

**Selvitys FeCr-tehtaan sintraamojen NO_x- ja SO₂-päästöjen vähentämismahdollisuuksista.
– Lupapäätös Nro 83/12/1, lupamääräys 10.**

TIIVISTELMÄ

Tornion tehtaiden NO_x- ja SO₂-päästöistä suuri osa tulee Ferrokromitehtaan sintrauslinjoilta.

Sintrausprosessin NO_x-päästöjä ei voida perinteisillä, korkean lämpötilan pelkistävillä menetelmillä vähentää aiheuttamatta lisäpäästöjä. Muut vastaavat menetelmät ovat vielä kehitysvaiheessa.

Uutena menetelmänä markkinoille on tulossa AGA Linden LoTO_x-prosessi, jossa pelkistämisen sijaan NO_x:it hapetetaan otsonilla vedeksi ja typpihapoksi matalassa lämpötilassa. Menetelmää on kehitetty lähinnä energiateollisuudessa. Investointi- ja käyttökustannukset ovat vielä korkeat sintrausprosessissa saatavaan päästöhyötyyn nähden.

SO₂-päästön suurin vaikutettavissa oleva lähde on koksi. Vähärikkisiä hiilen lähteitä ovat mm. biokoksi ja antrasiitti. Biokoksin saatavuus ei vielä riitä teolliseen mittakaavaan, minkä lisäksi molemmat ovat liian reaktiivisia toimiakseen sintrausprosessissa. Raaka-aineiden kehittymistä seurataan aktiivisesti, koska se olisi helpoin tapa vähentää päästöjä.

SO₂-päästöjä voidaan vähentää kostuttamalla poistokaasua ennen pesureita erityisesti sintrausvyöhykkeellä. Tämä tehostaa käytössä olevien kaskadipesureiden toimintaa lisäämällä kaasu/neste kontaktiaikaa ja -pinta-alaa. Prosessimuutos on kohtalaisen yksinkertainen ja sillä voidaan saavuttaa arviolta 5-15 % päästövähennys. Tämä antaisi pelivaraa raaka-aineiden ja prosessiparametrien suhteen nykyisillä päästörajoilla. Menetelmän pitäisi parantaa myös hiukkasten poistoa. Koelaitteisto ja mittaukset suoritetaan Sintrauslinja 3:n sintrausvyöhykkeellä vuoden 2018 aikana.

Toisena mahdollisuutena on sumuttaa lipeäliuosta ennen pesuria, jolloin rikki siirtyy ilmapäästöstä vesipäästön sulfaateiksi. Annostelu on vähäinen, jos pyritään vain varmistamaan nykyiset päästörajat kaikissa tilanteissa.

Olenaisesti alhaisempi SO₂-päästötaso saadaan vaihtamalla kuumennus- ja sintrausvyöhykkeen kaskadipesurit ejektori-venturi -pesureihin, joissa käytetään emäksistä vettä ja/tai kalkkimaitoa rikin sitojana. Prosessissa syntyvä kipsi saadaan hallitusti talteen, eikä se tuki tämän tyyppistä pesuria, kuten kaskadipesurin tapauksessa kävi. Sivutuotteena saadaan pieni määrä emäksistä vettä, joka edesauttaa liuenneiden metallien talteenotossa prosessivesikierrossa. Investointi on Sintraamo 3:n osalta noin 1,6 M€. Yksityiskohtaiseen suunnitteluun on mahdollista lähteä aikaisintaan vuonna 2019 aikana. Hiukkaspäästöistä ei tämän tyyppisellä pesurilla ole tietoa.

Jatkuva SO₂-päästömittaus on toistaiseksi korvattava Sintrauslinja 3:n sintrausvyöhykkeellä kertamittauksilla mittalaitteen epäluotettavuuden takia vaikeassa ympäristössä. Nykyisen mittarin luotettavuutta pyritään edelleen parantamaan yhteistyössä laitetoimittajan kanssa. Samalla etsitään vaihtoehtoisia mittalaitteita. Päästöseurantaan pyritään kehittämään taselaskentaan perustuva menetelmä Q1/2018 aikana.

