Todettiin, että toteutustapa ei sellaisenaan vastaa uusinta määrittelytekniikkaa. Aihepiiristä on tehty vuosien aikana tieteellisiä tutkimuksia, joiden pohjalta eri viranomaistahot ohjeistavat päästölaskelmien tekemistä tuotantolaitoksissa. Määrittelytapoja on kehitetty koko ajan yksityiskohtaisemmaksi sekä mahdollistettu niiden räätälöiminen tarkemmin tiettyihin prosessikonaisuuksiin. Yhteistyössä Esa Arolan kanssa tutkittiin, kirjattiin ja ideoitiin. Muodostettiin laskelmien toteutustapa ja ohjeistus sekä räätälöitiin laskelmat laitospohjaisiksi. Esa Arolan vastuulla oli fenoli- ja aromaattituotanto sekä allekirjoittaneen vastuulla olefiinituotanto. Toteutuksen lopputuloksena syntyi kattava kuvaus laskelmien toteutuksesta, joka käy hyvin suuntaa antavana ohjeistuksena myös mille tahansa kemianalan laitokselle. Tärkeimpänä lopputuloksena saatiin kuitenkin molemmille laitoksille arvio vuoden 2018 VOC-päästöistä.

Tässä selvityksessä päästöjen määrittelyyn liittyvät yksityiskohdat sekä toteutustapa on päivitetty vastaamaan uusinta ja parasta mahdollista määrittelytekniikkaa. Lisäksi olefiinituotannon prosessiin on tehty muutoksia vuoden 2011 päästölaskelmien jälkeen, jotka on otettu uusissa laskelmissa huomioon [8]. Lähtökohtana on ollut myös parantaa laskelmien päivitettävyyttä rakentamalla laskentatyökalut siten, että ne ovat jatkossa säännöllisin väliajoin helposti päivitettävissä, sekä kuvata määrittelymenetelmät mahdollisimman seikkaperäisesti, jotta ne ovat mahdollisimman helposti ymmärrettävissä.

Uudessa päästöarviossa sovellettiin Yhdysvaltojen *Environmental Protection Agency* (EPA), *Protocol for Equipment Leak Emission Estimates*, 2015-julkaisuun perustuvia menetelmiä ja EPA:n tutkimuksiin perustuvia *Texas Commission on Environmental Quality* (TCEQ) määritelmiä. Lisäksi tukimateriaaleina on käytetty Euroopan komission LVOC-BREF-dokumentteja sekä Euroopan ympäristöviranomaisten (EEA) julkaisuja.

2.1 VOC-yhdisteiden rajaus

Borealis Polymers Oy:n olefiinituotantolaitoksen prosessit pitävät sisällään useita hiilivety-yhdisteitä. Päästölaskelmien kannalta hiilivety-yhdisteet on rajattu perustuen niiden esiintyvyyteen prosessin eri osissa sekä VOC-määritelmään.

Hajapäästöt syntyvät käytännössä tuotannon pääprosesseista. Näissä prosesseissa esiintyvät yhdisteet on sisällytetty hajapäästölaskelmiin. Yhdisteet ja niiden kemialliset kaavat ovat lueteltuna taulukossa 1.

Taulukko 1. Hajapäästölaskelmissa tarkasteltavat hiilivety-yhdisteet.

Yhdiste	Kaava
Metaani	CH ₄
Etaani	C ₂ H ₆
Eteeni	C ₂ H ₄
Propaani	C ₃ H ₈
Propeeni	C ₃ H ₆
Butaanit	C ₄ H ₁₀
1,3-butadieeni	C ₄ H ₆
Buteenit	C ₄ H ₈
Asetonitrili	C ₂ H ₃ N
C5-hiilivedyt	C ₅ H _n
Bentseeni	C ₆ H ₆
Tolueeni	C ₇ H ₈
Kumeeni	C ₉ H ₁₂

Pistepäästölaskelmissa edellä mainittujen lisäksi tarkasteltavia, mutta vähäisissä määrin esiintyviä yhdisteitä ovat C6+ -hiilivedyt, ksyleenit, styreeni ja ”muut hiilivedyt”. Muilla hiilivedyillä tarkoitetaan keveitä hiilivetyjä, esimerkiksi asetyleeniä, 1,2-butadieeniä ja propyyä, joita ei niiden vähäisen esiintyvyyden vuoksi esitetty omina komponentteina. C6+ -hiilivedyillä tarkoitetaan C6–C9-hiilivedyt, kun esimerkiksi soihdutuksen laskelmissa bentseeniä, tolueenia, kumeenia ei ollut mahdollista eritellä omina komponentteina.

Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden raportoitavaan kokonaismäärään ei normaalisti sisällytetä metaania, vaan se raportoidaan erikseen [9]. Olefiinituotannon laskelmiin metaani on kuitenkin sisällytetty, joten päästöarvio pitää sisällään VOC- ja NMVOC-päästölaskelmat.

2.2 Operatiivinen jako

Operatiivisesti olefiinituotanto on jaettu kahteen toiminnalliseen alueeseen: ISBL-alue pitää sisällään tuotannon prosessien osat, joihin kuuluu höyrykrakkausuunit, kuumatilausosa, kylmätislausosa ja butadieeniyksikkö. OSBL-alue on oma toiminnallinen alueensa, joka kattaa tuotteiden varastoinnin sekä lastaus- ja purkutoiminnot. [8.]

Hajapäästölaskelmissa alueet rajattiin ja nimettiin jatkotarkastelua ajatellen seuraavasti:

- KUUMA, kuumatilausosa ja krakkausuunit (ISBL)
- KYLMÄ, kylmätislausosa (ISBL)
- BDY, butadieeniyksikkö (ISBL)
- OSBL, tuotteiden varastointi sekä lastaus/purkutoiminnot (OSBL).

Pistepäästölaskelmissa käsiteltiin seuraavat prosessin osat:

- vapaasti hengittävät säiliöt
- krakkaus-uunit
- soihdutus
- jäteveden keräilyjärjestelmä
- lastaus- ja purkutoiminnot.

3 Hajapäästöt

EPA ohjeistaa hajapäästöjen määrittämiselle viisi eri luokkaa, jotka on esitetty luotettavuuden perusteella tarkimmasta epätarkimpaan [10, s. 2-2]:

1. suora mittaus
2. EPA-menetelmä 21, korrelaatioyhtälöt
3. EPA-menetelmä 21, varjoarvojen arvojoukko
4. laitoskohtaiset prosessilaitteiden lukumäärät, keskimääräinen päästökerroin
5. prosessimallinnus, jossa oletetaan laitteiden lukumäärä, keskimääräinen päästökerroin.

Luokan 1 suora mittaus ei ole järkevää, sillä se vie huomattavan paljon aikaa ja on rutiininomaisesti hankala toteuttaa tämän kokoluokan laitoksella, jossa on tuhansittain laitteita. Luokat 2 ja 3 vaativat laitteiden haistomittauksia, jossa laitteiden TOC-päästöjä mitataan ja VOC-päästöt lasketaan korrelaatioyhtälöillä. [10, s. 2-2-2-13; 6.] Olefiinituotannossa suoritetaan kaksi kertaa vuodessa LDAR-kierrokset, jossa mitataan prosessilaitteiden TOC-vuotoja ppm-tasolla. Mittausten tarkoituksena on kartoittaa mahdollisesti viallisia laitteita niiden korjaamiseksi. LDAR-kierrosten ensisijainen tarkoitus on taata prosessiturvallisuus sekä tuotannon ylläpysyminen. VOC-päästöjen kartoittamiseksi LDAR-kierroksia ei toistaiseksi ole hyödynnetty, sillä laitoksella on tuhansittain laitteita eikä tarpeeksi suurta otantaa ole tämän hetken resursseilla mahdollista suorittaa. [8.] Luokkia 1–3 ei täten ole mahdollista soveltaa olefiinituotannon laskennallisten VOC-hajapäästöjen määrittämisessä.

Hajapäästöjen arvioimiseen luokkien 4 ja 5 mukaisia menetelmiä kannattaa käyttää vain, jos laitteiden päästöjä ei rutiininomaisesti tarkkailla. Luokkaa 4 suositellaan käyttämään luokan 5 sijasta, sillä se on lähtökohtaisesti tarkempi. On kuitenkin odotettavissa, että jokainen laitos joutuu soveltamaan eri menetelmien yhdistelmää. [10. s. 2-14; 6.] Olefiinituotannon laskelmissa päädyttiin soveltamaan pääosin luokkaa 4 ja osittain luokkaa 5, joissa molemmissa hyödynnetään laitekohtaisia keskimääräisiä päästökertoimia.

Olefiinituotantolaitoksesta on saatavilla PI-kaaviot, jotka esittävät virallisina dokumentteina prosessin putkilinjat sekä laitteiston. Saatavilla on myös isometrikuvia, jotka pilkkovat prosessin osat pienempiin kokonaisuuksiin ja esittävät laitteiston sekä putkilinjat yksityiskohtaisemmin. PI-kaavioiden ja isometrikuvien avulla pystyttiin laskemaan prosessilaitteiden lukumäärät, jonka jälkeen päästöarvio määritettiin päästökertoimilla.

Olefiinituotanto on kokonaisuudessaan iso ja monimutkainen kokonaisuus, joten isometrikuvia löytyy laitoksesta sadoittain. Tämän vuoksi katsottiin laippojen lukumäärän olevan järkevintä arvioida siten, että käsitellään laitos isometrikuvatasolla osittain ja määritetään oletusarvo laippojen lukumäärälle tietyn tyyppisessä tilanteessa. Otannan perusteella muodostettiin oletus, jolla laippojen määrä laskettiin PI-kuvatarkastelussa seuraavasti: Halkaisijaltaan 1,5-tuumaisten ja sitä suurempien putkilinjojen venttiilit sekä prosessilaitteiden liitännät, kuten pumpput, kompressorit, lämmönvaihtimet, säiliöt sekä muut

prosessilaitteet, ovat laipallisia. Tiedetään, että putkilinjat on lähes poikkeuksetta yhdistetty toisiinsa hitsiliitoksilla, joten kyseiset liitokset eivät aiheuta päästöjä [8]. Kuitenkin linjat, joissa laippaliitoksia tiedettiin olevan ja jotka isometrikuvista havaittiin, huomioitiin. Koska laskenta suoritettiin mekaanisesti, perustuen osittain oletuksiin, on laippojen sekä muiden päästölähteiden lukumäärien virheen mahdollisuus huomioitava.

3.1 Päästökertoimien tieteellinen määrittäminen

Jalostamoilta, myyntiterminaleilta, öljy- ja kaasuntuotannoista sekä SOCMI-prosessiyksiköistä on kerätty dataa orgaanisten yhdisteiden vuotoja aiheuttavista prosessilaitteista ja -osista. Kerätyn datan perusteella on kehitetty päästökertoimet esimerkiksi seuraaville prosessin osille: venttiilit, pumput, kompressorit, varoventtiilit ja laipat. Lisäksi näytteliintännälle on kehitetty päästökerroin, joka kuvaa tyypillistä päästö määrää näytettä otettaessa, jos näyttelinjä näytteen laadun varmistamiseksi puhalletaan puhtaaksi ulkoilmaan. [11, s. 2-6; 6.]

Vuonna 1980 EPA teki kaksi tutkimusta SOCMI-tehtailla. Dataa kerättiin projektinimikkeillä *24-Unit Study* ja *6-Unit Maintenance Study*. *24-Unit-study*ssa kerättiin dataa koko SOCMI:n vaikutus alaa edustavilta 24:ltä eri tehtaalta prosessilaitteista, jotka sisälsivät orgaanisia yhdisteitä. *6-Unit Maintenance-study*ssa kerättiin näytedataa samoilta aiemmin mainituilta tehtailla, joiden avulla kehitettiin korrelaatiot kevyen nesteen pumpuille, kaasuventtiileille ja kevyen nesteen venttiileille. [11, s. 2-8; 6.]

Päästökertoimia tarkistettiin ja korjattiin keräämällä ns. pussitusdataa usealta eteenioksidijä ja butadieenivalmistajalta. Pussitusdatalla tarkoitetaan dataa, jota käytetään masapäästöjen arvioimiseen yhdestä laitteesta. Varjoarvodatalla tarkoitetaan dataa, joka saadaan pussitusdatasta siirrettävällä seuranta-instrumentilla, kun laite pussitetaan. Nimensä mukaisesti "pussitus" tarkoittaa, että laitteen ympärille asennetaan pussi, jonka avulla päästöt mitataan. Pussitusdataa kerättiin liitännöistä, kevyen nesteen pumpuista, kaasuventtiileistä sekä kevyen nesteen venttiileistä. [11, s. 2-10; 6.]

Laitteen päästövuo määritettiin pussittamalla laite, eli laite eristettiin ulkoilmasta, jolloin kaikki vuotavat komponentit saatiin talteen. Pussituksessa laitteen ympärille asetettiin pussi, jota kiinnostuksen kohteena olevat komponentit eivät läpäise. Tiedetty määrä

inertiä kantajakaasua, esimerkiksi typpeä, ajettiin pussin läpi ja pussissa olevasta kaasusta otettiin näyte, josta analysoitiin konsentraatio yksikössä parts per million by volume (ppmv) vuotavasta materiaalista. Konsentraatio mitattiin laboratoriovälineillä sekä -menetelmillä. Massapäästöt laskettiin konsentraation ja kantajakaasun perusteella. Lisäksi ennen ja jälkeen pussituksen laitteesta otettiin varjoarvot. [11, s. 4-2; 6.]

Joissain tapauksissa pussitetuista laitteista täytyi kerätä nestettä. Neste joko tihkui laitteesta tai se tiivistyi pussissa kaasusta nesteeksi. Jos nestettä kerääntyi pussiin, se kerättiin talteen ja kerääntymisen aika mitattiin. Kerääntyneen nesteen tilavuus mitattiin ja siitä laskettiin kerääntymisajan avulla päästövuoto, eli päästö määrä massaa aikayksikössä. [11, s. 4-2; 6.]

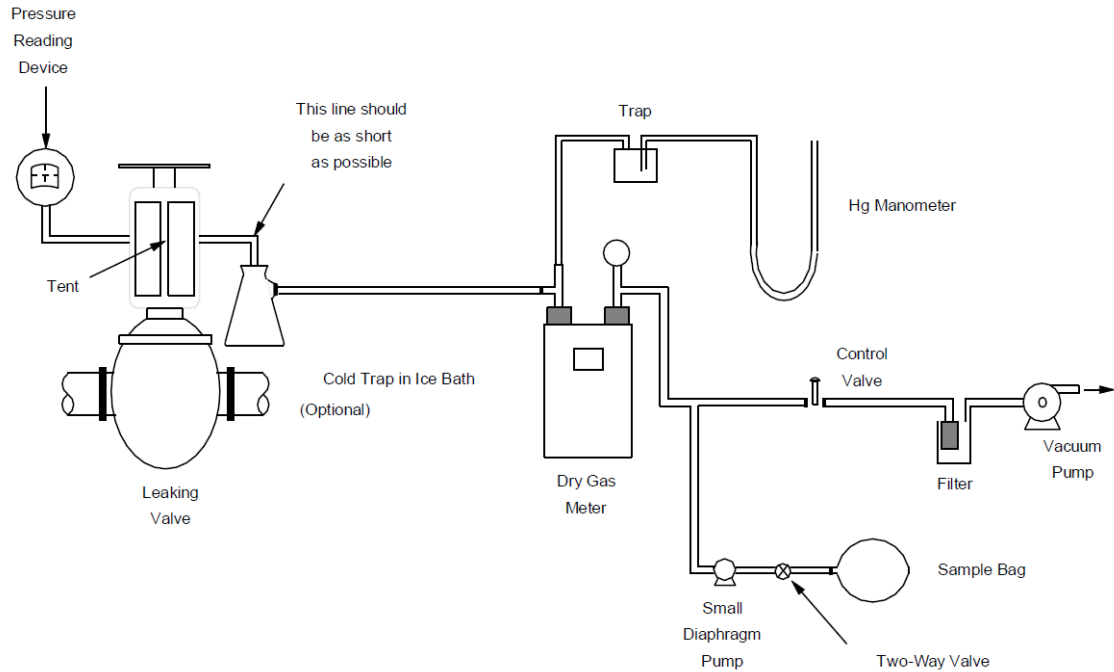
Tyypillisesti menetelmiä päästöjen määrittämiseen ovat vakuumi- ja läpipuhallusmetodi. Läpipuhallusmetodi on osoittautunut paremmaksi, sillä siinä kaasut sekoittuvat paremmin eikä se vaadi yhtä paljon eri laitteita, kuin vakuumimetodi. Läpipuhallusmetodissa ulkoilman häiritsevän vaikutuksen minimointi vähentää myös tulosten virhettä, koska ulkoilman orgaaniset yhdisteet pysyvät paremmin pussin ulkopuolella. Tämän ansiosta läpipuhallusmetodi soveltuu hyvin, kun päästö on lähellä nollaa. [11, s. 4-3; 6.]

3.1.1 Vakuumimetodi

Vakuumimetodin näytejuna on esitetty kuvassa 1. Metodissa päälaitteina ovat vakuumpumppu, jolla ajetaan ilmaa järjestelmän läpi sekä kaasumittari, jolla mitataan kaasuvirtausta, joka kulkee näytejunan läpi. EPA:n tutkimuksissa käytettiin 4,8 ft³/min (0,14 m³/min) Teflon®-mäntävakuumpumppua, ¾-hevosvoimaisella pneumaattisella moottorilla. Lisäksi näytejunassa tarvittiin venttiileitä, kupari- ja ruostumattomia teräsputkia, Teflon®-putkia, teippiä, lämpö- ja painemittari sekä laite nesteen keräämiseen. Tarvittaessa käytettiin kuivausainetta poistamaan kosteutta ennen kaasumittausta. [11, s. 4-4; 6.]

Pussi kiinnitettiin liittimellä ja Teflon®-putkella näytejunaan. Pussiin kiinnitetään myös erillinen putkilinja, johon asennetaan jatkuvatoiminen painemittaus. Jos pussiin syntyi huomattava alipaine, pussiin tehtiin näytejunan vastakkaiselle puolelle reikä. Tällöin ilma

pääsi pussiin helpommin ja alipaine pienenee. Teknisessä mielessä pussissa täytyy kuitenkin olla aina pieni alipaine, jotta VOC-yhdisteet eivät pääse karkaamaan reiästä. [11, s. 4-4; 6.]