1. Johdanto

Tämä selvitys perustuu Pohjois-Suomen Aluehallintoviraston Outokumpu Oy:n Tornion tehtaille 15.8.2012 annetun ympäristölupapäätöksen Nro 83/12/1 lupamääräykseen 10, jossa todetaan mm. *"Lupamääräysten tarkistamiseksi tehtävään hakemukseen on liitettävä yksityiskohtainen teknis-taloudellinen selvitys sintraamojen NO_x- ja SO₂-päästöjen vähentämismahdollisuuksista ja aikataulusta niiden toteuttamiselle sekä esitys niillä saavutettavista päästötasoista."*

Ferrokromituotannon laajennuksen jälkeen koko Tornion tehtaiden **NO_x-päästö** on ollut viime vuosina luokkaa 1300-1350 t/v. Siitä vajaa 600 t eli noin 45 % on peräisin sintrausprosesseista. Tuotettua ferrokromitonnia kohden sintrauksen NO_x-päästö on 1,3 kg/t.

Tornion tehtaiden **SO₂-päästö** on ollut luokkaa 230 t/v. Siitä 140 t eli 2/3 on peräisin sintrausprosesseista. Tuotettua ferrokromitonnia kohden sintrauksen SO₂-päästö on 0,3 kg/t.

Tässä selvityksessä käydään läpi menetelmiä, jolla sintrauksen kaasupäästöjä saataisiin vähennettyä. Selvitys perustuu pitkälle kesällä 2016 tehtyyn kirjallisuusselvitykseen NO_x-päästöistä täydennettynä AGA Linden ehdotuksella NO_x-päästöjen vähentämiseksi LoTO_x-prosessilla /1/. SO₂-päästöjen vähentämismahdollisuuksista on teetetty diplomityö vuonna 2016 /2/.

NO_x- ja SO₂-kaasujen lisäksi sintrauskaasuista tulee poistaa myös hiukkasia.

2. BAT-tarkastelu

Tornion Ferrokromitehtaan sekä sen sisältämien sintraamoiden osalta sovelletaan "Muita kuin rautametalleja käyttävä teollisuus" -päätelmää. Uusi BAT-päätelmä julkaistiin kesäkuussa 2016. Prosessikohtaisesti sovelletaan sintraamoiden osalta "Ferroseokset"-kategoriaa.

Päätelmässä 6 todetaan, että laitokset, joiden poistokaasut sisältävät huomattavia määriä rikkidioksidgeja, ovat velvollisia ottamaan rikkiyhdisteet talteen joko tuottamalla rikkihappoa tai nestemäistä rikkidioksidia. Sintraamoiden rikkipitoisuudet ovat kuitenkin liian matalat tämän päätelmän noudattamiseksi.

Muuten ferroseosten rikkipäästöille ei ole asetettu BAT-päätelmiä eikä päästötasorajoja. Sen sijaan värimetalleille (kupari, lyijy, tina, jalometallit, nikkeli) rikkidioksidin luparaja on tyypillisesti 300 mg/m³(n), mutta se voi joustaa molempiin suuntiin (50-500).

BAT-päätelmän mukaiset rikkidioksidipäästöjen vähennyskeinot on esitetty taulukossa 1. Pääasiassa rikkidioksidin puhdistukseen suositellaan emäksisen reagenssin käyttöä joko märkämenetelmän yhteydessä tai kuivana dispergoimalla se kaasun joukkoon ennen erillistä suodatusta esimerkiksi kuitusuotimilla tai sähkösuotimilla.

Taulukko 1. BAT:in mukaiset parhaat käytössä olevat teknologiat rikkidioksidin poistoon.

Menetelmä	Periaate	Reagenssi	Loppukäsittely
Märkämenetelmät	Kaasuyhdisteen liuottaminen pesuveteen	Kalkki NaOH Vetyperoksidi	Pesuvesi tulee käsitellä ja liukenemattomat partikkelit suodattaa/erottaa kaasusta
Kuiva ja puolikuiva	Emäsreagenssi dispergoidaan kaasun kanssa	Kalkki Na ₂ CO ₃	Kiinteä aine tulee poistaa suodattimilla (ESP, kuitusuotimet)

3. NO_x

3.1. Kirjallisuusselvitys /1/

Sintraamojen poistokaasujen NO_x-pitoisuudet ovat olleet 330–930 mg/m³(n). Kesäkuussa 2016 vahvistettu BAT-päätelmä ei määrittele ferrokromin tuotantoa koskevia NO_x-päästörajoja. FeCr-tuotantoa koskee yleisesti pyrometallurgisissa prosesseissa ilmaan johdettavien NO_x-päästöjen ehkäisemiseksi määritetyt Low-NO_x tai happipolttimet, tai savukaasujen takaisinkierätykset. Näillä ei voida kuitenkaan vaikuttaa sintrausprosessin NO_x-päästöihin, koska valtaosa syntyvistä NO_x:sta on ns. polttoaine-NO_x:a, joka muodostuu pellettien sintrausenergiana käytettävän koksen palamisesta.

Polttoprosesseihin yleisesti käytetyt sekundääriset NO_x:n poistomenetelmät vaativat toimiakseen yli 300 °C:een lämpötilan. Sintrausprosessin poistokaasut ovat tehokkaan kaasujenkierrätyksen ansiosta vain hetkellisesti korkeintaan n. 150 °C astetta. Kaasujen lämmittäminen pelkästään niiden puhdistamiseksi lisäisi päästöjä ja kustannuksia.

Primäärinenä keinona sintrausprosessin NO_x-päästöjen vähentämisessä olisi löytää vähätyppinen polttoaine. Tutkimuksissa potentiaalisiksi vaihtoehdoiksi nousevat biopolttoaineet. Tämän tyyppisten polttoaineiden rajoitteena on liiallinen reaktiivisuus nykyisen prosessin tarpeisiin.

Myös pellettien kaksivaiheisella granulointimenetelmällä on osoitettu olevan vaikutusta NO_x:n muodostumisessa. Sekundäärisistä menetelmistä SCR- (Selective Catalytic Reduction) sekä yhdistelmätekniikoilla on saatu laboratoriomittakaavassa hyviä tuloksia alhaisissakin lämpötiloissa. Sekä primääri- että sekundäärimenetelmien tutkimus kromiitipellettien sintrauksessa on vielä kehitysvaiheessa, mutta tulevaisuudessa voidaan mahdollisesti hyödyntää molempia menetelmiä NO_x-päästöjen vähentämiseksi.

Asiasta tehty kirjallisuusselvitys on tämän raportin liitteenä.

3.2. LoTO_x-prosessi

Teknisesti soveltuvimpana NO_x-kaasujen poistomenetelmänä on tullut esille AGA Linden kehittämä **LoTO_x-prosessi**. Sen ideana on hapettaa typen oksidit otsonin avulla ja lopulta liuottaa veteen typpihapoksi: NO → NO₂ → N₂O₅ → HNO₃, kun taas perinteisessä SCR-menetelmässä (Selective Catalytic Reduction) pyritään pelkistämään typen oksideja. LoTO_x-prosessi toimii matalissa lämpötiloissa (alle 160 °C), kun SCR vaatii yli 300 °C.

Tekniikkaa on sovellettu lähinnä Amerikassa 90-luvulta lähtien öljynjalostamoissa ja voimalaitoksissa kymmeniin erilaisiin kohteisiin. Yritysjärjestelyjen aiheuttaman vuosien viiveen jälkeen AGA Linde on hakenut viime vuosina muitakin sovelluskohteita esim Kiinassa.

Prosessi vaatii otsonigeneraattorin, jossa tehdään hapesta sähköllä otsonin ja hapen seosta. Seoksessa on noin 10 % otsonia. Reaktoria pitää jäähdyttää puhtaalla vedellä. Otsoni on vaarallinen kaasu pienissäkin pitoisuuksissa, raja 0,1 ppm / 8h. Ihminen haistaa pienemmätkin pitoisuudet, mutta tottuu nopeasti. Otsoni syötetään ennen pesuria.

Otsonia kuluu aluksi NO:n hapettamiseen NO₂:ksi ja vasta sen jälkeen alkaa syntyä N₂O₅:sta, joka liukenee veteen. Tämän takia kannattaa ennemmin puhdistaa yksi kaasuvirta tarkkaan, kuin että vähän jokaisesta. Esimerkiksi Sintrauslinja 3:n tapauksessa olisi hyödyllisintä keskittyä kuumennusvyöhykkeelle.