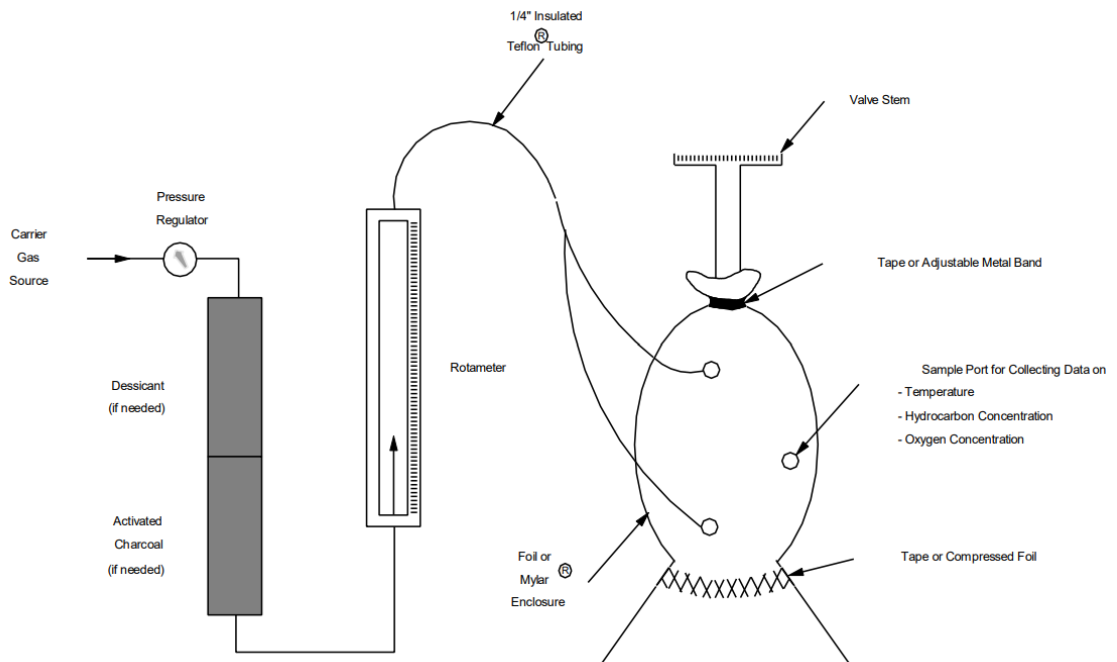
Kuva 1. Vakuumimetodin näytejuna [11, s. 4-5].

3.1.2 Läpipuhallusmetodi

Läpipuhallusmetodin näytejuna on esitetty kuvassa 2. Pussista mitattiin lämpötila (termoparilla tai lämpötilamittarilla) ja happipitoisuus. Kantajakaasu johdettiin pussiin yhden tai kahden putken läpi tasaisella nopeudella näytteenoton ajan. Kantajakaasun virtausnopeutta mitattiin rotametrillä, joka kalibroitiin kantajakaasuun. Tyypillisesti virtausnopeus oli maksimissaan 60 l/min. Kantajakaasuna toimii hyvin esimerkiksi typpi, sillä se ei muodosta räjähtäviä seoksia eikä reagoi orgaanisten yhdisteiden kanssa. [11, s. 4-8; 6.]

Kantajakaasua syötettiin tasaisella nopeudella, kunnes järjestelmä saavutti tasapainotilan. Pussi varmistettiin myös ilmatiiviiksi, ettei sinne pääse kantajakaasun lisäksi ilmaa aiheuttamaan häiriötä. Happimittaus suoritettiin ulkoilman koostumuksen määrittä-

miseksi. Lisäksi happipitoisuus ilmaisee pussituksen laadun, eli mitä alhaisempi happipitoisuus, sen parempi. Kun happipitoisuus laski tasolle < 5 m-%, mitattiin kannettavalla seurantalaitteella orgaanisten yhdisteiden pitoisuus. Pitoisuus mitattiin useasta eri kohdasta, jotta varmistuttiin pussin sisältämien yhdisteiden olevan tasaisesti sekoittuneita sekä järjestelmän olevan vakio-tilassa. Tämän jälkeen otettiin kaksi kaasunäytettä ja näytteet analysoitiin. [11, s. 4-11; 6.]



Kuva 2. Läpipuhallusmetodin näytejuna [11, s. 4-10].

3.1.3 Vakuumimetodin laskentamenetelmä

EPA:n esittämä laskentamenetelmä (kaava 1) päästökertoimen määrittämiseksi, jos käytetään vakuumimetodia [11, s. 4-9; 6].

$$Päästökerroin \left(\frac{kg}{hr} \right) = \frac{9,63 \cdot 10^{-10} Q M_W G_C P}{T+273,15} + \frac{\rho V_L}{16,67 t}, \quad (1)$$

jossa

$9,63 \cdot 10^{-10}$	muuntokerroin kaasuvakiosta
Q	tilavuusvirta pussista ulos (l/min)
M_W	orgaanisen yhdisteen moolimassa näytepussissa tai prosessivirrassa (kg/kg-mol) ¹
G_C	näytepussin orgaanisten yhdisteiden konsentraatio (ppmv) - orgaanisten yhdisteiden taustakonsentraatio (ppmv) ²
P	kuivakaasumittarin paine (mmHg abs)
T	lämpötila kuivakaasumittarilla (°C)
ρ	kerätyn orgaanisen nesteen tiheys (g/ml)
V_L	kerätyn orgaanisen nesteen tilavuus (ml)
16,67	muuntokerroin, jotta saadaan yksiköksi kg/h
t	kerätyn nesteen keräysaika (min).

¹ Jos näytteessä on orgaanisten yhdisteiden seos, moolimassa laskettiin kaavalla (2).

² Taustakonsentraation kerääminen on vapaaehtoinen. Jos sitä ei kerätä, sen voi olettaa nolllaksi.

$$M_W = \frac{\sum_{i=1}^n M_{W_i} X_i}{\sum_{i=1}^n X_i}, \quad (2)$$

jossa

M_W	seoksen moolimassa (kg/kg-mol)
M_{W_i}	yhdisteen i moolimassa (kg/kg-mol)
X_i	yhdisteen i osuus
n	orgaanisten yhdisteiden lukumäärä seoksessa.

3.1.4 Läpipuhallusmetodin laskentamenetelmä

EPA:n esittämä laskentamenettely (yhtälö 3) päästökertoimen määrittämiseksi, jos käytetään läpipuhallusmetodia [11, s. 4-13; 6].

$$\text{Päästökerroin } \left(\frac{\text{kg}}{\text{hr}}\right) = \left(\frac{1,129 \cdot 10^{-5} Q M_W G_C}{T+273,15} + \frac{\rho V_L}{16,67 t}\right) \cdot \frac{10^6 \text{ppmv}}{10^6 \text{ppmv} - G_C}, \quad (3)$$

jossa

$1,219 \cdot 10^{-5}$	muuntokerroin, joka huomioi kaasuvakion ja olettaa teltan paineeksi 1 atm
Q	virtausnopeus ulos teltasta (m^3/h)
M_W	orgaanisen yhdisteen moolimassa näytepussissa tai prosessivirrassa ($\text{kg}/\text{kg}\text{-mol}$) ¹
G_C	näytepussin orgaanisten yhdisteiden konsentraatio (ppmv) - orgaanisten yhdisteiden taustakonsentraatio (ppmv) ²
P	kuivakaasumittarin paine (mmHg abs)
T	lämpötila kuivakaasumittarilla ($^{\circ}\text{C}$)
ρ	kerätyn orgaanisen nesteen tiheys (g/ml)
V_L	kerätyn orgaanisen nesteen tilavuus (ml)
16,67	muuntokerroin, jotta saadaan yksiköksi kg/h
t	kerätyn nesteen keräysaika (min).

¹ Jos näytteessä on orgaanisten yhdisteiden seos, moolimassa lasketaan yhtälöllä (2).

² Taustakonsentraation kerääminen on vapaaehtoinen. Jos sitä ei kerätä, sen voi olettaa nolllaksi. Kerättäessä taustakonsentraatio, käytetään yhtälöä (4) orgaanisten yhdisteiden konsentraation määrittämiseksi.

$$G_C (\text{ppmv}) = S_B - \frac{TENT}{21} B_G, \quad (4)$$

jossa

G_C	orgaanisten yhdisteiden konsentraatio (ppmv)
S_B	näytepussin orgaanisten yhdisteiden konsentraatio (ppmv)
$TENT$	teltan happipitoisuus (vol-%)
B_G	orgaanisten yhdisteiden taustakonsentraatio (ppmv).

3.2 Päästökertoimet

Laskelmissa käytettiin laitekohtaisia keskimääräisiä SOCOMI-tehtaille eli synteettisiä orgaanisia yhdisteitä valmistaville tehtaille tarkoitettuja päästökertoimia, jotka on esitetty taulukossa 2. Taulukon arvot perustuvat EPA:n vuonna 1995 määrittämiin päästökertoimiin, joiden lisäksi TCEQ on vuoden 2018 julkaisussaan ”*Air Permit Technical Guidance for Chemical Sources, Fugitive Guidance*” määrittänyt EPA:n arvojen pohjalta laitespesifisiä, eri muuttujia huomioon ottavia arvoja laipoille, venttiileille sekä pumpuille. Myös muita aiemmin huomiotta jääneitä päästölähteitä on TCEQ ohjeistanut käyttämään vuonna 2007 julkaistussa ohjeessa ”*Technical Supplement 3: Equipment Leak Fugitives*”. Vuoden 2011 päästölaskelmissa on käytetty päästökerrointa erikseen myös lämmönvaihtimille [7]. EPA tai TCEQ eivät ole omissa julkaisuissaan ottaneet kantaa erikseen lämmönvaihtimiin eivätkä täten ole määrittäneet niille päästökerrointa. Tämän vuoksi lämmönvaihtimista aiheutuvat päästöt on uusimmassa päästöarviossa laskettu niiden sisältämien laippojen perusteella.

Taulukon 2. keskimääräisiä päästökertoimia ”*SOCMI Average*” käytetään olefiinituotannon kuuma- ja kylmätislausosassa sekä OSBL-alueella virroissa, jotka sisältävät eteeniä 11–85 m-%. SOCOMI Average-kertoimista on johdettu kertoimia myös virtauksille, jotka sisältävät alle 11 m-% eteeniä ”*SOCMI without ethylene*”. Näitä taulukossa 3 esitettyjä arvoja käytetään niissä prosessin virroissa, missä eteenipitoisuus on alle 11 m-%. Keskimääräisistä päästökertoimista on johdettu arvoja myös virtauksille, jotka sisältävät yli 85 m-% eteeniä. Näitä taulukossa 4 esitettyjä ”*SOCMI with ethylene*”-päästökertoimia käytetään kylmätislausosassa sekä OSBL-alueella virroissa, jotka sisältävät yli 85 m-% eteeniä. Päästökertoimien lähdeviite on numeroitu taulukkoon.

Aiemmissa laskelmissa käytettiin virtaavasta aineesta riippumatta vuotolähteille samaa päästökerrointa [7]. Lähtökohtaisesti odotettiin tämän seikan vaikuttavan uusien laske-
mien mahdolliseen eroavaisuuteen aiemmista tuloksista. Laskelmissa käytettäviin päästökertoimiin vaikuttaa myös aineen olomuoto, eli onko virtaava aine nestemäisessä vai kaasumaisessa olomuodossa. Lisäksi neste luokitellaan vielä kevyeksi ja raskaaksi nesteeksi. Kaasuilla ja höyryillä tarkoitetaan aineita, jotka ovat kaasumaisessa olomuodossa normaaleissa operointiolosuhteissa. Kevyeksi nesteeksi luokitellaan materiaali, joka on

nestemäisessä tilassa ja jonka yksittäisten komponenttien, joiden höyrynpaine on normaalissa ilmanpaineessa suurempi kuin 0,3 kPa 20 °C:ssa, yhteenlaskettu pitoisuus on suurempi tai yhtä suuri kuin 20 m-%. Raskas neste taas on materiaalia, joka ei sovellu kahteen edelliseen luokitukseen [11, s. 2-7; 6].

Taulukko 2. Keskimääräiset päästökertoimet, SOCMI Average. Käytetään eteenipitoisuuden ollessa 11-85 m-%.

Laitetyyppi	Fluidi	Päästökertoimen (mg/s/laite)	Lähde
Venttiilit	Kaasu	1,663	[11]
	Kevyt neste	1,121	[11]
Pumput	Kevyt neste	5,531	[11]
Varoventtiilit	Kaasu	28,889	[11]
Näyteliitännät	Kaikki	4,167*	[11]
Laipat	Kaasu	0,491	[12]
	Kevyt neste	0,063	[12]
Näkölasi	kaasu	0,983	[13]
	Kevyt neste	0,126	[13]
Kompressori	Kaasu	63,333	[11]

*mg/s/otettu näyte

Taulukko 3. Päästökertoimet, SOCMI without ethylene. Käytetään eteenipitoisuuden ollessa alle 11 m-%.

Laitetyyppi	Fluidi	Päästökertoimen (mg/s/laite)	Lähde
Venttiilit	Kaasu	1,121	[12]
	Kevyt neste	0,441	[12]
Pumput	Kevyt neste	4,864	[12]
Varoventtiilit	Kaasu	28,889	[11]
Näyteliitännät	Kaikki	4,167*	[11]
Laipat	Kaasu	0,365	[12]
	Kevyt neste	0,063	[12]
Näkölasi	kaasu	0,731	[13]
	Kevyt neste	0,126	[13]
Kompressori	Kaasu	63,333	[11]

* mg/s/otettu näyte

Taulukko 4. Päästökertoimet, SOCMi with ethylene. Käytetään eteenipitoisuuden ollessa yli 85 m-%.

Laitetyyppi	Fluidi	Päästökerroin (mg/s/laite)	Lähde
Venttiilit	Kaasu	3,251	[12]
	Kevyt neste	5,783	[12]
Pumput	Kevyt neste	18,144	[12]
Varoventtiilit	Kaasu	28,889	[11]
Näyteliitännät	Kaikki	4,167*	[11]
Laipat	Kaasu	0,668	[12]
	Kevyt neste	0,655	[12]
Näkölasi	kaasu	1,336	[13]
	Kevyt neste	0,310	[13]
Kompressori	Kaasu	63,333	[11]

*mg/s/otettu näyte

Olefiinituotannon hajapäästölaskelmissa kaikki tarkasteltavat yhdisteet luokitellaan kevyeksi nesteeksi sekä virtaavat aineet ovat joko kaasumaisessa tai nestemäisessä olo muodossa, riippuen prosessin osasta. Taulukossa 5 on esitetty olefiinituotannon VOC-hajapäästölaskelmissa tarkasteltavat yhdisteet ja niiden höyrynpaineet 20 °C:n lämpötilassa sekä normaalissa ilmanpaineessa.

Taulukko 5. Olefiinituotannossa tarkasteltavien yhdisteiden höyrynpaineet [14].

Yhdiste	Höyrynpaine, kPa (20 °C)
Metaani	*
Etaani	3780,0
Eteeni	4100,0
Propani	836,7
Propeeni	1020,0
Butaanit**	255,0
1,3-Butadieeni	239,8
Buteenit**	208,7
ACN	9,4
C5-hiilivedyt**	60,7
Bentseeni	10,0
Tolueeni	2,9
Kumeeni	0,53

*Luotettavaa tietoa ei ole, mutta 20°C:ssa ja normaalissa ilmanpaineessa metaanin höyrynpaine on erittäin suuri.

**Yhdisteiden keskimääräinen höyrynpaine.

3.2.1 Päästökertoimien erikoistilanteet

Tiettyjen prosessilaitteiden päästöjen odotetaan olevan niin pienet, ettei niiden päästöjä tarvitse mitata eikä arvioida [12]. Näitä komponentteja on olefiinituotannossa huomattava määrä, joten ne huomioitiin myös laskelmissa. Niin sanotusti päästöttömät laitteet jätettiin laitekohtaisia määriä laskettaessa pois laskelmista. Venttiilien tapauksessa kaikki venttiilit kuitenkin sisällytettiin laskelmiin, sillä esimerkiksi venttiilin todellista tyyppiä ei aina näe suoraan PI-kaaviosta, vaan niistä on olemassa erillinen venttiilikohtainen listaus yksityiskohtineen. Tämän vuoksi oli selkeintä laskea kaikki venttiilit normaalisti päästöjä aiheuttavina komponentteina ja huomioida ne lopuksi, kun venttiilikohtaiset päästöt oli laskettu. Venttiilien päästöjen loppusummasta vähennettiin päästöttömiksi luokiteltujen venttiilityyppien prosentuaalinen osuus.

3.2.1.1 Venttiilit

Paljeventtiilit, kalvoventtiilit, tiivistehitsatut venttiilit, magneettiset venttiilit, tiivisteettömät venttiilit sekä ilmatiiviisti suljetut säätöventtiilit voidaan olettaa päästöttömiksi [12, s. 11]. Olefiinituotannossa tähän kuvaukseen sopivia venttiileitä ei juurikaan käytetä. Butadieeniyksikössä noin 10 % kaikista hiilivetyypaineessa olevista venttiileistä on palkeellisia. [15.] Butadieeniyksikön venttiilikohtaisista päästöistä vähennettiin täten 10 %.

3.2.1.2 Varoventtiilit

Varoventtiilien päästöt aiheutuvat, kun prosessin painetta joudutaan purkamaan häiriön välttämiseksi. Päästökerroin on määritetty perustuen siihen, kuinka usein varoventtiilit tyyppillisellä SOCMI-tehtaalla purkavat vuoden aikana [10, s. 2-14]. Tämä kuitenkin tarkoittaa sitä, että päästöjä aiheutuu vain, jos varoventtiili on yhteydessä suoraan ulkoilmaan. Varoventtiilin päästö voidaan olettaa nolaksi, jos se on yhteydessä keräilyjärjestelmään tai siinä on murtolevy. [12, s. 10.] Olefiinituotannossa hiilivetykäytössä olevien linjojen varoventtiilit ovat pääsääntöisesti yhteydessä keräilyjärjestelmään. Murtolevyillä varoventtiileitä on tietyissä osissa butadieeniyksikössä. Murtolevyllä estetään mahdollisen polymeroitumisen aiheuttama varoventtiilin tukkeutuminen ja sitä kautta minimoidaan riski prosessihäiriöille. [8.] Kaikkiaan noin 90 % varoventtiileistä on yhteydessä

keräilyjärjestelmään ja/tai ovat murtolevyllisiä, eli täten päästöttömiä. Päästöjä aiheuttaviksi luokiteltuja ulkoilmaan yhteydessä olevia varoventtiileitä on siis noin 10 % kaikista varoventtiileistä. [7.] Taulukkolaskelmiin sisällytettiin vain päästöjä aiheuttavat varoventtiilit.

3.2.1.3 Pumput

Hermeettiset pumput, magneettikytkinpumput, kalvopumput sekä pumput, joissa on kaksinkertaiset mekaaniset tiivisteet ja jossa sulkufliuidin paine on suurempi kuin prosessin paine, voidaan olettaa päästöttömiksi, sillä ne on suunniteltu päästöttömiksi [12, s. 11]. Olefiiniutuotannossa noin neljännes pumpuista on tavallisia keskipakopumppuja, joista syntyy päästöjä, ja loput edellä mainittuja päästöttömiä pumppuja [8]. Laskelmiin sisällytettiin vain päästöjä aiheuttavat pumput.

3.2.1.4 Kompessorit

Kompressorin voi olettaa nollapäästöiseksi, jos se on suunniteltu niin, että siinä on suljetut välikappaleet ja jos kampikammion venttiilit ovat yhteydessä keräilyjärjestelmään [12, s. 11]. Olefiiniutuotannon hiilivetykompessoreista noin kolmannes sopii tähän kuvaukseen [8]. Laskelmiin sisällytettiin vain päästöjä aiheuttavat kompressorit.

3.2.1.5 Lämmönvaihtimet

Lämmönvaihtimien yhteydessä päästöjä syntyy liitântälaipoista, jotka on laskettu muiden laippojen mukaisesti kuvista. Putkilämmönvaihtimen itsessään sisältämät laipat aiheuttavat päästöjä, kun hiilivedyt kulkevat putkipuolessa. Jos hiilivety kulkee vain vaippapuolessa, niin itse lämmönsiirrin on päästötön, mutta kuitenkin putkiliitântälaipat täytyy huomioida päästöjä aiheuttavina. Jos hiilivetyjä kulkee putki- ja vaippapuolessa, on huomioitava kaikki lämmönsiirrimen laipat sekä liitântälaipat päästöjä aiheuttavina komponentteina. [8.]