AGA:n alustavien laskelmien mukaan NO_x pitoisuus putoaisi kuumennusvyöhykkeellä 900 → 284 mg/m³(n), eli 68 %. Tonneissa tämä olisi 431 t/v. Koko linjan NO_x-päästö putoaisi (laskennallisesti) 46 %. NO₂ vähennys on jonkin verran ylioptimistinen, sillä tyypillinen kuumennusvyöhykkeen NO₂ pitoisuus on 600-800 mg/m³ eikä laskennassa käytetty 900 mg/m³.

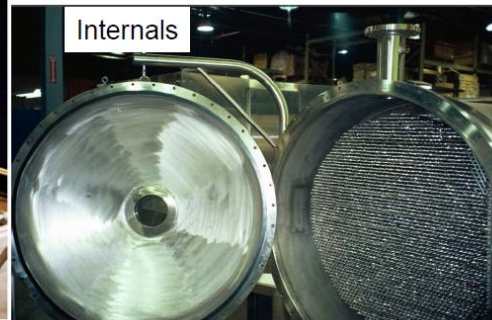
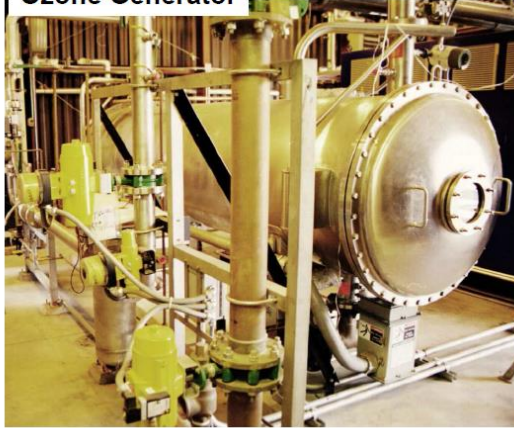
Edelleen AGA:n laskelmien mukaan investointikustannus olisi noin 4 M€, ja käyttökustannus 776 t€/v sisältäen typpihapon neutraloinnin kalkilla. Vuotta kohti laskettuna kokonaiskustannus olisi 3,0 €/kg NO_x. Yksikkökustannus nousee, jos yritetään saada reduktiota alemmaksi ja/tai käsitellä myös sintrausvyöhykkeen kaasua.

Medical College of Ohio LoTOx System

A Member of
The Linde Group



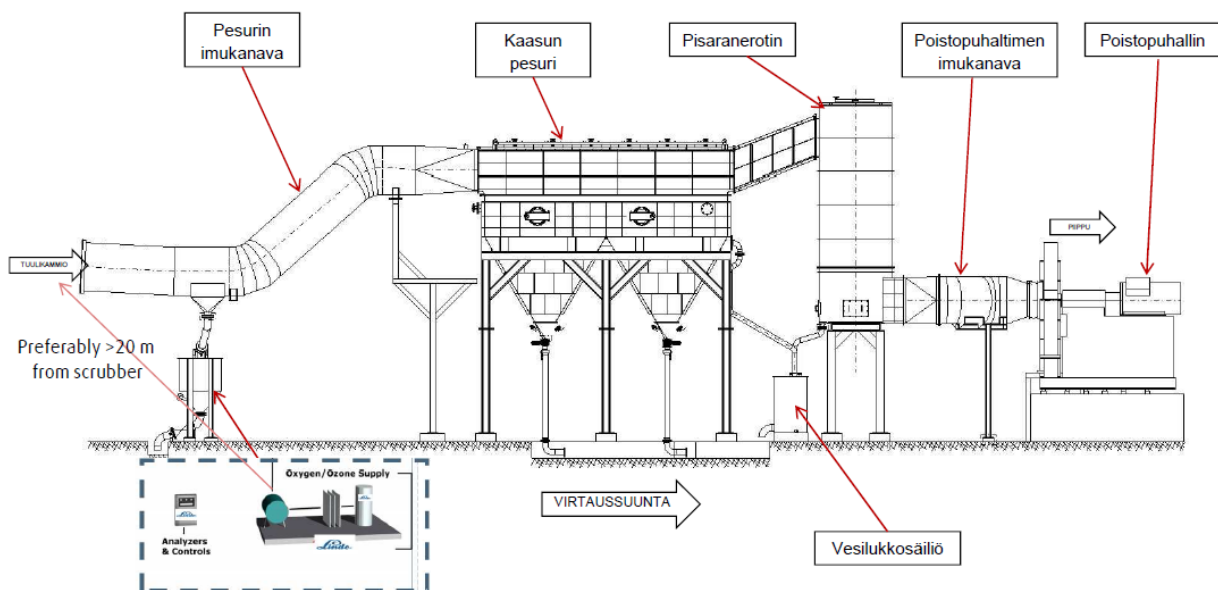
Ozone Generator



Kuva 1. Otsonigeneraattori sisuskaluineen.

CASCADE SCRUBBER LINE

A Member of
The Linde Group



Kuva 2. Otsonin syöttö kaskadipesuriin.

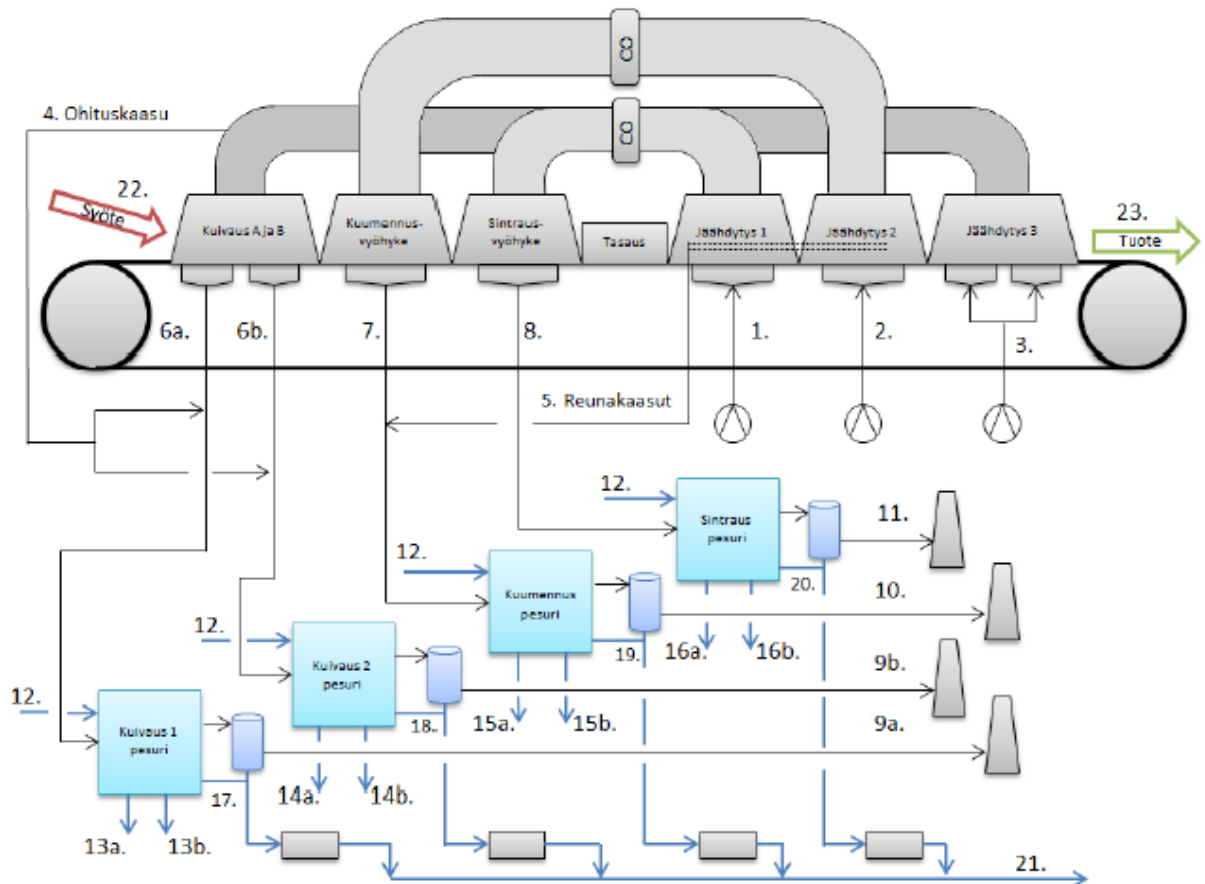
4. SO₂

4.1. Nykyinen prosessi

Sintrauslinja 3:n kapasiteetti on 1,8-kertainen Sintrauslinja 2:en verrattuna. Nauhan nopeus on suunnilleen sama molemmilla linjoilla, mutta Sintrauslinja 3 on leveämpi ja pidempi kuin linja 2.