3.2.1.6 Näytteenottoliitännät

Näytteenottoliitäntöjen päästökerroin on yksikössä mg/s/otettu näyte. Näyteliitäntöjen keskimääräinen päästökerroin on määritelty arvioimaan tyypillistä määrää ulospuhallettavia hiilivetyjä, kun näytelinja huuhdellaan näytteen laadun varmistamiseksi. Jos näytelinja on yhteydessä keräilyjärjestelmään tai takaisin prosessiin, eli toisin sanoen on suljetussa kierrossa eikä näytelinjaa puhalleta ulkoilmaan, voidaan näytteenottopiste olettaa päästöttömäksi. [12.] Päästöttömien näytteenottopisteiden kuvaukseen sopii olefiini-tuotannon kaikki kaasunäytteenotot, sillä ne ovat juuri edellä kuvatun mukaisesti yhteydessä keräilyjärjestelmään tai johdetaan takaisin prosessiin. Lähes kaikki nestemäiset näytteet kerätään DOPAK®-pulloon, jonka näytteenotto on olefiinituotannossa järjestetty siten, että se on myös suljettu järjestelmä. [8.]

Nestemäisiä pulloon valutettavia hiilivetytöisiä näytteitä kerätään päivittäin krakkaus-uunien syöttösäiliöstä 1 (teollisuusbenssiini) ja kerran viikossa krakkaus-uunien syöttösäiliöstä 2 (n-pentaani) sekä butadieenyksikön liuossäiliöistä A ja B (ACN). Näyteyhteitä ei erikseen puhdisteta, vaan ne valutetaan tulppaventtiilin kautta suoraan pulloon. [8.] Valutuksen yhteydessä ilmaan höyrystyvien hiilivetyjen määrää ei ole sen marginaalisuuden vuoksi tarkoin määritelty. Suuntaa antavan arvion muodostamiseksi oletettiin sen olevan vastaavanlainen tapahtuma, kun näytelinjan puhdistaminen ulkoilmaan, jolle EPA on määrittänyt päästökertoimeksi 4,17 mg/s/otettu näyte. Näytteenottoaikataulun mukaan säiliöstä 1 otetaan näyte 365 kertaa vuodessa ja muista säiliöistä 1, A ja B, 52 kertaa vuodessa per säiliö. Näytteenottaminen kestää maksimissaan 10 sekuntia, jolloin venttiili on auki ja höyrystyminen ulkoilmaan voi tapahtua. [8.] Näytteenotosta aiheutuisi päästökertoimen avulla laskettuna säiliön 1 tapauksessa noin 15 g hiilivetypäästöjä ja muista säiliönäytteistä noin 2 g hiilivetypäästöjä vuodessa per säiliö. Päästö määrä on niin pieni, ettei sillä ole mitään vaikutusta kokonaispäästöarvioon. Arviossa käytettyä päästökerrointa ei myöskään ole suoraan kyseiseen tilanteeseen suunniteltu käytettäväksi, joten valutusnäytteenottojen päästöjä ei sisällytetty olefiinituotannon kokonaispäästöarvioon.

3.2.2 Muita päästökertoimia

Tapauksia, joita ei perinteisesti ole huomioitu päästölaskelmissa:

- sokeointilaippa
- pultattu miesluukku tai luukku
- korkki tai tulppa
- puristusliitos
- liitin
- metalli-metallitiiviste
- paineliitântä
- näkölasi
- nestevaroventtiili
- paineistettu lastaus-/purkuvarsi.

Viimeaikaiset tieteelliset tutkimukset ja laitteiden seuranta ovat osoittaneet näiden komponenttien kuitenkin aiheuttavan päästöjä, joten ne tulee laskea ja sisällyttää uusimpiin päästölaskelmiin. Vaikka komponenttispesifisiä kertoimia ei ole määritetty ns. ei-perinteisille vuotolähteille, on niille tunnistettu sopivat korvaavat kertoimet, perustuen komponenttien ominaisuuksien samankaltaisuuteen ja vuotopotentiaaliin. [13, s. A-33–34.]

Komponentteja, joille voidaan käyttää laipalle määritettyä kerrointa:

- sokeointilaippa
- pultattu miesluukku tai luukku
- korkki tai tulppa
- puristusliitos
- liitin
- metalli-metallitiiviste
- paineliitântä.

Näkölasille on ohjeistettu käyttämään kaksinkertaista laipan kerrointa. [13, s. A-33–34.]

Nestevaroventtiileille voi käyttää kevyen nesteen venttiilin kerrointa. Paineistetulle las-
taus-/purkuvarrelle voi käyttää kahdenlaista kerrointa: kierreliitännälle 2,696 mg/s/kom-
ponentti tai pikaliitännälle 0,693 mg/s/komponentti. [13, s. A-33–34.]

3.3 Päästökertoimien luotettavuus- ja soveltuvuuslähtökohdat

EPA:n vuoden 1995 protokollassa on esitetty mittausdataa kaikista tutkimuksen koh-
teena olleista prosessilaitteista. Myös laskentakaavat on esitetty, joten määritetyt pääs-
tökertoimia voidaan pitää uskottavina. Lisäksi EPA:n vuoden 2015 uudistetussa julkai-
sussa arvoja ei ole muutettu, joten voidaan myös olettaa, ettei arvoihin ole tullut muutok-
sia vuonna 1995 julkaistun protokollan jälkeen. Myös TCEQ:n vuonna 2007 ja 2018 oh-
jeistettuja arvoja voidaan pitää luotettavina, sillä ne perustuvat EPA:n vuonna 1995 mää-
ritettyihin arvoihin. [6.]

Olefiiniutuotannon laskelmissa käytettävät ”SOCMI Average”-arvot soveltuvat siltä osin,
kun virroissa on vähintään 11 m-%, mutta enintään 85 m-% eteeniä. Tehtaalla eteeniä
on yli 85 m-% tietyissä kylmätislausosan ja OSBL-alueen virroissa, joihin soveltuu käy-
tettäväksi ”SOCMI with ethylene”-arvot. Butadieeniyksikön virroissa ei kulje eteeniä lain-
kaan, joten koko yksikössä käytettäväksi soveltuu ”SOCMI without ethylene”-arvot.

Vaikka päästökertoimet ovat yksikössä kg/h/laitte, on huomion arvoista ymmärtää, että
päästökertoimilla lasketut VOC-päästöt ovat kaikkein eniten suuntaa antavia, kun laske-
taan isoja kokonaisuuksia. Päästökertoimia ei ole tarkoitettu käytettäväksi yhdelle pääs-
tölähteelle arvioimaan lyhyen ajan päästöjä, esimerkiksi yhden tunnin ajanjaksolta. [11.]

3.4 Hajapäästöjen laskentaohjelmisto ja sen käyttäminen

Hajapäästöjen laskentaa varten rakennettiin laskentamalli MS-Excelillä, jonka PI-kuva-
kohtaisiin taulukoihin syötetään linja- tai prosessilaitetunnus, laitteiden lukumäärä sekä
virran koostumus. Näillä tiedoilla malli laskee automaattisesti kokonaispäästöt, josta nä-
kyy myös komponenttikohtaiset päästöt. Seuraavassa on kuvattu laskentaohjelmisto ja
sen käyttäminen vaiheineen, taulukko on esitetty kuvassa 3.

Taulukkoon kirjattavat asiat:

1. Aluksi valitaan laskettavan hiilivetyä sisältävän linjan tai prosessilaitteen tunnus, joka kirjataan ylimmälle riville, esim. P2818 tai DA-12282.
2. Seuraavaksi kyseisestä linjasta tai prosessilaitteesta lasketaan päästölähteiden lukumäärät, jotka kirjataan linjan tai prosessilaitteen alle päästölähteen omalle riville.
3. Viimeisenä tarkastetaan linjassa tai laitteessa virtaavien yhdisteiden koostumus, joka kirjataan yhdistekomponentin kohdalle linja-/laitetunnuksen alle. Koostumus katsotaan virtauskaavioista, ohjausjärjestelmästä tai prosessisimulaattorista.

Malli laskee:

4. Päästölähteille päästövuon kertomalla linja-/laitekohtaisten päästölähteiden lukumäärät niiden päästökertoimella ja summaamalla ne yhteen linja-/laitetunnuksen alle.
5. Yhdisteiden massaosuuksien summan kyseisen linjan-/prosessilaitteen alle.
6. Yhdistekohtaisen päästövuon ja summaa ne alle.
7. Päästölähteiden kokonaispäästöt ja niiden summan sekä suhteelliset osuudet. Tässä vaiheessa suhteelliset osuudet muodon vuoksi.
8. Päästölähteiden todelliset päästöt kertomalla linja-/prosessilaittekohtaisesti päästölähteiden lukumäärät kunkin päästökertoimella sekä linjan/prosessilaitteen yhdisteiden massaosuuksien summalla ja summaamalla ne laitteiden omalle riville todelliset päästöt-sarakkeen alle. Ainekomponenttien summa normalisoi päästölähdekohtaiset päästövuot todellisiksi päästöiksi siinä tapauksessa, jos ainekomponenttien summa on alle 1, eli siinä virtaa myös aineita, joita ei luokitella VOC-yhdisteiksi.
9. Summaa taulukon päästölähteiden todelliset päästöt.

10. Yhteenvedossa on koottuna kyseisen PI-kuvan kaikki taulukot yhteen, jossa on päästölähdekohtaiset päästöt, prosentuaaliset osuudet päästölähteiden lukumäärät sekä yhdistekohtaiset päästöt, niiden osuudet ja summa päästöistä.

Virta/Laite		P2816	P2833	P2801	P2817	FA-12284	P2807/9	DA-12282	P2818	Päästö	Päästö	Tod. Päästö	TOTAL	Tod. Päästö	Päästö	Kpl
	mg/s									mg/s	%	mg/s		mg/s	%	
Laippa (l)	0,06					2			1	0,13	0 %	0,13	Laippa (l)	0,76	0 %	12
Laippa (g)	0,37	2	5	29	7	2	22		5	31,42	30 %	31,42	Laippa (g)	57,73	29 %	158
Venttiili (l)	0,44					3				1,32	1 %	1,32	Venttiili (l)	5,29	3 %	12
Venttiili (g)	1,12	2	3	21	2	2			2	63,92	61 %	63,92	Venttiili (g)	114,38	57 %	102
Näyteliitäntä	4,17			2						8,33	8 %	8,33	Näyteliitäntä	20,83	10 %	5
Varoventtiili (g)	28,89									0,00	0 %	0,00	Varoventtiili (g)	0,00	0 %	0
Näkölasit (l)	0,13					1		1		0,25	0 %	0,25	Näkölasit (l)	0,63	0 %	5
Näkölasit (g)	0,73									0,00	0 %	0,00	Näkölasit (g)	0,00	0 %	0
Kompressorit (g)	63,33									0,00	0 %	0,00	Kompressorit (g)	0,00	0 %	0
Pumppu (l)	4,86									0,00	0 %	0,00	Pumppu (l)	0,00	0 %	0
tyhjä	0,00									0,00	0 %	0,00	tyhjä	0,00	0 %	0
tyhjä	0,00									0,00	0 %	0,00	tyhjä	0,00	0 %	0
tyhjä	0,00									0,00	0 %	0,00	tyhjä	0,00	0 %	0
tyhjä	0,00									0,00	0 %	0,00	tyhjä	0,00	0 %	0
tyhjä	0,00									0,00	0 %	0,00	tyhjä	0,00	0 %	0
tyhjä	0,00									0,00	0 %	0,00	tyhjä	0,00	0 %	0
tyhjä	0,00									0,00	0 %	0,00	tyhjä	0,00	0 %	0
SUM		2,97	5,19	42,48	4,80	4,55	22,62	18,70	4,07	105,38	100 %	105,38	Total	199,62	100,00 %	
Metaani		w _i	w _j	w _j	w _j	w _j	w _j	w _j	w _j				Metaani	0,00	0 %	
Etaani										0,00			Etaani	0,00	0 %	
Eteeni										0,00			Eteeni	0,00	0 %	
Propani		0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	21,08			Propani	39,92	20 %	
Propeni		0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	84,30			Propeni	159,70	80 %	
Butaanit										0,00			Butaanit	0,00	0 %	
1,3-Butadieeni										0,00			1,3-Butadieeni	0,00	0 %	
Buteenit										0,00			Buteenit	0,00	0 %	
ACN										0,00			ACN	0,00	0 %	
C5										0,00			Pentaani	0,00	0 %	
Bentseeni										0,00			Bentseeni	0,00	0 %	
Tolueeni										0,00			Tolueeni	0,00	0 %	
Kumeeni										0,00			Kumeeni	0,00	0 %	
SUM		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	105,38			Total	199,62	100,00 %	

Kuva 3. Hajapäästöjen laskentataulukko.

Laskelmissa käytettävät kertoimet on sijoitettu omaan tiedostoon (kuva 4), jotta mahdolliset muutokset kertoimissa voidaan päivittää helposti vain yhteen paikkaan. Tästä tiedostosta ne linkittyvät aluekohtaisiin laskentatiedostoihin. Tähän tiedostoon on myös tehty parametritaulukko, jolla voidaan säätää päästölähdekohtaisia päästöjä aluekohtaisesti. Prosentuaalinen osuus tarkoittaa, kuinka monta prosenttia laitteista on päästöjä aiheuttavia eli kuinka monta prosenttia sisällytetään kokonaispäästöihin. Tällä säädetään jo aiemmin mainittuja venttiilien päästöjä butadieeniyksikön osalta sekä näyteliitäntöjen aiheuttamia päästöjä koko laitoksen osalta, sekä on myös hyödyllinen työkalu, kun tutkitaan mahdollisuuksia päästöjen vähentämiseksi.

ETEENIÄ 11-85 m-%

Komponentti	Kerroin
	mg/s
Laippa (l)	0,063
Laippa (g)	0,491
Venttiili (l)	1,121
Venttiili (g)	1,663
Näyteliitäntä	4,167
Varoventtiili (g)	28,889
Näkölasia (l)	0,126
Näkölasia (g)	0,983
Kompressorit (g)	63,333
Pumppu (l)	5,531
tyhjä	
tyhjä	
tyhjä	
tyhjä	
tyhjä	
tyhjä	

*SOCMI AVERAGE

ETEENIÄ alle 11m-%

Komponentti	Kerroin
	mg/s
Laippa (l)	0,063
Laippa (g)	0,365
Venttiili (l)	0,441
Venttiili (g)	1,121
Näyteliitäntä	4,167
Varoventtiili (g)	28,889
Näkölasia (l)	0,126
Näkölasia (g)	0,731
Kompressorit (g)	63,333
Pumppu (l)	4,864
tyhjä	
tyhjä	
tyhjä	
tyhjä	
tyhjä	
tyhjä	

*SOCMI WITHOUT ETHYLENE

ETEENIÄ yli 85m-%

Komponentti	Kerroin
	mg/s
Laippa (l)	0,655
Laippa (g)	0,668
Venttiili (l)	5,783
Venttiili (g)	3,251
Näyteliitäntä	4,167
Varoventtiili (g)	28,889
Näkölasia (l)	1,310
Näkölasia (g)	1,336
Kompressorit (g)	63,333
Pumppu (l)	18,144
tyhjä	
tyhjä	
tyhjä	
tyhjä	
tyhjä	
tyhjä	

*SOCMI WITH ETHYLENE

LAITEKOHTAISTEN PÄÄSTÖJEN SÄÄTÖPARAMETRIT

Komponentti	KUUMA	KYLMÄ	OSBL	BDY
	%	%	%	%
Laippa (l)	100 %	100 %	100 %	100 %
Laippa (g)	100 %	100 %	100 %	100 %
Venttiili (l)	100 %	100 %	100 %	90 %
Venttiili (g)	100 %	100 %	100 %	90 %
Näyteliitäntä	0 %	0 %	0 %	0 %
Varoventtiili (g)	100 %	100 %	100 %	100 %
Näkölasia (l)	100 %	100 %	100 %	100 %
Näkölasia (g)	100 %	100 %	100 %	100 %
Kompressorit (g)	100 %	100 %	100 %	100 %
Pumppu (l)	100 %	100 %	100 %	100 %
tyhjä				
tyhjä				
tyhjä				
tyhjä				
tyhjä				
tyhjä				

Kuva 4. Laskennassa käytettävät kertoimet sekä laitekohtaisten päästöjen säätöparametrit.

Jotta yhdistekohtaiset päästöt saadaan seuraamaan säätöparametreilla säädettyjä päästöjä riittävällä tarkkuudella, on päästölähdekohtaisesti pidettävä ainekomponentit mukana laskelmissa (kuva 5). Tarkemmin katsottuna yhdistekohtaiset päästömäärät pitäisi laskea linjakohtaisesti, mutta PI-kuvakohtainen tarkkuus on näin isossa kokonaisuudessa riittävä, sillä kokonaispäästöön se ei vaikuta ja suuntaa antava yhdistejakauma on riittävä tarkastelutarkkuus.

TOTAL	Tod. Päästö	Päästö	Kpl	Metaani	Etaani	Eteeni	Propaani	Propeeni	...
	mg/s	%		mg/s	mg/s	mg/s	mg/s	mg/s	...
Laippa (l)	0,00	0 %	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	...
Laippa (g)	49,22	19 %	151	48,39	0,00	0,83	0,00	0,00	...
Venttiili (l)	0,00	0 %	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	...
Venttiili (g)	215,06	81 %	215	211,44	0,00	3,62	0,00	0,00	...
Näyteliitäntä	0,00	0 %	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	...
Varoventtiili (g)	0,00	0 %	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	...
Näkölasia (l)	0,00	0 %	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	...
Näkölasia (g)	0,00	0 %	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	...
Kompressori (g)	0,00	0 %	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	...
Pumppu (l)	0,00	0 %	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	...
tyhjä	0,00	0 %	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	...
tyhjä	0,00	0 %	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	...
tyhjä	0,00	0 %	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	...
tyhjä	0,00	0 %	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	...
tyhjä	0,00	0 %	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	...
tyhjä	0,00	0 %	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	...
Total	264,27	100,00 %		259,83	0,00	4,44	0,00	0,00	...

Kuva 5. Prosessilaitteiden yhdistekohtaiset päästöt.

Kun laitos on jaettu moniin alueisiin, on mahdollista tarkastella laitoksen eri alueiden päästöjä sekä vaikutusta kokonaispäästöihin. Kaikki laskelmat alueittain linkittyvät yhteenvetona omaan tiedostoon.