Kaasunpesu perustuu molemmilla linjoilla samankaltaisiin kaskadipesureihin. Erona on vain se, että Kuivausvyöhyke on S3:lla pidempi kuin S2:lla ja sen takia se on jaettu kahteen osaan. Kiertokaasu tulee kuivausvyöhykkeeseen yhtenä kanavana, mutta jakaantuu poistopuolella kahdeksi kanavaksi ja pesuriksi. Toinen ero on poistokaasupiippu, joita S3:lla on 4 kpl kuten pesureitakin, kun taas S2:lla kaikki 3 pesuria on yhdistetty yhteen poistopiippuun.

Kuvassa 4. on kaavio Sintrauslinja 3:n kaasunpuhdistuksesta ja kuvissa 2 ja 3 kaskadipesurilinjain osat ja sisuskalut.



Kuva 4.

Sintraamo 3:n kaasunpuhdistuksen periaatekuva. (1-3. Jäähdytysilma, 4.

Ohituskaasu, 5. Reunakaasu, 6a ja b. kuivausvyöhykkeen poistokaasu, 7. kuumennusvyöhykkeen poistokaasu, 8. Sintrausvyöhykkeen poistokaasu, 9 a ja b. Kuivausvyöhykkeen puhdistettu poistokaasu, 10. Kuumennusvyöhykkeen puhdistettu poistokaasu, 11. Sintrausvyöhykkeen puhdistettu poistokaasu, 12. Yleisvesi, 13–16. Kaskadipesurin alitteet vyöhykkeittäin, 17–20 kaskadipesureilta ylivuotona ja pisananerottimilta poistuva vesi, 21. Lattiakanaalin vesi, 22. Pellettisyöte uuniin, 23. Sintratut pelletit).

Taulukko 2. Sintrauslinja 3:n kaasujen mittaustuloksia ennen ja jälkeen pesureita viitteen 2 kesäkuun 2016 mittauksista, jolloin märkäsyöttö oli 82 tph ja elokuun 2016 mittauksista, jolloin märkäsyöttö oli noin 55 tph.

	Kuivaus A		Kuivaus B		Kuumennus			Sintraus	
	Ennen	Jälkeen	Ennen	Jälkeen	Ennen	Reunakaasu	Jälkeen	Ennen	Jälkeen
	7.6.2016		8.6.2016		9.6.2016			10.6.2016	
	11:14-16:19	10:16-16:06	9:05-15:30	9:58-15:29	9:27-12:56	13:05-15:37	10:02-15:34	9:26-13:03	8:38-12:11
Kesäkuu	O ₂ -pit.	til-%, kuiva	-	20,9	-	-	18,1	-	14,4
	Lämpötila	°C	40	68	53	196	51	46	46
	Kosteus	til-%	4,4	12,4	13,5	0,8	10,2	2,9	4,5
	Til. Virta	m ³ (n)/h, kuiva	29 300	55 000	17 100	18 200	75 333	30 400	31 900
	Huukkaset	mg/m ³ (n), kuiva	-	0,4	-	-	5,5	-	12,2
	NO _x	mg/m ³ (n), kuiva	36	15,7	68	5,8	814	642	810
	SO ₂	mg/m ³ (n), kuiva	22	2,2	0,2	7	90	1133	428
	CO	mg/m ³ (n), kuiva	0,1	1	34	6	1 005	1 503	1 109
	CO ₂	mg/m ³ (n), kuiva	0,1	0,1	0,1	0,2	3,6	10,4	6,9
	HCl	mg/m ³ (n), kuiva	2,8	2,3	2	0,9	1,2	60	2,4
	HF	mg/m ³ (n), kuiva	1,5	0,8	0,6	<0,1	0,3	24	0,3
	N ₂ O	mg/m ³ (n), kuiva	0,1	0,6	0,4	1,2	2,4	2,7	2,4
	Kuivaus A		Kuivaus B		Kuumennus			Sintraus	
	Ennen	Jälkeen	Ennen	Jälkeen	Ennen	Reunakaasu	Jälkeen	Ennen	Jälkeen
	15.8.2016		16.8.2016		17.8.2016			16.8.2016	
	11:38-16:38	12:00-16:09	9:05-15:30	9:58-15:29	9:04-14:37		9:29-13:41	13:48-17:50	14:21-17:31
Elokuu	O ₂ -pit.	til-%, kuiva	20,9	20,9	20,9	17,7	18,5	13,6	16,1
	Lämpötila	°C	37	66	51	51	50	108	50
	Kosteus	til-%	3,1	9,8	3,1	4,3	7,5	3,1	4,4
	Til. Virta	m ³ (n)/h, kuiva	22 700	47 700	21 200	42 200	63 200	28 100	29 500
	Huukkaset	mg/m ³ (n), kuiva	7,7	0,7	8,7	32,1	6,5	8,9	2
	NO _x	mg/m ³ (n), kuiva	17	28	41	1 076	1 466	1 261	1 542
	SO ₂	mg/m ³ (n), kuiva	0,1	0	19	33	102	416	201
	CO	mg/m ³ (n), kuiva	2,1	0,02	22	603	785	355	377
	CO ₂	mg/m ³ (n), kuiva	0,1	0,02	0,2	3	4	5	5
	HCl	mg/m ³ (n), kuiva	1,4	1,2	2	2,4	0,5	24	0,7
	HF	mg/m ³ (n), kuiva	0,2	<0,1	0,4	0,8	<0,1	7,4	<0,1
	N ₂ O	mg/m ³ (n), kuiva	0,1	<0,1	<0,1	1,6	1,8	<0,1	0,5