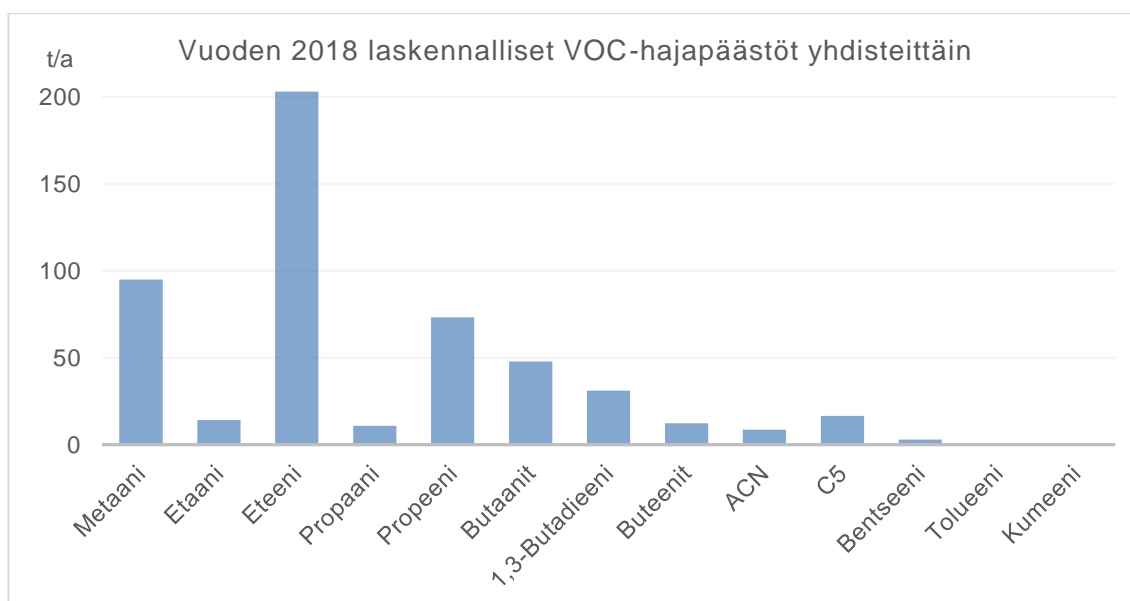
3.5 Hajapäästölaskelmien tulokset ja yhteenveto

Kun koko laitos on tarkasteltu ja teoreettiset päästölähteet laskettu, saadaan koko laitoksen laskennalliset VOC-hajapäästöt. Laskelmien tuloksena olefiinituotannon vuoden 2018 VOC-hajapäästöt olivat 517 tonnia, josta metaanin osuus on 18 %. Tulokset on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Olefiinituotantolaitoksen laskennalliset VOC-hajapäästöt yhdisteittäin.

Yhdiste	Päästö, t/a	Osuus, %
Metaani	95	18
Etaani	14	3
Eteeni	203	39
Propaani	11	2
Propeeni	73	14
Butaanit	48	9
1,3-butadieeni	31	7,6
Buteenit	12	2
ACN	9	2
C5-hiilivedyt	17	3
Bentseeni	3	1
Tolueneeni	<1	<1
Kumeeni	<1	<1
Yhteensä (VOC)	517	100

Visuaalisessa tarkastelussa (kuva 6) nähdään paremmin yhdistekohtaisten päästöjen jakautuminen. Eteenipäästö on laskelmien mukaan selkeästi isoin, mikä ei ole erikoista eteenikrakerin tapauksessa, sillä päätuotteena on eteeni.



Kuva 6. Laskennalliset VOC-hajapäästöt yhdisteittäin.

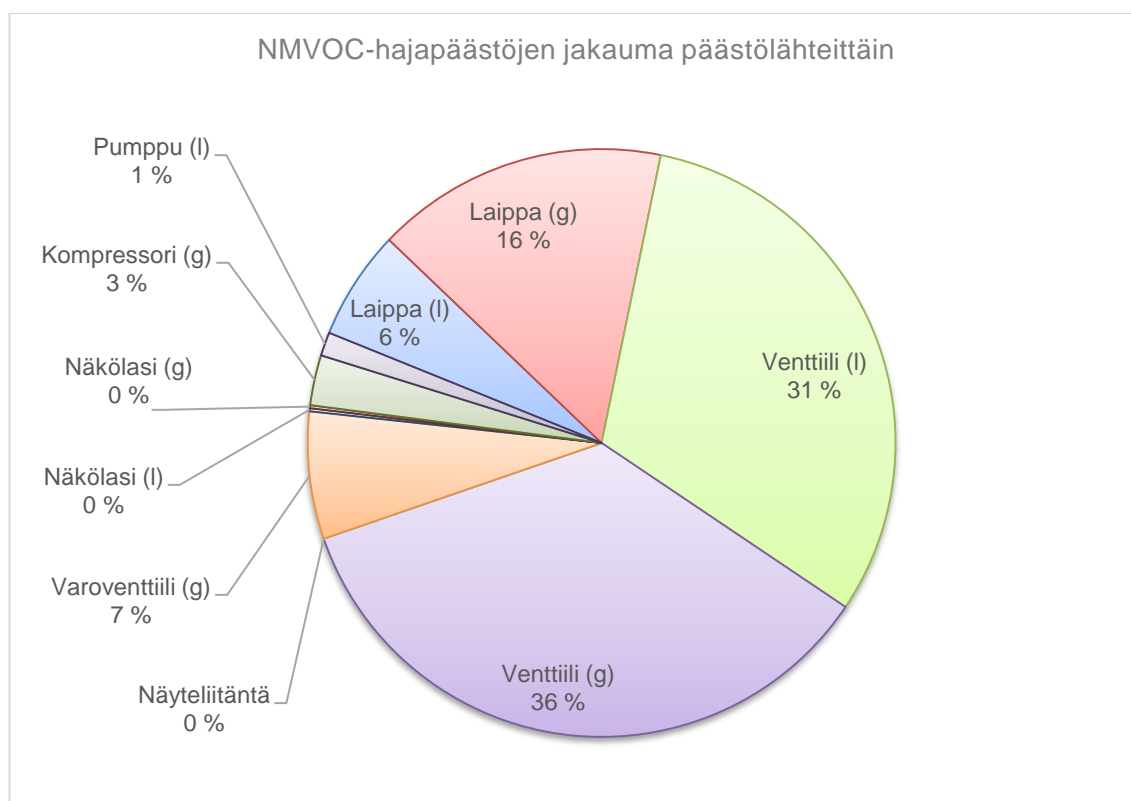
Mielenkiintoista on tarkastella, miten päästöt ovat jakautuneet päästölähteittäin (taulukko 7). Lasketut päästölähteiden lukumäärät ovat luottamuksellista tietoa, joten niitä ei olla

esitetty. Yleisesti prosesseissa huomattavan suuren osuuden laitteista muodostavat laipat ja venttiilit. Näin ollen myös voidaan lähtökohtaisesti olettaa niiden olevan yhdessä suuri osuus myös hajapäästöistä.

Taulukko 7. Olefiinituotantolaitoksen VOC-hajapäästöt päästölähteittäin.

Päästölähde	Päästö, t/a	Osuus, %
Laippa (l)	26	5
Laippa (g)	94	18
Venttiili (l)	133	26
Venttiili (g)	213	41
Varoventtiili (g)	31	6
Näkölasi (l)	1	<1
Näkölasi (g)	1	<1
Kompressori (g)	12	2
Pumppu (l)	5	1
Yhteensä (VOC)	517	100,0

Kuva 7 havainnollistaa hyvin, kuinka suuren osuuden VOC-päästöistä laipat ja venttiilit teoriassa muodostavat, jopa 90 %.



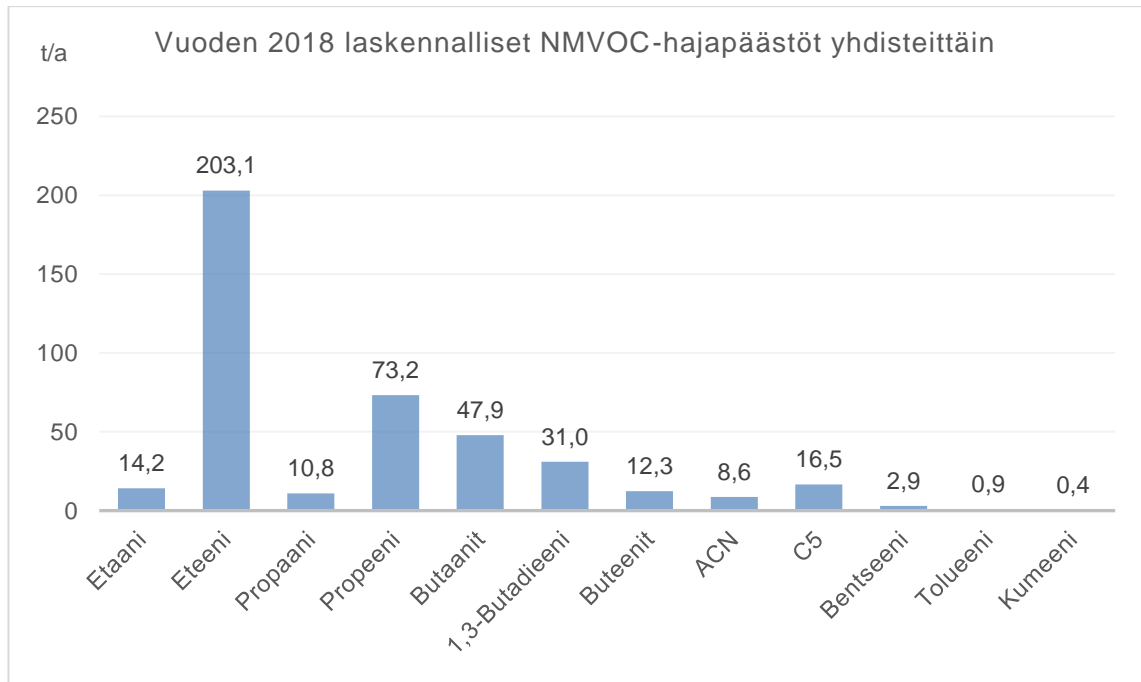
Kuva 7. Laskennallisten NM VOC-hajapäästöjen jakauma päästölähteittäin.

Viranomaisille raportoitavat NMVOC-päästöt on helppo erotella, kun päästöt on laskettu yhdisteittäin. Kun metaanin osuus vähennettiin, saatiin NMVOC-hajapäästöiksi noin 422 tonnia. NMVOC-hajapäästöt esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8. Olefiinituotantolaitoksen laskennalliset NMVOC-hajapäästöt yhdisteittäin

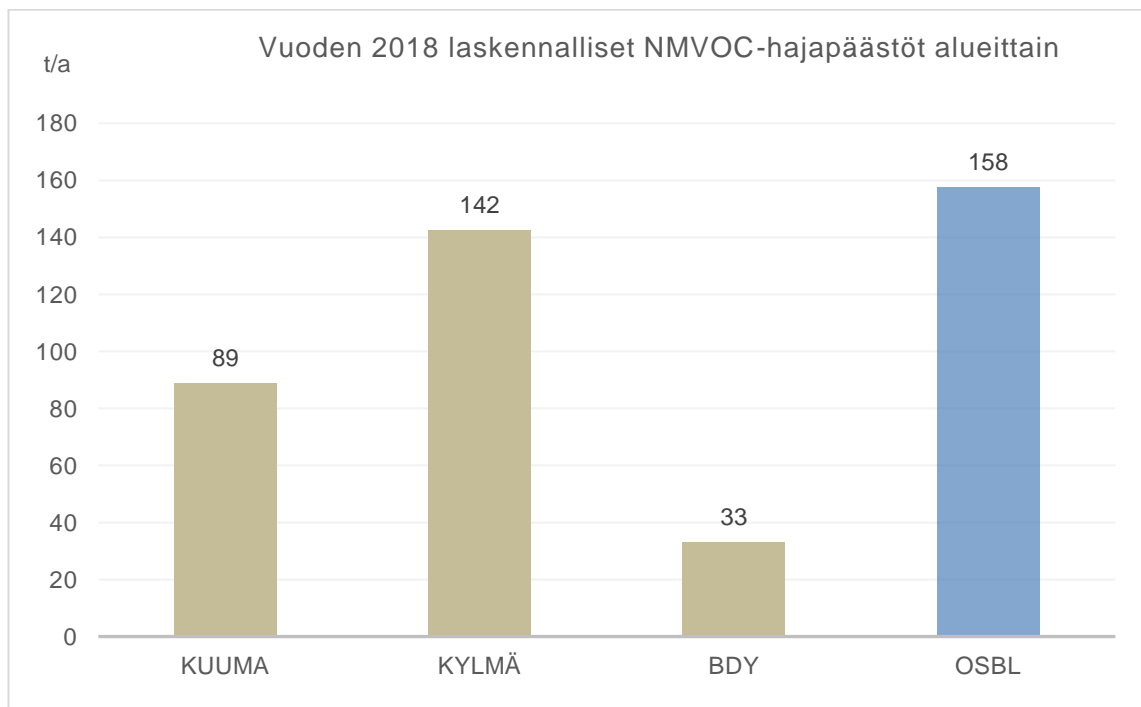
Aine	Päästö, t/a	Osuus, %
Etaani	14	3
Eteeni	203	48
Propaani	11	3
Propeeni	73	17
Butaanit	48	11
1,3-butadieeni	31	7
Buteenit	12	3
ACN	9	2
C5-hiilivedyt	17	4
Bentseeni	3	1
Tolueeni	<1	<1
Kumeeni	<1	<1
Yhteensä (NMVOC)	422	100

Laskennallisen päästöarvion oikeellisuutta on tärkeää tarkastella myös siitä näkökulmasta, kuinka paljon yhdisteitä esiintyy prosessissa ja kuinka päästöt ovat jakautuneet (kuva 8). Laskelmien mukaan suurimmat päästöt muodostuu eteenistä, propeenista, butaaneista ja 1,3-butadieenista. Tämä on loogista, sillä eteeni on päätuotteena kokonaistuotannosta selkeästi suurin osuus, joten sitä esiintyy myös prosessissa eniten. Eteenin jälkeen tuotantomäärässä mitattuna toisena on propeeni ja kolmantena 1,3-butadieeni. Butaanien laskennallinen päästö määrä on myös looginen, sillä sitä käytetään tuotannossa pääraaka-aineena.



Kuva 8. Vuoden 2018 laskennalliset NMVOC-hajapäästöt yhdisteittäin.

Alueellisia eroja on visualisoitu kuvassa 9.



Kuva 9. Vuoden 2018 laskennalliset NMVOC-hajapäästöt alueittain.

4 Pistepäästöt

Olefiiniutuotantolaitoksen pistemäisinä päästölähteinä käsiteltiin

- vapaasti hengittävät säiliöt
- soihdutus
- jätevesien keräilyjärjestelmä
- purku- ja lastaustoiminnot
- krakkausunit.

4.1 Vapaasti hengittävät säiliöt

Olefiiniutuotannossa on kolme säiliötä, jotka eivät ole yhteydessä hönkienkeräilyjärjestelmään. Butadieeniyksikössä vapaasti hengittäviä säiliöitä ovat butadieenin uuttolislaukseen liittyvät asetonitrilipitoiset säiliöt ACN-1 ($\approx 99,9$ m-% ACN, raaka-asetonitrili), ACN-2 (≈ 81 m-% ACN / 19 m-% vettä) ja ACN-3 (≈ 1 m-% ACN / 99 m-% vettä). [8.]

Säiliöiden päästöt aiheutuvat pinnan korkeuden vaihtelusta. Pinnan ollessa tietyllä tasolla asetonitrili höyrystyy säiliön tyhjään tilaan. Pinnan korkeuden vaihtelun vuoksi säiliön kaasutilaan pursutetaan jatkuvasti typpeä, ettei pinnan laskun seurauksena säiliöön synny alipainetta. Kun pinta nousee säiliön täytön seurauksena, vapautuu höyrystynyt asetonitrili-typpi-vesiseos suoraan ulkoilmaan, jolloin aiheutuu VOC-päästöjä. [16.]

EPA:n ohjeessa *AP-42 7.1 Organic Liquid Storage Tanks*, on esitetty laskentakaavat eri tyyppisten vapaasti hengittävien säiliöiden päästöjen arvioimiseksi. Kyseessä olevat säiliöt ovat kiinteäkattoisia, joten päästöarviot laskettiin artikkelin kappaleen *7.1.3.1 "Total Losses From Fixed Roof Tanks"* -ohjeistuksen mukaisesti yhtälöllä 1-1. Kokonaispäästöt laskettiin lähtemällä liikkeelle perusyhtälöstä (5). [17, s. 7.1-10.] Laskennan vaiheet on esitetty yksinkertaistettuna, mutta mainittakoon keskeisimpinä päästöihin vaikuttavina tekijöinä säiliön geometria, pintamateriaalin absorptio-ominaisuudet, läpi virtaavan aineen määrä, pinnan korkeuden vaihtelut, varastoitavan aineen kemialliset ominaisuuden sekä vallitsevat ilmasto-olosuhteet.

$$L_T = L_S + L_W , \quad (5)$$

jossa

L_T	kokonaispäästöt (lb/a)
L_S	seisovat varastointihäviöt (lb/a)
L_W	operointihäviöt (lb/a).

4.1.1 Seisovat varastointihäviöt

Seisovilla varastointihäviöillä, L_S , tarkoitetaan varastoidun materiaalin, tässä tapauksessa asetonitriilipitoisen nesteen varastointisäiliön höyrytilan uloshengityksestä vapautuvia kaasuja. Uloshengityksellä viitataan siihen, että säiliön paine purkautuu ulkoilmaan. Seisovat varastointihäviöt arvioitiin yhtälöllä (6). EPA:n ohjeessa yhtälö 1-2. [17, s. 7.1-10.]

$$L_S = 365V_VW_VK_EK_S , \quad (6)$$

jossa

L_S	seisovat varastointihäviöt (lb/a)
V_V	höyryn tilavuus (ft ³)
W_V	höyryn tiheys (lb/ft ³)
K_E	höyryn laajenemiskerroin, suureeton
K_S	purkavan höyryn kyllästyskerroin, suureeton
365	vakio, päivien lukumäärä vuodessa

Muuttujien arvot laskettiin käyttämällä ohjeen yhtälöitä 1-3, 1-4, 1-5, 1-8, 1-9, 1-11, 1-15, 1-18, 1-19, 1-20, 1-21, 1-22, 1-23, 1-26, 1-27 ja 1-28. [17, s. 7.1-10–18.]

4.1.2 Operointihäviöt

Operointihäviöillä, L_W , tarkoitetaan säiliöstä ilmaan vapautuvia kaasuja täytön tai tyhjen-nyksen seurauksena. Operointihäviöt arvioitiin yhtälöllä (7). EPA:n ohjeessa yhtälö 1-29. [17, s. 7.1-18.]

$$L_W = 0,0010M_V P_{VA} Q K_N K_P , \quad (7)$$

jossa

L_W	operointihäviöt (lb/a)
M_V	höyryn moolimassa (lb/lb-mole = g/mol)
P_{VA}	höyrynpaine nesteen pinnan päivittäisessä keskilämpötilassa (psia)
Q	säiliön vuotuinen läpikulkevan aineen määrä (bbl/a)
K_N	operointihäviöiden vaihtuvuuskerroin, suureeton.

Muuttujien arvot laskettiin käyttämällä ohjeen yhtälöitä 1-21, 1-30 ja 1-31 sekä kuvaajaa 7.1-18. [17, s. 7.1-16–19.]

4.1.3 Vapaasti hengittävien säiliöiden päästöt

Säiliö ACN-3 sisältää keskimäärin noin 99-m % vettä, joten siitä aiheutuvat päästöt ovat marginaalisia suhteessa kahteen muuhun säiliöön. Säiliöiden ACN-1, ACN-2 ja ACN-3 uloshengityksen aiheuttamat päästöarviot on esitetty taulukossa 9.

Taulukko 9. Asetonitriilipitoisten säiliöiden uloshengityksen NMVOC-päästöt.

Päästö	ACN-1	ACN-2	ACN-3	Yhteensä (NMVOC)
	kg/a	kg/a	kg/a	kg/a
$L_{S_{ACN}}$	166,0	59,0	0,3	225,0
$L_{W_{ACN}}$	2,0	6,0	0,3	8,0
$L_{T_{ACN}}$	168,0	65,0	0,6	234,0

Asetonitrilipitoisten säiliöiden vuotuinen NMVOC-päästö on arviolta 0,23 t asetonitriliä. Huomion arvoista on, ettei tyypipursotuksen vaikutusta ole huomioitu päästölaskelmassa.

4.2 Höyrykrakkausuunit

Höyrykrakkausuunien päästöt syntyvät, kun uunia lämmitetään polttamalla polttokaasua uunin säteilevän osan tulipesässä. Palamisen aiheuttamat kuumat savukaasut tuottavat tarvittavan lämmön endotermisiin höyrykrakkausreaktioihin, joita tapahtuu uunin läpi kulkevissa prosessiputkissa. Savukaasut jäähdytetään konvektio-osan lämmönvaihtimessa, josta prosessivesi ja korkeapainehöyry saa vastaavasti lämpönsä. [18.]

Säteilyosan yläosassa savukaasujen sisältämää ylimääräistä happea tarkkaillaan ja säädellään niin, että happiylimäärä on tyypillisesti noin 2 tilavuus-% O₂. Happiylimäärällä varmistetaan, että palaminen on täydellistä. Toisin sanoen varmistetaan, että kaikki polttokaasun komponentit hapettuvat vedeksi ja hiilidioksidiksi. [18.]

Polttokaasu koostuu pääosin metaanista, typestä ja vedystä sekä pienistä määristä C₂-, C₃- ja C₄-hiilivedyt. Polttokaasun keskimääräinen koostumus on esitetty taulukossa 10.

Taulukko 10. Polttokaasun keskimääräinen koostumus olefiinituotannossa.

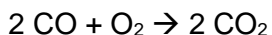
Yhdiste	Osuus (%)
Metaani (CH ₄)	88
Typpi (N ₂)	6
Vety (H ₂)	3
C ₂ -, C ₃ - ja C ₄ -hiilivedyt yht.	3

Vedyn palamistuotteena syntyy vettä. Metaani palaa monien mutkikkaiden reaktioiden ja välituotteiden eli ”radikaalien” kautta, mutta kokonaispalamisreaktio voidaan esittää kahdella tärkeimmällä reaktioyhtälöllä:

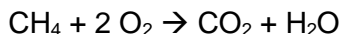
Ensiksi metaani hapettuu muodostaen hiilimonoksidia ja vettä:



Tämän jälkeen hiilimonoksidi hapettuu edelleen muodostaen hiilidioksidia:



Kokonaisreaktio:



Pienet pitoisuudet C₂-, C₃- ja C₄-hiilivetyjä palavat samankaltaisilla reaktioilla.

Happylimäärää tarkkailemalla ja säätelemällä varmistetaan siis, että kaikki metaani muuntuu vedeksi ja hiilidioksidiksi. Erittäin poikkeuksellisessa tilanteessa voi happylimäärä olla vähemmän kuin 2 tilavuus-% O₂. Tällöin voi aiheutua hiilimonoksidipäästöjä, mutta kuitenkin kaikki hiilivedyt hapettuvat. [18.]

Tämä tarkoittaa sitä, että savukaasu koostuu hiilidioksidista, vedestä, typestä ja pienestä määrästä happea sekä typen ja hapen yhdisteistä eli typen oksideista (ppm-tasolla), joita muodostuu, kun typpi reagoi hapen kanssa korkeissa lämpötiloissa. [18.]

Rambollin olefiinituotantolaitokselle vuonna 2017 tekemien savukaasumittausten tuloksien perusteella nähtiin myös, etteivät savukaasut normaalituotannon aikana sisällä VOC-yhdisteitä. Ramboll mittasi uunien savukaasun koostumukset uuneilta U-1, U-2 ja U-3. VOC-pitoisuudet normaalituotannon sekä koksinpoltton aikana olivat alle tunnistusrajan (< 1 ppm). Poikkeuksena koksinpoltton aikana uunin U-1 savukaasun metaanipitoisuus oli yli tunnistusrajan (3,1 ± 2 ppm). [7.] Tämä määrä on kuitenkin niin pieni, ettei sillä ole laitoksen kokonaismetaanipäästöihin juurikaan merkitystä, eikä viranomaisille raportoitava NMVOC-päästö sisällä metaania. Rambollin hiilivetyypäästömittaukset eivät myöskään kuulu akkreditoinnin piiriin, joten tulosten perusteella ei voida määrittää luotettavaa lukuarvoa koksinpoltossa aiheutuvalle metaanipäästölle.

4.3 Soihdutus

Soihtua käytetään petrokemian jalostamoilla tuhoamaan orgaanisia yhdisteitä eli kaasuja, joita vapautuu ylimäärin pysäytysten, käynnistysten sekä toimintahäiriöiden aikana

[10, s.6-1]. Olefiinituotannossa hiilivetylaitteistojen laitesuojausten varoventtiilit purkavat soihtujärjestelmään tai takaisin prosessiin. Laitesuojaus pitää sisällään putkilinjoja, pumppuja, kompressoreita, lämmönvaihtimia, säiliöitä ja muita prosessiin kuuluvia laitteita. Laitesuojausten yhteydessä ylipaine puretaan ja ohjataan soihtujärjestelmään poltettavaksi. Soihtuun johdetaan poltettavaksi myös ylimääräisiä yhdisteitä, joille ei tilanteesta riippuen ole muita käyttömahdollisuuksia. Lisäksi soihdussa ylläpidetään jatkuvaa pilot-liekkiä, jolla varmistetaan, että soihtuun tilanteen niin vaatiessa johdettavat yhdisteet palavat, eikä vapaudu ilmakehään. Useimmiten, kuten olefiinituotannonkin tapauksessa, pilot-liekkiä ylläpidetään krakkaustuotteena syntyvällä polttokaasulla, joka on pääasiassa metaania. [8.]

4.3.1 Soihtuuden päästömäärän arviointi

Soihdussa poltettavien hiilivetyjen palaminen on lähes täydellistä, mutta kuitenkin pieni osa kaasusta jää palamatta aiheuttaen ilmapäästöjä. EPA on määrittänyt soihdusta aiheutuvien päästöjen arviointimenetelmiä tarkkuusjärjestyksessä: [10, s. 6-2.]

1. Jatkuvatoiminen koostumusanalyysi (tai manuaalinen näyte vähintään kerran kolmessa tunnissa soihtuuden aikana) sekä jatkuva virtausmittaus soihtuun syötettävästä kaasusta. Päästömäärä lasketaan palamishyötysuhteella, joka perustuu suoriin mittauksiin tai oletusarvoon.
2. Jatkuvatoiminen virtausmittaus soihtuun syötettävästä kaasusta ja päivittäinen tai viikottainen koostumusanalyysi. Päästömäärän laskenta perustuu palamishyötysuhteen oletusarvoon.
3. Jatkuvatoiminen virtausmittaus soihtuun syötettävästä kaasusta ja lämpöarvon seuranta. Päästömäärän laskenta perustuu lämpöarvoon.
4. Laskennallinen määrittely, joka perustuu prosessin laitteiden määriin, jotka ovat yhteydessä soihtuun sekä lämpötilan ja paineen mittauksiin. Lopullinen päästömäärä lasketaan palamishyötysuhteen oletusarvolla.

5. Päästökertoimet, jotka perustuvat energiankulutukseen. Virtaus- ja lämpöarvo arvioidaan.
6. Päästökertoimet perustuen tuotantomäärään.

Olefiinituotannossa soihtuun johdettavaa kaasuvirtaa mitataan jatkuvatoimisesti sekä kaasun koostumus analysoidaan kahdesti viikossa, joten parhaana mahdollisena tekniikkana käytetään menetelmää 2.

Soihtuun ajettavan kaasun keskimääräisen koostumus määritettiin laboratorion koostumusanalyysien perusteella. Tarkasteluun otettiin koostumusanalyysien tulokset niiden analysointihistorian alusta nykyhetkeen, eli vuoden 2015 tammikuun alusta vuoden 2018 loppuun.

Tutkimusten mukaan hyvin suunniteltuun ja operoituun soihtuun johdettavista hiilivedyistä jää palamatta 0,5 % [19, s. 15]. Olefiinituotannon soihdutuksessa hiilivetyjen palamishyötysuhteen oletetaan siis olevan 99,5 %.

Koska vuotuiset soihdutusmäärät riippuvat paljon prosessin tilasta, on laskelmissa otettava tarkasteluun soihdutukset pidemmältä ajanjaksolta. Lisäksi huoltoseisokit aiheuttavat normaalia enemmän soihdutusta, joten ne ovat tärkeä myös huomioida soihdutuksen päästöjä tarkasteltaessa. Soihdutuksen päästöjä on tarkasteltu vuosikohtaisesti, sillä prosessiin on tehty muutoksia, joiden tuloksena soihdutus on vähentynyt. Pelkkä keskiarvo ei siis anna todellista kuvaa soihdutuksen tämän hetkisestä tilanteesta, ja lisäksi vuoden 2017 huoltoseisokin vaikutus keskiarvoon on huomattava.

4.3.2 Soihdutuksen päästöt

Olefiinituotannossa soihdutettujen hiilivetyjen keskinäinen jakauma sekä määrä vuosilta 2015–2018 on esitetty taulukossa 11. Erityisen huomionarvoista on esimerkiksi prosessi- ja operointiparannusten aikaansaama butaanien vähentynyt soihdutus, joka vaikuttaa huomattavasti myös kokonaissoihdutukseen.

Taulukko 11. Soihdutettujen hiilivetyjen keskimääräinen jakauma sekä vuotuinen hiilivetyjen soihdutusmäärä olefiiniutuotannossa.

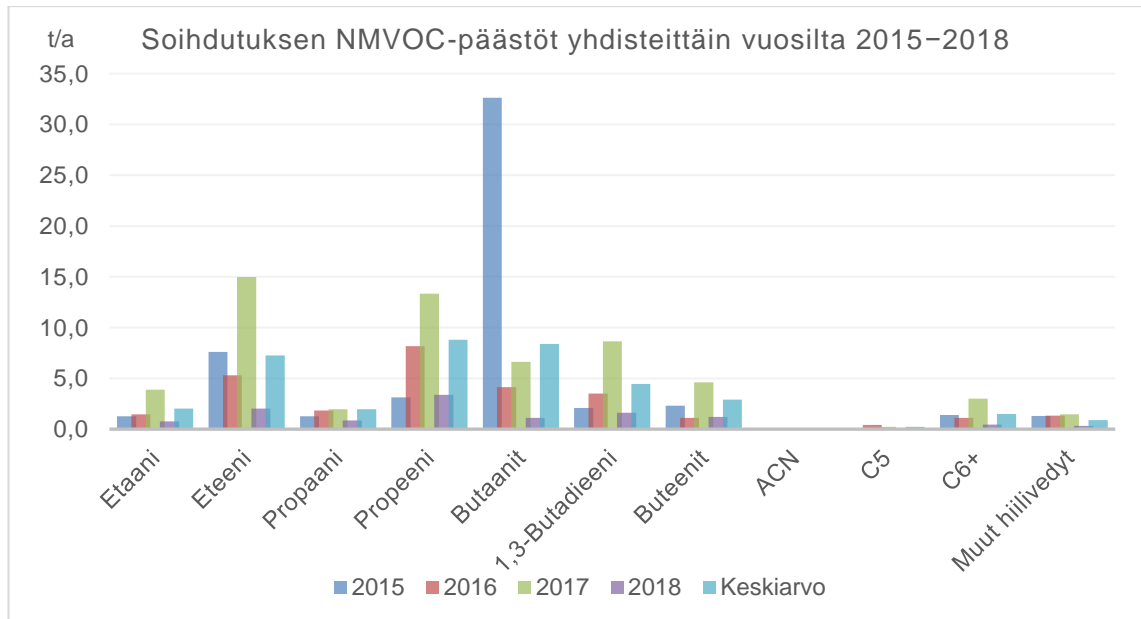
Hiilivedyt	2015	2016	2017	2018	Keskiarvo
	%	%	%	%	%
Metaani	26	41	44	32	36
Etaani	2	3	4	4	3
Eteeni	11	11	14	12	12
Propaani	2	4	2	5	3
Propeeni	4	17	13	20	15
Butaanit	46	9	6	7	14
1,3-Butadieeni	3	7	8	9	7
Buteenit	3	2	4	7	5
C5	<1	1	<1	<1	<1
C6+	2	2	3	3	3
Muut hiilivedyt	2	3	1	2	2
Summa	100	100	100	100	100
Soihdutetut hiilivedyt (t/a)	14336	9677	20836	3452	12075

Taulukossa 12 on esitetty koostumuksen, soihdutusmäärän ja oletetun palamishyötysuhteen perusteella lasketut soihdutuksen aiheuttamat VOC-päästöt. Hiilivetyjen on oletettu palavan tasaisesti suhteessa toisiinsa.

Taulukko 12. Soihdutuksen VOC-päästölaskelmat vuosilta 2015-2018.

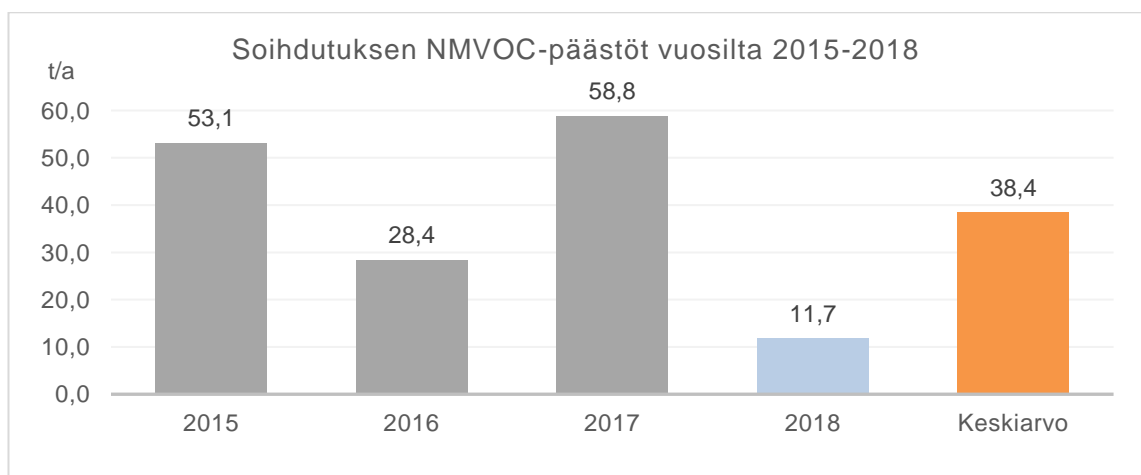
Hiilivedyt	2015	2016	2017	2018	Keskiarvo
	t/a	t/a	t/a	t/a	t/a
Metaani	19	20	45	6	22
Etaani	1	1	4	1	2
Eteeni	8	5	15	2	7
Propaani	1	2	2	1	2
Propeeni	3	8	13	3	9
Butaanit	33	4	7	1	8
1,3-Butadieeni	2	4	9	2	4
Buteenit	2	1	5	1	3
C5	<1	<1	<1	<0,1	<1
C6+	1	1	3	1	1
Muut hiilivedyt	1	1	2	<1	1
VOC	72	48	104	17	60
NMVOC	53	28	59	12	38

Kuvasta 10 nähdään, miten esimerkiksi seisokkivuosi 2017 eroaa muista vuosista suurempana soihdutusmääränä sekä se, miten butaanien soihdutus on parannusten ansiosta vähentynyt huomattavasti vuodesta 2015.



Kuva 10. Soihdutuksen vuotuiset NMVOC-päästöt yhdisteittäin.

Kokonaispäästöarvioon on keskiarvon sijaan järkevintä sisällyttää vuoden 2018 arvio, sillä se kuvaa parhaiten tämän hetkistä todellista tilaa. Kuvassa 11 on esitetty soihdutuksen laskennalliset NMVOC-päästöt vuosilta 2015–2018. Kun jätetään seisokkivuosi 2017 omaan arvoonsa ja verrataan vuosia 2015, 2016 ja 2018, nähdään päästöjen olevan laskeva trendi. Tämän ajanjakson aikana on tehty uudistuksia, joiden tuloksena normaalituotannon soihdutus on vähentynyt huomattavasti ja sen mukana myös ilmapäästöt.



Kuva 11. Soihdutuksen NMVOC-kokonaispäästölaskelmat vuosilta 2015–2018.

Vuonna 2018 hiilivetyjä johdettiin soihduun noin 3 452 tonnia, josta NMVOC-päästöjä syntyi laskennallisesti noin 12 tonnia.

4.4 Jäteveden keräilyjärjestelmä

Teollisuuden jätevesien keräys- ja käsittelytoiminnot vaihtelevat yksinkertaisista esikäsitteilytoiminnoista kokonaisvaltaisiin jätevedenpuhdistusjärjestelmiin. Yksinkertaisissa esikäsitteilytoiminnoissa prosessi- ja/tai sadevedet johdetaan keräilyjärjestelmän kautta muualle jatkokäsittelyyn, kun taas kokonaisvaltaisissa käsittelyjärjestelmissä jätevesi puhdistetaan laatuun, joka voidaan uudelleen käyttää prosessissa tai hyväksytysti johtaa vesistöön. [10, s. 7-1.]

Jätevesien keräilyjärjestelmät eroavat laitoksittain, mutta yleisesti ne pitävät sisällään viemäreitä, kaivoja, oja, nostokaivoja, patokaivoja, haaroitusrasioita ja patoja. Kun vesi kulkee kunkin komponentin kautta eteenpäin ja jos prosessi tai sen osa on suojaamaton, voi jäteveden sisältämät haihtuvat orgaaniset yhdisteet haihtua veden ja ilman rajapinnassa aiheuttaen päästöjä ilmakehään. [10, s. 7-1.]

Olefiiniutuotannon tapauksessa prosessista syntyvät jätevedet kerätään järjestelmään, jonka kautta se johdetaan ulkopuoliselle vastuualueelle jatkokäsiteltäväksi.

4.4.1 Prosessijätevesien päästöjen arviointimenetelmät

EPA on määrittänyt kolme tärkeintä menetelmäryhmää luotettavuusjärjestyksessä [10, s. 7-2]:

1. suora mittaus
2. ennustava mallinnus
3. tekninen arvio.

Suoran mittauksen arviointimenetelmää voidaan toteuttaa vain, jos järjestelmä on täysin kontrolloitu ja on yhteydessä seurantalaitteistoon. Olefiiniutuotannon tapauksessa suuri osa jätevesien keräilyjärjestelmästä on vapaasti ilmaan hengittävää eikä suoraa mit-

tausta ole riittävästi, jotta menetelmää 1 voitaisiin käyttää. Menetelmäksi valittiin ennustava mallinnus, jossa hyödynnetään laitoskohtaisia tekijöitä sekä jätevedestä otettuja laboratorioanalyysijä, joiden avulla malli laskee päästöarvion. [10, s. 7-2.]