Taulukko 3. Sintrauslinja 2 kaasumittausten tuloksia vyöhykkeittäin vuodelta 2004 sekä yhteisestä piipusta keskiarvo vuosilta 2016-2017.

		Kuivaus	Kuumennus	Sintraus	Yhteinen piippu
Lämpötila, °C	ennen	47	53	150	63
	jälkeen	72	64	59	
Kosteus, til-%	ennen	6,9	11,5	3	8,4
	jälkeen	11	9,8	4,9	
SO₂ pitoisuus, mg/m³(n) (ei-redusoitu)	ennen	2	594	1532	100
	jälkeen	1	187	1156	
NO_x-pitoisuus, mg/m³(n)	ennen	<0,5	761	842	
	jälkeen	0,8	416	1009	
Hiukkaspitoisuus, mg/m³(n)	ennen				4
	jälkeen	0,7	2	12,8	
Virtaus, m³/h(n)		81400	40700	16000	130000

Taulukon 2 mukaan sintrausvyöhykkeellä on kuivin kaasu, koska pellettimassan irtokosteus, noin 10 % haihtuu jo aikaisemmissa vyöhykkeissä ja sintrausvyöhykkeellä irtoaa enää kidevesiä. Rikkipitoisuudet vapautuvat kuumimmassa vyöhykkeessä eli kuumennus- ja sintrausvyöhykkeissä. Hiukkasista puolestaan alkupään partikkelit ovat suurempia ja loppupään hienompia, kuten tuhkaa. Loppupään hiukkasten metallipitoisuus on selvästi vähäisempi kuin alkupään hiukkasten/2/. Pesurit leikkaavat hyvin isoimmat partikkelit rajakoon ollessa noin 2,5 µm.

Edelleen Taulukon 3 mukaan SO₂ pitoisuus on Sintrauslinja 2:n yhteisessä piipussa tyypillisesti 100 mg/m³(n) ja 15 % happipitoisuuteen redusoituna 280 mg/m³(n). Vastaavasti Sintrauslinja 3:lla SO₂ pitoisuus 15 % happipitoisuuteen redusoituna on vuosien 2016 ja 2017 päästömittausraporttien mukaan ollut kuumennusvyöhykkeellä 189 ja 257 mg/m³(n) ja sintrausvyöhykkeellä 503 ja 414 mg/m³(n). Näin ollen luparajat 300 mg/m³(n) ja 500 mg/m³(n) pääsääntöisesti täyttyvät molemmilla linjoilla. Näin ollen kysymys nykyisillä luparajoilla onkin erilaisten häiriötilanteiden ja prosessivaihteluiden hallinnasta.

4.2. Raaka-aineet

Raaka-aineiden rikkipitoisuuden vähentämisessä puhutaan primäärisistä päästöjen vähentämiskeinoista.