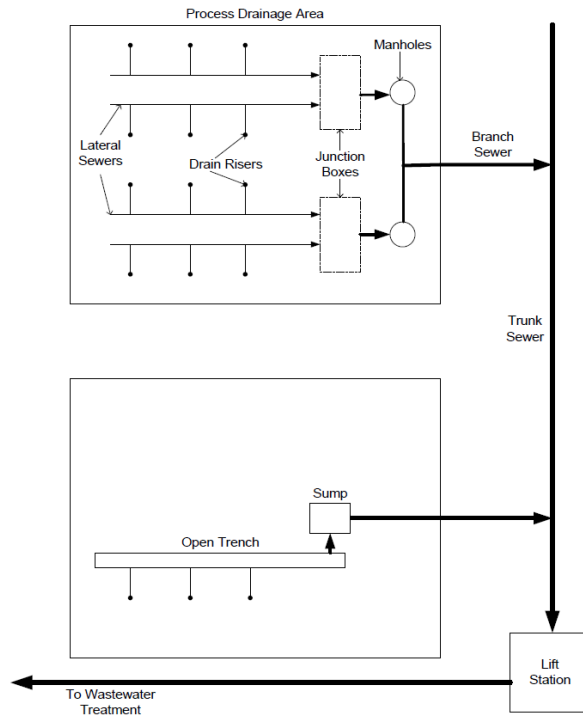
4.4.2 Ennustava mallinnus, *RWET – Refinery Wastewater Emissions Tool*

EPA:n vuonna 1995 julkaistu ohje AP-42 esittää vaihtoehtoisia matemaattisiin malleihin perustuvia ohjelmistoja ilmapäästöjen arvioimiseksi, kuten esimerkiksi *WATER9* ja *TOX-CHEM*. Asiantuntijat ovat kuitenkin olleet huolissaan ohjelmistojen luotettavuudesta sekä käyttäjäystävällisyydestä, joten EPA on vuonna 2015 julkaistun protokollan yhteydessä ohjeistanut uuden MS Excel-pohjaisen laskentaohjelmiston *RWET*:n käyttämiseen. [10, s. 7-2.]

RWET on suunniteltu auttamaan käyttäjää tunnistamaan malliin syötettävät kriittiset tekijät, tunnistamaan laitoskohtaiset muuttujat ja vakiot sekä laskemaan ilmapäästöt ja jätevesipäästöjen pitoisuudet. Kun laitoskohtaiset tiedot on syötetty, *RWET* laskee päästöt perustuen aineiden kemiallisiin, fysikaalisiin ja biologisiin ominaisuuksiin. [10, s. 7-2.]

Koska luotettavaa dataa kaikkien haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (VOC) päästöjen arvioimiseksi ei ole saatavilla, voidaan tietyille yhdisteille käyttää korvaavia arvoja. N-butaani toimii korvaavana yhdisteenä, jota voi käyttää C₂-C₄-hiilivedylle ja oktaania C₄-C₉-hiilivedylle. [10, s. 7-3.]

Prosessijätevesien keräilyjärjestelmät ovat monimutkaisia eri komponenttien verkostoja, jotka keräävät jätevesiä suurelta alueelta. Monimutkaisuuden vuoksi ilmapäästöjen tarkka arviointi on erittäin haastava tehtävä. *RWET* hyödyntää kaavamaisesti kuvassa 12 esitettyä prosessivesien keräilyjärjestelmän yleiskaaviota. Sen sijaan, että laskettaisiin kaikki viemärit ja muut komponentit koko prosessialueelta, malli on kehitetty käsittelemään jokaisen valuma-alueen omanaan, jonka jälkeen se yhdistää valuma-alueet yhdeksi kokonaisuudeksi. [10, s. 7-4.]



Kuva 12. Prosessijätevesien keräilyjärjestelmän yleiskaavio [10, s.7-4].

Taulukossa 13 on esitetty tekijät, jotka on päästöjä arvioitaessa käsiteltävä mahdollisina päästöihin vaikuttavina komponentteina [10, s. 7-5].

Taulukko 13. Valuma-alueiden päästöarvion laskentaan liittyvät kriittiset tekijät ja kemialliset ominaisuudet [10, s. 7-5].

Kriittiset tekijät	Muuttujat oletusarvoilla	Kemialliset ominaisuudet
Viemärit, kpl	Kontrolloitu / ei kontrolloitu	Henry's Law -vakio
Avoimet ojat, metriä	Kontrollin tehokkuus	
Kaivonkannet, kpl		
patokaivot, kpl		
Viemäriveden pumppausasema, kpl		
Jäteveden kokooja-allas, kpl		
Jäteveden virtaama (Q)		
Ainesosien konsentraatio (C ₀)		

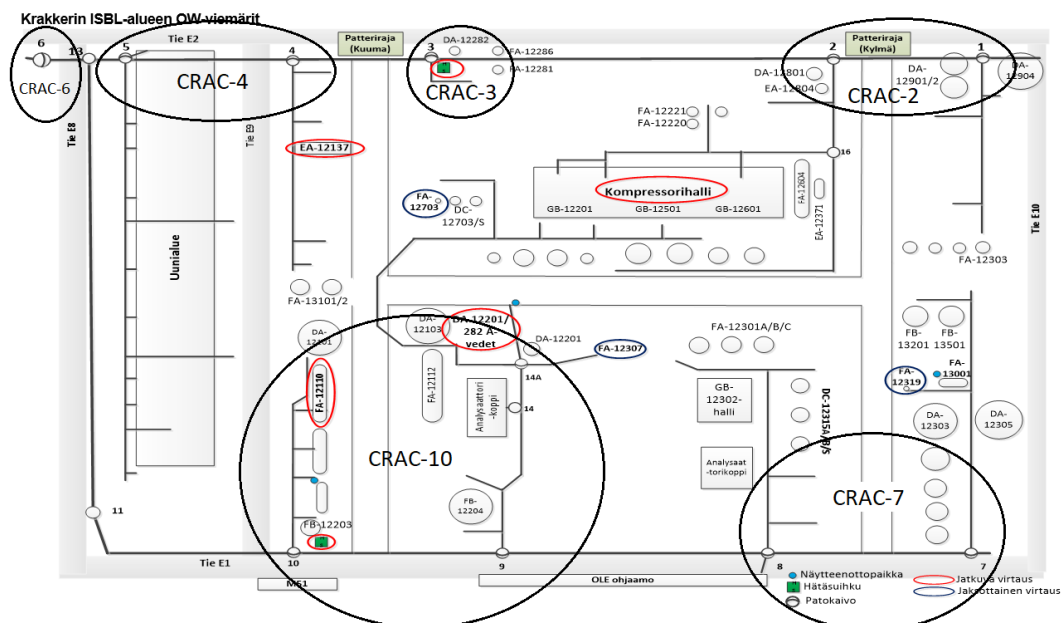
4.4.3 Jäteveden keräilyjärjestelmän päästölaskelmat

Viemäriverkostosta on tehty vuonna 2015 selvitys, jonka myötä kriittisiä päästölähteitä on kartoitettu. Kriittisissä pisteissä on suoritettu jatkuvaa jätevesianalyysiä ja prosessista OW-viemäriin aiheutuvat jatkuvat virtaukset tiedetään. Ennustavassa mallinnuksessa

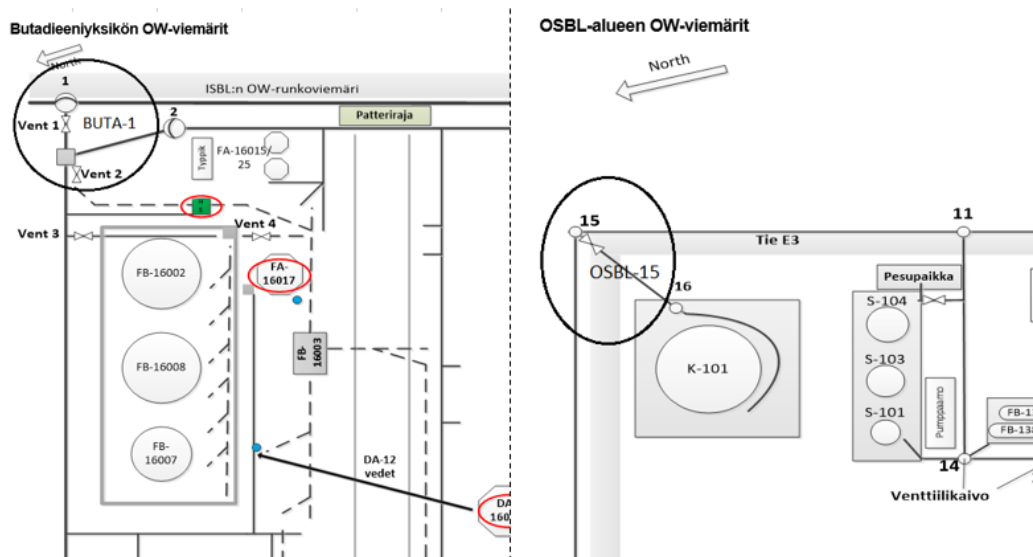
pystytään käyttämään hyväksi kemikaalipitoisuuksien arvoja, jotka ottavat huomioon jatkuvan viemärikuormituksen sekä satunnaiset lisäkuormitukset, sillä ne perustuvat pitkän aikavälin keskiarvoon. Virtausmäärissä kuitenkin on järkevää hyödyntää vain tiedossa olevia prosessista peräisin olevia jatkuvia virtoja, sillä jatkuvaa virtausmittausta ei patokaivoissa erikseen suoriteta. OW-viemärien kokonaisvirtausta mitataan jatkuvatoimisesti vain kokoamakaivossa, josta jätevesi johdetaan eteenpäin Nesteen jätevedenpuhdistamolle. [20.]

Olefiinituotannon OW-viemärijärjestelmä koostuu kolmesta runkolinjasta. ISBL-alueella on kaksi runkoviemäriä, jotka yhtyvät ISBL-alueen kokoomakaivossa. OSBL-alueella on yksi runkoviemäri, joka yhtyy ISBL-alueen kokoomakaivosta jatkuvan runkolinjan kanssa yhdeksi kokoomalinjaksi ISBL- ja OSBL-haarojen kokoomakaivossa. Tästä eteenpäin kaikki jätevesi jatkaa matkaansa ulkoisen tahon jätevedenpuhdistamolle. [20.]

Päästöarviossa runkoviemärit käsiteltiin erikseen ja jaettiin valuma-alueisiin. Jos valuma-alueen kaivon vedestä ei säännöllistä pitoisuusanalyysiä ollut saatavilla, käytettiin valuma-alueelle lähimmän samassa runkolinjassa olevan säännöllisesti analysoitavan kaivon veden pitoisuuksia. Kuvissa 13 ja 14 on esitetty kriittisten kaivojen perusteella muodostetut valuma-alueet, joiden perusteella päästöt arvioitiin.



Kuva 13. ISBL-alueen valuma-alueet [7].



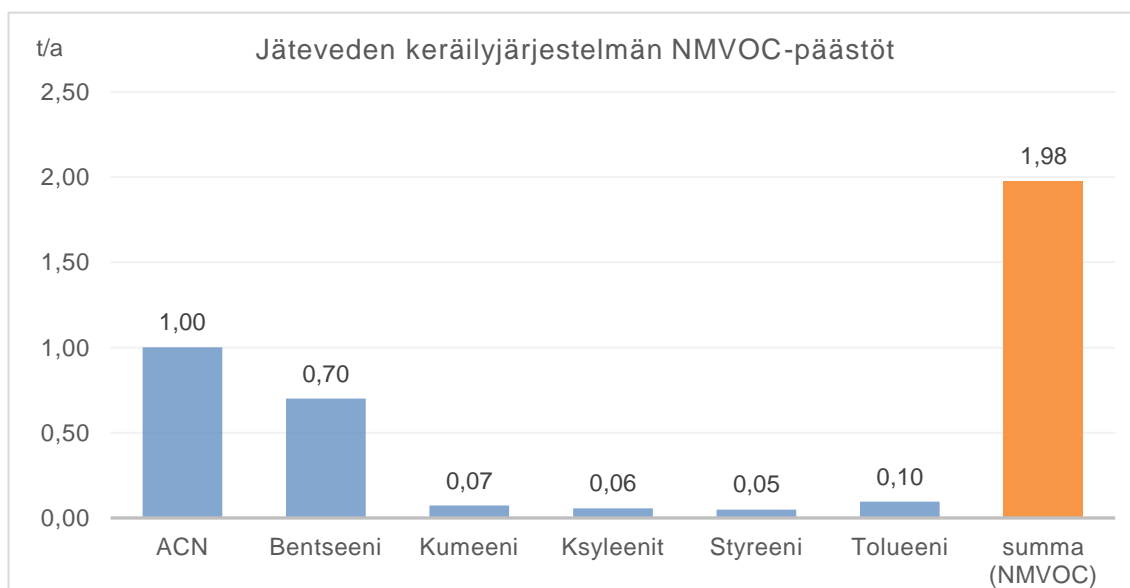
Kuva 14. Butadieeniyksikön ja OSBL-alueen valuma-alueet [7].

Olefiinituotannon jätevesien keräilyjärjestelmässä potentiaalisia päästölähteitä ovat vapaasti hengittävät patokaivot sekä tiivistämättömät kaivonkannet [20]. Maastolaattaviemäreissä ja suppiloviemäreissä on nestepinta, jolloin höyry ei pääse kulkeutumaan takaperin. Viemäreiden suuaukoilla vesi pidetään samalla tasolla kuin patokaivossa, jolloin viemäriin ja runkolinjan välille syntyy ns. vesilukko. Viemäreiden suuaukot voidaan täten olettaa päästöttömiksi. Päästöt tapahtuvat näin ollen patokaivojen hönkäputkista ja mahdollisesti kaivonkansien läpi. [8.] RWET:n laskelmissa päästölähteenä patokaivoille ja kaivonkansille käytettiin tekijää uncontrolled manhole, eli suojaamaton kaivonkansi.

Taulukossa 14 ja kuvassa 15 on esitetty RWET:n ennustavalla mallilla lasketut OW-viemäreiden vuotuiset ilmapäästöarviot perustuen jatkuviin virtauksiin, päästölähteiden lukumääriin, jäteveden kemikaalipitoisuusanalyysiin sekä aineiden kemiallisiin ja fyysikaalisiin ominaisuuksiin. Laskelmissa on oletettu jäteveden tiheyden olevan 1000 kg/m^3 sekä RWET olettaa ilmanpaineen olevan $101,32 \text{ kPa}$ ja ilman keskilämpötilan olevan $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Todellisuudessa Kilpilahden alueella keskilämpötila on noin $5,6 \text{ }^\circ\text{C}$ [21], joten mallin lämpötilaoletus vaikuttaa päästöihin niitä nostavasti. Myöskään jäteveden lämpötilan vaihteluita ei ole huomioitu mallissa. Todellisuudessa jäteveden lämpötilalla on suuri vaikutus aineiden höyrystymiseen.

Taulukko 14. Jätevesien keräilyjärjestelmän vuoden 2018 NMVOC-päästöt.

Keskimääräinen kokonaisvirtaus		38	m ³ /h
Yhdiste	Päästöt		
	t/a	%	
ACN	1,00	51	
Bentseeni	0,70	35	
Kumeeni	0,07	4	
Ksyleenit	0,06	3	
Styreeni	0,05	3	
Tolueeni	0,10	5	
summa (NMVOC)	1,98		100 %



Kuva 15. Jäteveden keräilyjärjestelmän vuotuiset NMVOC-päästöt yhdisteittäin.

Jäteveden keräilyjärjestelmän vuoden 2018 arvioidun keskimääräisen kokonaisvirtauksen (38 m³/h) ja keskimääräisten kaivonäytteistä analysoitujen jätevesien kemikaalipitoisuuksien perusteella ilmaan haihtui noin 2 tonnia NMVOC-yhdisteitä.

4.5 Purku- ja lastaustoiminnot

Borealoksen Petrokemian laitosten ympäristöluvan alaiset olefiini- ja aromaattituotannon purku- ja lastaustoiminnot siirtyvät tulevaisuudessa operatiivisesti olefiinituotannon alaisuuteen, joten taustatyö niiden päästöjen arvioimiseen tehtiin tämän selvityksen yhteydessä. Petrokemian ympäristöluvan alaisia purku- ja lastaustoimintoja ovat n-butaanin

junapurku ja 1,3-butadieenin junalastaus. Tulevaisuudessa olefiiniotuotannon alaisuuteen siirtyy fenolin, asetonin ja raaka-asetofenonin autolastaukset sekä uutena toimintona kumeenin junapurku. [5.] Näiden toimintojen aiheuttamat mahdolliset päästöt kuvataan, muttei sisällytetä päästöarvioon.

4.5.1 N-butaanin junapurku ja 1,3-butadieenin junalastaus

N-butaanin junapurusta aiheutuvat hajapäästöt on suurelta osin sisällytetty hajapäästölaskelmiin, sillä purkutoimintoon liittyvät linjat ja niihin liittyvät laitteet ovat koko ajan paineessa, huolimatta siitä onko purkutoiminto käynnissä. Purkujärjestelmän hönkäkaasut ovat yhteydessä keräilyjärjestelmään, ja niistä aiheutuvat päästöt on huomioitu jo soihdutus päästölaskelmissa. [8.] Voidaan siis katsoa purkutoiminnan seurauksena aiheutuvien päästöjen aiheutuvan vain purkuvarresta ja sen käsittämistä oheislaitteista. Purkutapahtuman aiheuttamat päästöt voidaan arvioida käyttämällä luvussa 4.2.2 Muita päästökertoimia, mainittua purkuvarrelle määritettyä päästökerrointa.

1,3-butadieenin lastauksen aiheuttamat päästöt voidaan arvioida myös käyttämällä purkuvarrelle määritettyä päästökerrointa, sillä prosessi on n-butaanin purun kaltainen, mutta aine kulkee päinvastaiseen suuntaan.

N-butaanin ja 1,3-butadieenin purkuvarsien liitännät eroavat toisistaan, mutta molemmat menevät pikaliitäntä-kategoriaan. N-butaanin purussa sekä 1,3-butadieenin lastauksessa käytettiin päästökerrointa 0,693 mg/s/purkuvarsi, joka on tarkoitettu pikaliitännällä varustetulle paineistetulle purku-/lastausvarrelle [12, s. A-34]. Molemmissa tapauksissa operointi tapahtuu usealta lastaus-/purkupaikalta, mutta laskelmien yksinkertaistamiseksi päästöt arvioitiin kuvitellen tilanne, että vain yksi purku-/lastausvarsi operoi koko vuoden tuonti-/vientimäärän. [8.] Lopputulos on joka tapauksessa sama. Operointiaika laskettiin jakamalla vuotuinen tuonti-/vientimäärä operointikapasiteetilla sekä päästökerroin muutettiin yksikköön kg/h. Muuttujat sekä päästöarvio on esitetty taulukossa 14. Päästöarvio laskettiin yhtälöllä (8). Tuonti- ja vientimäärät ovat luottamuksellista tietoa, joten laskelmien yksityiskohtia ei ole kerrottu.

$$\text{Päästöarvio} \left(\frac{\text{kg}}{\text{a}} \right) = \text{Päästökerroin} \left(\frac{\text{kg}}{\text{a}} \right) \cdot \text{Operointiaika} \left(\frac{\text{h}}{\text{a}} \right) \quad (8)$$

Taulukko 15. N-butaanin junapurun ja 1,3-butadieenin junalastauksen NMVOC-päästöt.

	1,3-butadieenin lastaus	n-butaanin purku
NMVOC-päästö (kg/a)	2,3	59,2

4.5.2 Kumeenin junapurku

Kumeenin junapurun aiheuttamat hajapäästöt sisältyvät hajapäästölaskelmiin samalla periaatteella kuin n-butaanin ja 1,3-butadieenin. Kumeenin purku on turvallisuussyistä avoin järjestelmä, mutta vaunun purkutoiminnan aikana virtaus on kaasun osalta vauvuun sisäänpäin. Päästöjä voi kuitenkin aiheutua junavaunujen yläkautta tapahtuvan purun osalta luukun avaamisen yhteydessä. Kumeenin höyrynpaine on vallitsevissa olosuhteissa hyvin pieni, joten toiminnan aiheuttamat NMVOC-päästöt ovat hyvin vähäiset. Tämä purkutoiminto ei ole vielä käytössä, mutta toiminnan aloittamisen yhteydessä on tarkoitus suorittaa työhygieniset mittaukset, jolloin arvioidaan mahdollisesti myös NMVOC-päästöt. [7; 22.]

4.5.3 Fenolin, asetonin ja raaka-asetofenonin autolastaus

Fenolin ja asetonin autolastauksessa täytön aikana säiliöön lastattava neste syrjäyttää kaasut säiliöstä hönkäejektorille. Ejektorissa kiertää vesi, johon absorboidaan hönkien mukana tulevat hiilivedyt. Hiilivetypitoinen ilma/vesiseos kiertää vesisäiliöön, josta autonlastauksen syrjäyttämä ilmamäärä menee pesutornin kautta ulkoilmaan. Vesisäiliöstä kierrätetään nestettä pesutornille, jonka suunnitteluperiaatteena on poistaa viimeisetkin hiilivedyt ulos puhallettavasta ilmasta. Hönkäejektorin suunnitteluarvoista on luettavissa hönkäejektorin pesutehokkuus, kun lastataan maksiminopeudella. [23.] Raaka-asetofenonin höyryjektori toimii samalla puhdistusperiaatteella, mutta on panostoiminen. Concawe Air Quality Management Groupin raportin "Air pollutant emission estimation methods for E-PRTR reporting by refineries, 4/17, 2017" [19, s. 42] ohjeistus sopii hyvin menetelmäksi arvioida Borealis Polymers Oy:n petrokemian autolastauksissa syntyviä NMVOC-päästöjä. Nämä lastaustoiminnot eivät ole vielä olefiinituotannon alaisuudessa, joten niiden ilmapäästöjä ei sisällytetty tähän selvitykseen.

4.5.4 Purku- ja lastaustoimintojen yhteenveto

Purku- ja lastaustoimintojen NMVOC-päästöjen on arvioitu olevan vuonna 2018 yhteensä noin 61 kiloa. Suhteessa olefiinituotannon kokonaispäästöihin purku- ja lastaustoimintojen aiheuttamat päästöt ovat marginaalisia. N-butaanin junapurusta aiheutuneet 1,3-butadieenin lastaukseen verrattuna suuremmat päästöt selittyvät sillä, että sen ope-roitu määrä on huomattavasti suurempi.

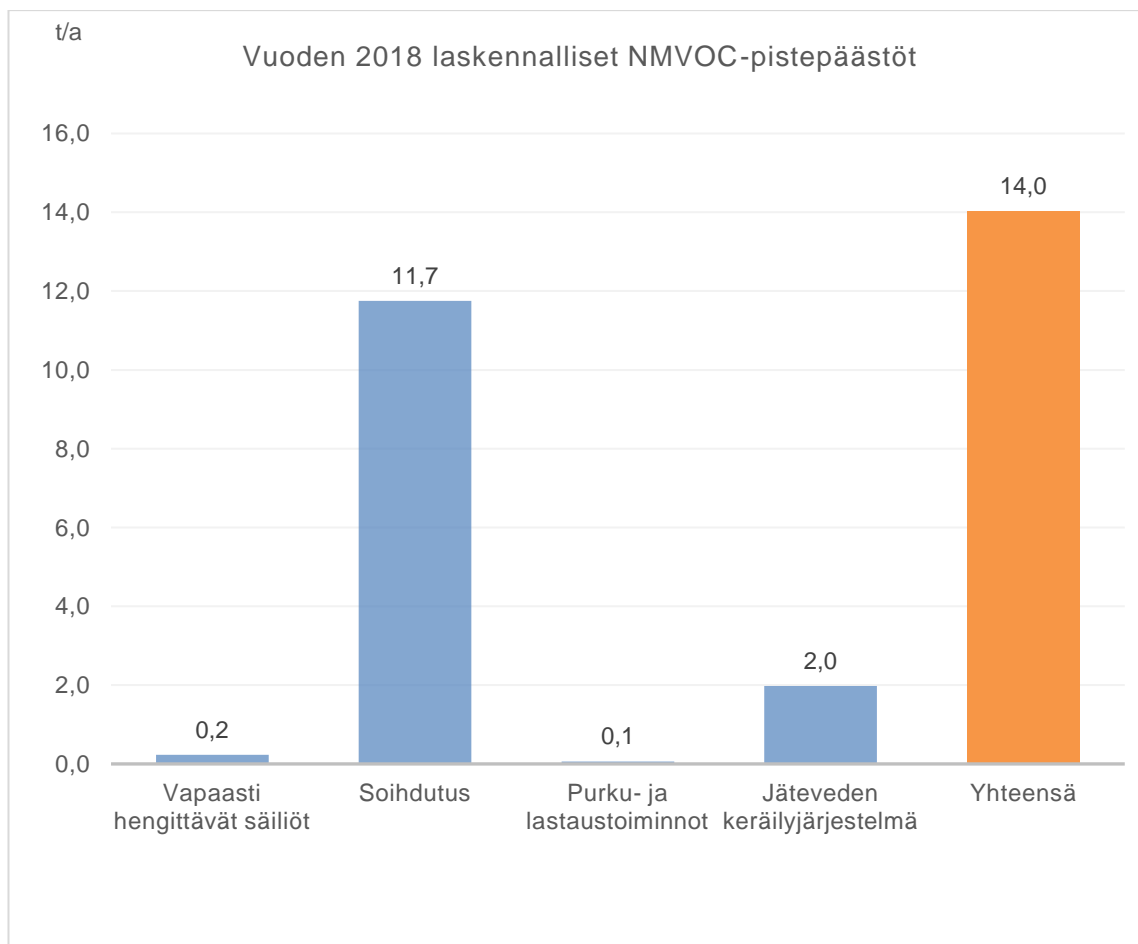
4.6 Pistepäästölaskelmien yhteenveto

NMVOC-pistepäästöjen laskennallinen tulos on noin 14 tonnia NMVOC-päästöjä. Tulokset ovat koottuna taulukossa 16.

Taulukko 16. NMVOC-pistepäästölaskelmien tulokset.

	Vapaasti hengittävät säiliöt	Soihdutus	Purku- ja lastaus-toiminnot	Jätevesien keräily-järjestelmä	Summa
	t/a	t/a	t/a	t/a	t/a
Etaani		0,8			0,8
Eteeni		2,0			2,0
Propaani		0,8			0,8
Propeeni		3,4			3,4
Butaanit		1,1	<0,1		1,2
1,3-Butadieeni		1,6	<0,01		1,6
Buteenit		1,2			1,2
ACN	0,2			1,0	1,2
C5		<0,1			<0,1
C6+*		0,4		0,1	0,5
Bentseeni				0,7	0,7
Tolueeni				0,1	0,1
Kumeeni				<0,1	<0,1
Muut hiilivedyt		0,3			0,3
NMVOC	0,2	11,7	<0,1	2,0	14,0

Soihdutus osoittautui odotetusti suurimmaksi pistepäästölähteeksi muodostaen 84 % laskennallisista pistepäästöistä. Jäteveden keräilyjärjestelmän päästölaskelman tulokseen täytyy suhtautua kriittisesti, sillä mainittuja epävarmuustekijöitä on runsaasti ja laskelmissa käytettiin karkeita oletuksia. Kuvassa 16 on visualisoitu pistepäästöjen jakautuminen eri toiminnoista.

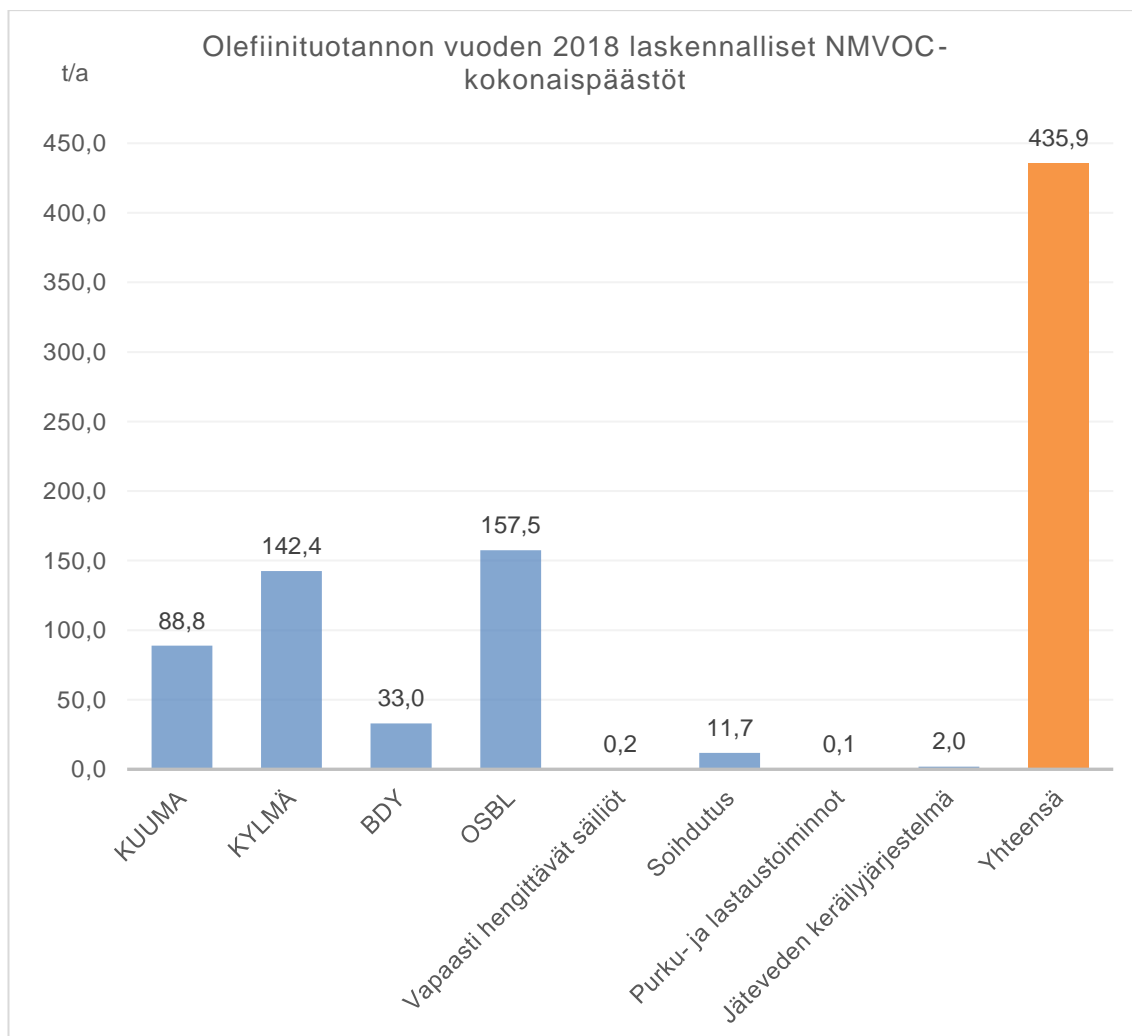


Kuva 16. NMVOC-pistepäästölaskelmien tulokset.

5 Kokonaispäästöt

5.1 Päästölaskelmien tulokset

Borealis Polymers Oy:n olefiinituotannosta aiheutui ilmaan laskennallisesti kokonaisuudessaan noin 436 tonnia NMVOC-päästöjä vuonna 2018. Tulokset on esitetty laskennassa käytettyjen aluejakojen mukaisesti kuvassa 17.



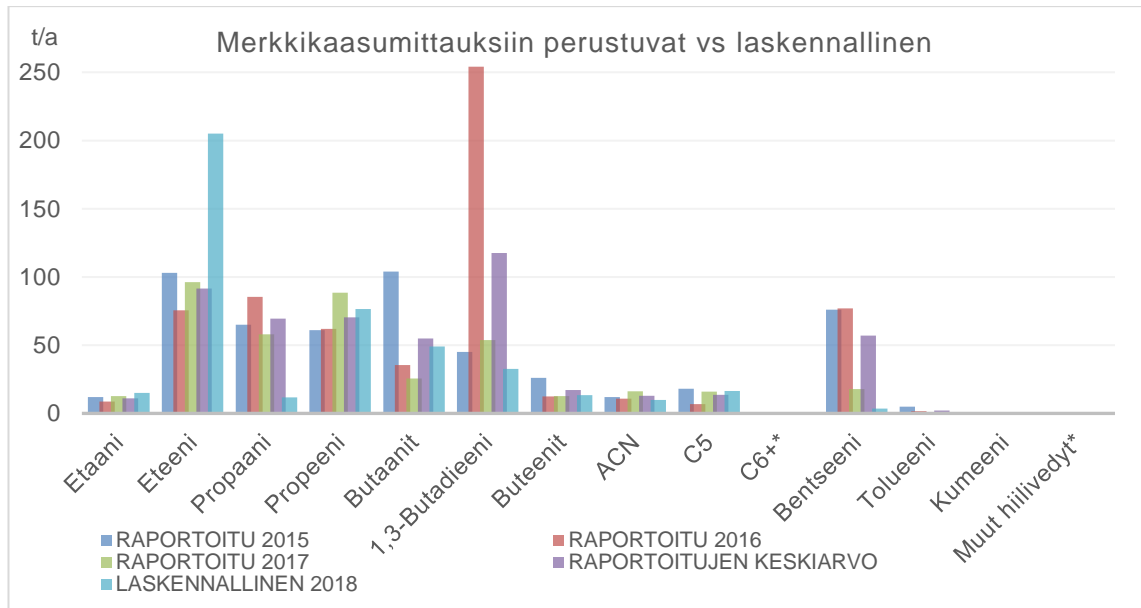
Kuva 17. Olefiinituotannon laskennalliset NMVOC-kokonaispäästöt vuonna 2018.

Laskennan tulokset on esitetty myös yhdisteittäin taulukossa 17. Taulukossa on esitetty vertailun vuoksi myös vuosien 2015–2017 aikana tehtyjen SF₆-merkkikaasumittausten perusteella raportoidut NMVOC-päästöt.

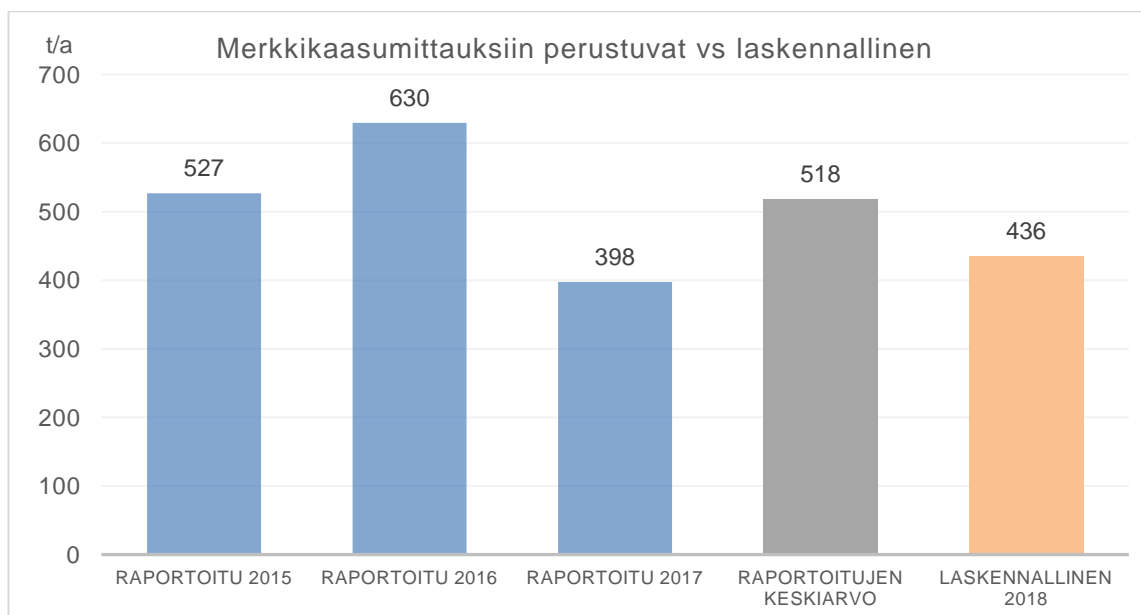
Taulukko 17. Olefiinituotannon raportoidut NMVOC-päästöt vuosilta 2015–2017 sekä laskennalliset NMVOC-päästöt yhdisteittäin vuodelta 2018.

AINE	Raportoidut (SF ₆ -merkkikaasumittaukset)				Laskennallinen
	2015	2016	2017	Keskiarvo	2018
	t/a	t/a	t/a	t/a	t/a
Etaani	12	9	13	11	15
Eteeni	103	76	96	92	205
Propaani	65	85	58	69	12
Propeeni	61	62	88	70	77
Butaanit	104	35	26	55	49
1,3-Butadieeni	45	254	54	118	33
Buteenit	26	13	13	17	13
ACN	12	11	16	13	10
C5	18	7	16	14	17
C6+					1
Bentseeni	76	77	18	57	4
Tolueeni	5	2	0	2	1
Kumeeni					<1
Muut hiilivedyt					<1
NMVOC	527	630	398	518	436

Yhdistekohtaisia päästöjä tarkasteltaessa (kuva 18) voidaan huomata, että selkeää eroavaisuutta on eteenin päästömäärässä, kun laskennallisesti se on merkkikaasumittausta huomattavasti suurempi. Suurta poikkeavuutta nähdään olevan myös vuonna 2016 raportoidussa 1,3-butadieenin päästömäärässä, mutta vuosien 2015 ja 2017 raportoitu määrä sen sijaan on samaa suuruusluokkaa vuoden 2018 laskennallisen 1,3-butadieenin päästömäärän kanssa. Yleisesti kun vertaillaan merkkikaasumittauksiin perustuvia raportoituja NMVOC- kokonaispäästömääriä (kuva 19), voidaan todeta niiden olevan samaa suuruusluokkaa. Täytyy huomioida, että merkkikaasumittausten kokonaispävarmuuden on arvioitu olevan $\pm 30\%$. [7.]



Kuva 18. Merkkikaasumittaukset vs. laskennallinen, yhdistettään.



Kuva 19. Merkkikaasumittaukset vs. laskennallinen, NMVOC-kokonaispäästöt.

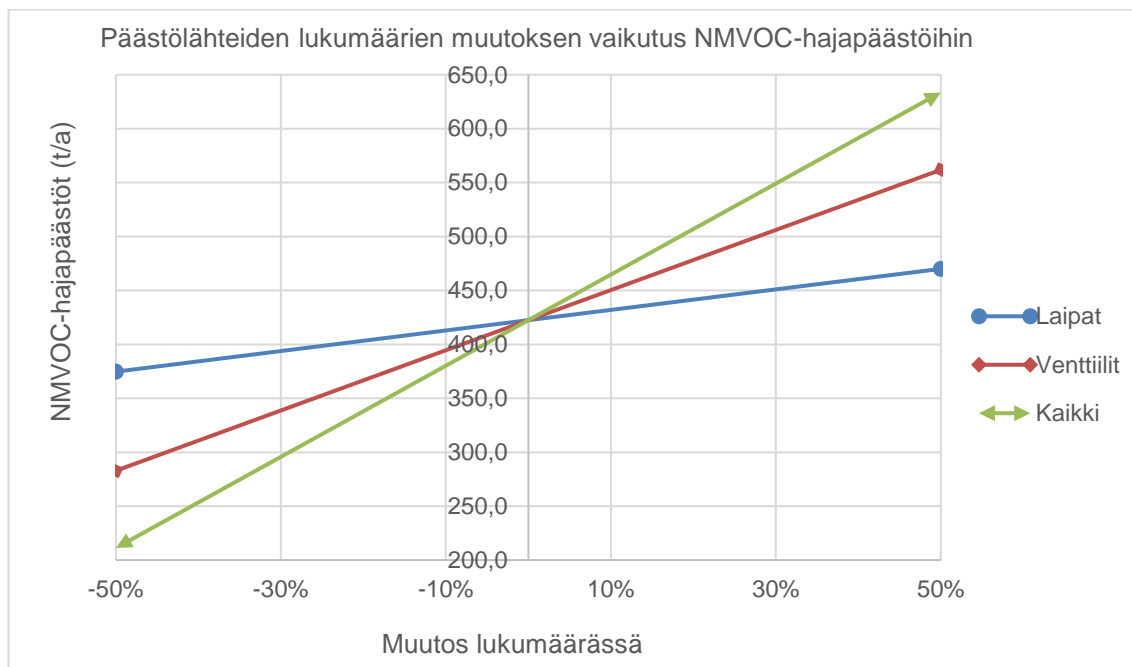
5.2 Tulosten edustavuus

Euroopan eteenikrakerien raportoidut VOC-päästöt vaihtelevat laitosten koosta riippuen välillä 30–1925 t/a [3]. Koska päästölaskelmat sisältävät huomattavan määrän

muuttujia sekä oletuksia, on tulokselle todella monimutkaista määrittää järkevää kvantitatiivista epävarmuutta. Tämän vuoksi on hyödyllistä verrata tämän selvityksen laskelmien tuloksia muiden vastaavien laitosten viranomaisille raportoituihin lukuihin sekä Euroopan ympäristöviranomaisen (EEA) ohjeellisiin päästömääriin. Tärkeää on myös arvioida inhimillisen virheen vaikutusta, sillä mekaanisen työn määrä on ollut suuri.

5.2.1 Päästölähteiden lukumäärien virheen vaikutus kokonaispäästöihin

Lähes kaikki olefiinituotannon päästöt koostuvat hajapäästöistä (noin 97 %). Koska hajapäästölaskelmissa venttiilit ja laipat ovat selkeästi suurimmat yksittäiset tekijät, on niiden virheen vaikutusta hyvä tarkastella, varsinkin kun osa laskettujen laippojen lukumäärästä perustuu oletukseen. PI-kuvista tarkasteltiin isometrikuvatasolla noin 54 %. Tärkeää on myös ymmärtää, että ihmissilmän tekemän mekaanisen työn määrä on ollut suuri, minkä vuoksi on sen aiheuttaman virheen mahdollisuus huomioitava. Kuvassa 20 on esitetty laippojen, venttiilien sekä kaikkien päästölähteiden lukumäärien muutoksen vaikutus kokonaispäästöihin. Jos kunkin päästölähteen lukumäärä kasvaa, on kokonaispäästö luonnollisesti suurempi. Jos taas lukumäärä vähenee, on kokonaispäästö pienempi.



Kuva 20. Päästölähteiden lukumäärien muutoksen vaikutus NMVOC-hajapäästöihin.

Laippojen lukumäärän voidaan olettaa aiheuttavan laskettuja lukumääriä ajatellen suurinta epävarmuutta. Jos kuvitellaan laippojen lukumäärän mahdollisen virheen olevan $\pm 10\%$, on tällöin vuoden 2018 NMVOC-hajapäästöjen kokonaismäärä välillä 413–431 tonnia.

5.2.2 Tulosten vertailu muihin olefiinituotantolaitoksiin

Eräs ruotsalainen eteenikrakeri vuotuiselta tuotantokapasiteetiltaan noin 400 kt/vuosi (kilotonnia/vuosi) raportoi vuoden 1998 prosessisyöttöjen olleen 1168 kt/vuosi, käyttäen syöttöaineina teollisuusbenssiiniä, propaania ja butaania. Kokonaistuotannoksi oli ilmoitettu 1165 kt/vuosi, josta 406 kt oli eteeniä, 212 kt propeenina, 31 kt MTBE:tä ja loput raskaampia jakeita. Laitoksen VOC-päästöiksi oli raportoitu 573 t/a ja ne oli mitattu SF6-merkkikaasumittauksilla. VOC-päästöt olivat täten 0,49 kg/t syöttöainetta. Ylös- ja alasajojen aiheuttamia päästöjä ei mitattu, sillä niiden katsottiin olevan pienet suhteessa koko tuotantajakson päästöihin. Laitoksen normaalituotantajakso on 5 vuotta, jonka välein laitos alas-/ylösajetaan huoltoseisokin vuoksi. [24, s. 174–175.]

Olefiinituotannon prosessisyötöt sekä kokonaistuotanto on kooltaan hyvin samankaltainen, mutta MTBE:n sijasta tuotetaan 1,3-butadieeniä. Olefiinituotannon vuoden 2018 laskennallisen VOC-päästöarvion ollessa 536 t/a ja prosessisyöttöjen ollessa noin 1080 kt/a on vastaavasti olefiinituotannon VOC-päästöt 0,50 kg/t syöttöainetta, joka on todella lähellä ruotsalaisen eteenikrakerin vastaavaa päästöarviota (0,49 kg/t syöttöainetta). Olefiinituotannon tapauksessa normaali tuotantajakso on myös 5 vuotta, eikä samoin periaattein ole huomioitu ylös- ja alasajoja, vaan päästöt on arvioitu perustuen normaaliin tuotantoon.

Euroopan ympäristöviranomaiset ovat keränneet useiden vuosien ajan tuotanto- ja päästöraportteja Euroopan alueella toimivilta eteenikrakkereilta. Raporttien perusteella NMVOC-päästöt ovat olleet välillä 0,03–6 t/kt tuotettu eteeni. EEA on määrittänyt ohjeelliseksi päästökertoimeksi 0,6 t NMVOC-päästöjä/kt tuotettu eteeni. Nämä päästöt ottavat huomioon vain suoraan eteenin tuotantoon liittyvät päästöt. Eteenin tuotantoon liittyvien muiden olefiinien, kuten propeenin, tuotanto sisältyy tähän päästöarvioon, sillä sitä tuotetaan yleisesti samassa prosessissa ja se on tuotantoketjussa ennen eteeniä. [25.]

EEA:n vuotuisen tuotantomäärään perustuvalla päästökertoimella laskettuna, olefiinilaitoksen eteenituotannon ollessa noin 405 kt/a, NMVOC-päästöjä syntyisi 245 t/vuosi. Tämän selvityksen laskennalliset eteenin (ja propeenin) tuotantoon liittyvät NMVOC-päästöt ovat karkeasti jaoteltuna noin 265 tonnia vuonna 2018, joten ollaan samassa suuruusluokassa.

Jo mainitun ruotsalaisen eteenikrakerin tuotantokapasiteetti on nykyisin suurempi, noin 610 kt eteeniä/vuosi, mutta vastaavasti propeenin tuotanto on lähes puolittunut sen ollessa nykyisin noin 130 kt propeenia/vuosi [26]. Näillä kapasiteeteilla vuosien 2007–2016 EEA:lle raportoitujen NMVOC-päästöjen keskiarvo on noin 553 t/a [27]. Lukujen perusteella NMVOC-päästöjä on syntynyt noin 0,75 t/kt tuotettua eteeniä ja propeenia. Kun olefiinituotannon NMVOC-kokonaispäästölaskelmien tulos on 436 t/a ja eteenin ja propeenin yhteenlaskettu tuotanto on noin 642 kt/a, on vastaava luku olefiinituotannon NMVOC-päästöille 0,68 t/kt tuotettua eteeniä ja propeenia.

Lukuja vertailtaessa huomataan tulosten olevan samaa suuruusluokkaa ruotsalaisen laitoksen sekä muiden Euroopan alueella toimivien eteenikrakerien keskimääräisten raportoitujen päästömäärien kanssa. Lisäksi ollaan samassa suuruusluokassa myös omien merkkikaasumittauksiin perustuvien raportoitujen NMVOC-päästöjen kanssa. Voidaan siis sanoa tämän NMVOC-päästölaskelman tuloksen olevan vertailukelpoinen.

5.2.3 Tulosten vertailu aiempiin laskelmiin

Vuoden 2011 laskelmissa NMVOC-hajapäästöjen määrä oli noin 120 tonnia vähemmän, mikä voi selittyä sillä, ettei vuoden 2011 hajapäästölaskelmissa huomioitu krakkausuunien aluetta lainkaan. Lisäksi kertoimet ovat päivittyneet tarkemmiksi ja ovat uusissa laskelmissa lähtökohtaisesti suurempia. Esimerkiksi virroissa, joissa eteenipitoisuus on yli 85 m-%, käytetään uusissa laskelmissa suurempaa päästökerrointa. Muun muassa tämä näkyy laskennan tuloksissa suurempana päästömääränä. Vuoden 2011 laskelmissa pistepäästöjen arvioimisen tukena ei juurikaan ole käytetty tieteellistä materiaalia. Krakkausuunien VOC-päästö oli arvioitu aiemmissa laskelmissa olevan jopa 9,6 tonnia vuodessa, mutta tämän selvityksen osiossa 4.2 Höyrykrakkausunit on perusteltu oletus, ettei uneista synny happylimäärän vuoksi teoriassa lainkaan VOC-päästöjä. [7.]

5.2.4 Lähdemateriaalin luotettavuus

Hajapäästölaskelmien lähdemateriaalina käytetyt julkaisut ovat Yhdysvaltojen viranomaisten viimeisimmät versioinnit aihepiiristä. Koska muut tahot eivät ole julkaisseet yhtä laajaa ja kattavaa ohjeistusta aiheesta, katsottiin EPA:n ja TCEQ:n ohjeistusten olevan parasta mahdollista laskennallisten VOC-päästöjen arviointitekniikkaa. Lisäksi päästöarvion ajateltiin olevan kokonaisuutena sitä luotettavampi, mitä enemmän sen osapäästöistä on arvioitu perustuen saman tahon tutkimuksiin. Lisäksi Yhdysvaltojen ympäristönsuojeluviranomaisen (EPA) julkaisemia ohjeistuksia voidaan pitää uskottavana lähteenä. Lisäksi TCEQ:n julkaisuja voidaan pitää uskottavina, sillä ne ovat Texasin osavaltion viranomaisten tuottamia. Lisäksi työssä on käytetty lähteenä Euroopan komission LVOC-BREF-dokumentteja sekä EEA:n eli Euroopan ympäristöviranomaisen julkaisemaa aineistoa, jota voidaan pitää luotettavana.

6 Yhteenveto

Työn tavoitteena oli määrittää Borealis Polymers Oy:n olefiinituotannon laskennallinen VOC-päästöarvio yhteistyössä fenoli- ja aromaattituotannon kanssa. Yhteistyö Esa Arolan kanssa oli onnistunut, minkä vuoksi tavoitteet täyttyivät ja molemmille laitoksille saatiin muodostettua selkeä VOC-päästölaskentamalli ja kuvaus päästöjen määrittämisestä. Koettiin, että selvityksessä otettiin kantaa jokaiseen merkittävästi lisäarvoa antavaan osa-alueeseen. Laskelmat pohjautuivat täysin ulkopuolisten tieteellisten tahojen julkaisujen ohjeistuksiin, joita tarkasteltiin huolellisesti. Voidaan siis sanoa, että työssä onnistuttiin ja laskenta täyttää parhaan saatavilla olevan tekniikan vaatimukset.

Lopuksi on muistettava, että päästölaskelmat tulee päivittää, jos EPA ja/tai TCEQ on päivittänyt päästölaskelmamenetelmiä tai jokin muu luotettava taho, esimerkiksi EEA, tarjoaa uudempaa laskennallista määrittästekniikkaa, jonka tarkkuuden voidaan arvioida olevan huomattavasti parempi. Muuten päästökertoimia on sopiva päivittää aina Turn Around-seisokkien jälkeen, sillä näiden seisokkien jälkeen laitteet muuttuvat eniten ja kerralla enemmän. Muuten muutokset ovat yleensä prosessilaitoksilla pieniä, joten suur-seisokkien jälkeiset päivitykset ovat sopivan usein eli monissa tapauksissa viiden vuoden välein. Täten on suotava ajatus, että päästökertoimet päivitetäisiin vähintään viiden vuoden välein suur-seisokkien yhteydessä tai merkittävien laitosmuutosten yhteydessä,

jotta vältetään suurelta työltä tulevaisuudessa. Tärkeää on myös olla jatkuvasti tietoinen päästöjen suuruusluokasta, jotta niitä voidaan vähentää. [6.]

Lähteet

- 1 EUROOPAN PARLAMENTIN JA NEUVOSTON DIREKTIIVI 2010/75/EU. 2010. verkkodokumentti. <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32010L0075&from=FI>>. Luettu 15.12.2018.
- 2 OVA-ohje: KREOSOOTTI – TIIVISTELMÄ. 2011. Verkkoaineisto. Työterveyslaitos. <<http://www.ttl.fi/ova/tkreosootti.html>>. Luettu 2.1.2018.
- 3 Falcke Heino, Holbrook Simon, Clenahan Iain, Carretero Alfredo López, Sanalan Teoman, Brinkmann Thomas, Roth Joze, Zerger Benoit, Roudier Serge, Sancho Luis Delgado. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Large Volume Organic Chemicals. EUR 28882 EN. Publications Office of the European Union. Luxembourg. 2017. ISBN 978-92-79-76589-6, doi:10.2760/77304, JRC109279. Luettu 16.12.2018.
- 4 Päästörekisterit. 2015. Verkkoaineisto. Ymparisto.fi <https://www.ymparisto.fi/fi-FI/Asiointi_luvat_ja_ymparistovaikutusten_arviointi/Luvat_ilmoitukset_ja_rekisterointi/Paastotiedon_ilmoittaminen_paastorekistereihin_PRTR/Paastorekisterit>. Luettu 5.1.2019.
- 5 Leino, Anna-Maija. 2018. Expert, Environment, HSE, Borealis Polymers Oy, Porvoo. Keskustelut syksyllä 2018.
- 6 Borealis Polymers Oy:n sisäinen dokumentti. Arola, Esa. 2018. Trainee, Phenol & Aromatics, Borealis Polymers Oy, Porvoo. 2018.
- 7 Useita Borealis Polymers Oy:n sisäisiä dokumentteja. Luettu syksyllä 2018.
- 8 Pynnönen, Juha. 2018. Technical Trainer, HC Operations, Borealis Polymers Oy, Porvoo. Keskustelut syksyllä 2018.
- 9 Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (NMVOC). 2018. Verkkoaineisto. Ymparisto.fi. <<https://www.ymparisto.fi/nmvoc>>. Luettu 2.1.2018.
- 10 Coburn, J.; Schaffner, K.; Cunningham, J.; Randall, D.; Richardson Fry, C.; Icenhour, M. 2015. Emissions Estimation Protocol for Petroleum Refineries. North Carolina: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards. Verkkojulkaisu. <<https://www3.epa.gov/ttn/chief/efpac/protocol/Protocol%20Report%202015.pdf>>. Luettu useaan otteeseen vuoden 2018 aikana.
- 11 Epperson, D. L. 1995. Protocol for Equipment Leak Emission Estimates. Report No. EPA-453/R-95-017. North Carolina: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Planning Quality and Standards. Verkkojulkaisu.

- <<https://www3.epa.gov/ttnchie1/efdocs/equiplks.pdf>>. Luettu useaan otteeseen vuoden 2018 aikana.
- 12 Air Permit Technical Guidance for Chemical Sources, Fugitive Guidance. Report APDG 6422v2. 2018. Texas: Air Permits Division Texas Commission on Environmental Quality. Verkkojulkaisu. <<https://www.tceq.texas.gov/assets/public/permitting/air/Guidance/NewSourceReview/fugitive-guidance.pdf>>. Luettu useaan otteeseen vuoden 2018 aikana.
 - 13 2006 Emissions Inventory Guidelines, Technical Supplement 3. 2007. Texas: Texas Commission on Environmental Quality. Verkkojulkaisu. <https://www.tceq.texas.gov/assets/public/comm_exec/pubs/rg/rg360/rg-360-06/techsupp_3.pdf>. Luettu useaan otteeseen vuoden 2018 aikana.
 - 14 Institute for Occupational Safety and Health of the German Accident Insurance. Gestis Substance database. Verkoaineisto. <http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestiseng:sdbeng>. Luettu 3.9.2018.
 - 15 Backman, Niina. 2018. Work planner, Plant Availability & Turnaround, Borealis Polymers Oy, Porvoo. Sähköpostiviesti 8.11.2018.
 - 16 Särkilahti, Eero. 2018. Process Engineer, Tech. Development & Engineering, Borealis Polymers Oy, Porvoo. Keskustelut syksyllä 2018.
 - 17 Emission Factor Documentation for AP-42, Section 7.1, Organic liquid Storage tanks. 2006. North Carolina: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, Emission Factor and Inventory Group. Verkkojulkaisu <<https://www3.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch07/final/c07s01.pdf>>. Luettu 2018.
 - 18 Jordens, Marc. 2018. Chief Engineer, Furnace Technology, ME & Growth Projects, Borealis Kallo N.V. Sähköpostiviesti 30.10.2018.
 - 19 Bakker, A.; Benavente, E.; Caamano, B.; Duclaux, O.; Durand, M.; Fragu, L.; Kangas, P.; Levantos, D.; Ribeiro, N.; Roberts, P.; Smithers, B.; Solomchuck, L.; Vasinen, K.; Hoven, I.; Air Pollutant emissions estimation methods for E-PRTR reporting by refineries, Concawe report no. 4/17. 2017. Brussels: Environmental Science for the European Refining Industry. Verkkodokumentti. <https://www.concawe.eu/wp-content/uploads/Rpt_17-4.pdf>. Luettu 2018.
 - 20 Veijalainen, Antti. 2018. Process Engineer, Tech. Development & Engineering, Borealis Polymers Oy, Porvoo. Keskustelut syksyllä 2018.
 - 21 Ilmatieteenlaitos. Avoin data. 2018. Verkoaineisto. <<https://ilmatieteenlaitos.fi/havaintojen-lataus#!/>> Ladattu 25.11.2018.

- 22 Hihnala, Perttu. 2018. Kumeenin rautatiepurku Borealis Polymers Oy:n rautatieterminaalissa. Borealis Polymers Oy:n sisäinen dokumentti.
- 23 Salmenhaara, Oskari. 2018. Production Engineer, Phenol & Aromatics Plant, Borealis Polymers Oy, Porvoo. Sähköpostikeskustelu syksyllä 2018.
- 24 Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Reference Document on Best Available Techniques in The Large Volume Organic Chemical Industry, European Commission. 2003. Verkkodokumentti. <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/lvo_bref_0203.pdf>. Luettu 2018.
- 25 Wilfred Appelman, Otto Rentz, Dagmar Oertel, Jan Berdowski, Jan Jonker, Jan Pieter Bloos, Stephen Richardson, Neil Passant, S. Pittman, Mike Woodfield and Pieter van der Most. 2016. EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2016, 2.B Chemical Industry, European Environment Agency. Verkkoaineisto. <<https://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2016/part-b-sectoral-guidance-chapters/2-industrial-processes/2-b-chemical-industry/2-b-chemical-industry-2016/view>>. Luettu 2018.
- 26 Scafetta, Paolo. 2018. Senior Analyst & Consultant, ICIS. Sähköpostiviesti 17.12.2018.
- 27 The European Pollutant Release and Transfer Register (E-PRTR), Member States reporting under Article 7 of Regulation (EC) No 166/2006, European Environment Agency. 2018. Verkkoaineisto. <<https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/member-states-reporting-art-7-under-the-european-pollutant-release-and-transfer-register-e-prtr-regulation-21>>. Ladattu 20.12.2018.