Suurin osa rikistä on peräisin koksista ja hienorikasteesta. Tyypillinen koksen rikkipitoisuus on 0,6 – 1,0 massa-%. Normaalisti sekoitetaan useita koksieriä rinnan käytettäväksi, jotta laatuerot tasoittuvat. Koksia annostellaan energiatarpeen mukaan. Liian vähäinen koksien ja sen sisältämän palavan hiilen määrä johtaa heikkoihin pelletteihin. Koksen korvaajina voisi periaatteessa olla vähärikkinen biokoksi, mutta sen reaktiivisuus on liian suuri, jolloin pelletit kuumenevat liian nopeasti ja hajoavat. Toisaalta biokoksia ei ole vielä edes saatavilla teollisuusmittakaavassa. Toinen vähärikkinen hiilen lähde on antrasiitti, mutta sekin on sellaisenaan liian reaktiivinen. Nykyisin käytettävä hienokoksi saadaan sulatusuuneille kuivattavan koksen seulonnan sivutuotteena, joten sille pitäisi löytää muuta käyttöä, jos sintraukseen ostettaisiin erikoiskoksia. Nykyisellään sen paremmin biokoksi kuin antrasiittikaan eivät sovellu täysimääräisesti käytettäväksi sulatusuuneilla.

Hienorikasteen rikkipitoisuus on hyvin vähäinen, 0,004 – 0,02 massa-%, mutta koska pääosa massasta on sitä, näkyy rikkipitoisuuden vaihtelu joskus Sintrauksen rikkidioksidipäästön vaihteluna.

4.3. Rikin jakautuminen

Rikkiyhdisteistä suurin osa (85 %) hajaantuu kaasuina ja pieni osa jää pelletteihin. Eri yhdisteet hajaantuvat eri lämpötiloissa, joten 35 - 50 % päätyy kuumennusvyöhykkeelle ja 65 – 50 % sintrausvyöhykkeelle. Mitä pienempi syöttö sitä suurempi osa SO₂:sta ehtii syntyä kuumennusvyöhykkeellä. Pesurissa 50 - 60 % rikkiyhdisteistä liukenee veteen ja 40 – 50 % pysyy kaasumaisena läpäisten pesurin. Tämä osuus mitataan päästönä. Pesurin kaasunpesukyky vaihtelee mm. kaasuvirtauksista ja veden ominaisuuksista riippuen.

4.4. Rikkidioksidin mittaaminen

Sintraamo 3:lla on ollut kesästä 2013 lähtien käytössä jatkuvatoimiset SO₂-, NO_x-, ja O₂-analysaattorit kuumennus- ja sintrausvyöhykkeiden poistokaasukanavissa (ABB AO2000 Uras 26). Saman syksynä laitteisto asennettiin myös Sintraamo 2:n yhteiseen poistokaasukanavaan. Analysaattori kuivaa kaasun ennen analysointia vastaamaan 0,3 °C:n lämpötilaa, jolloin tulos on käytännöllisesti katsoen NTP-tilan mukainen. Laite kalibroidaan kerran kuussa referenssikaasuilla.

Laitteisto on toiminut moitteettomasti kahdessa muussa kohteessa, paitsi Sintrauslinja 3:n sintrausvyöhykkeellä päästöasteessa F3-9. Useista muutoksista ja korjauksista huolimatta mittausta ei voi pitää vieläkään luotettavana tässä kohteessa. Pahinta on, että näyttämä ryömii tyypillisesti alaspäin, mitä on vaikea tulkita, koska SO₂-pitoisuus vaihtelee luonnostaankin.

Kuvaavaa kohteelle on, että myös sen hiukkasmittari jouduttiin vaihtamaan aivan toisen tyyppiseen, joka nyt näyttäisi toimivan kohtuullisesti.

4.5. Rikkidioksidin poistomenetelmät

Kromiitissa on rikkiä hyvin vähän verrattuna tavallisiin sulfidimalmeihin. Sen takia rikin talteenotto rikkihappona ei tule kysymykseen, kuten sulfidimalmien pasutoilla. Sintrausprosessissa syntyvien rikkiyhdisteiden matalat pitoisuudet ja savukaasujen suuret virtaamat hankaloittavat rikkiyhdisteiden poistamista kohtuullisilla kustannuksilla.

Jänkälän diplomityössä on käyty läpi mahdolliset kromiitin sintraukseen sopivat rikinpoiston tekniikat, joista tässä lyhennelmä realistisimmista tekniikoista.

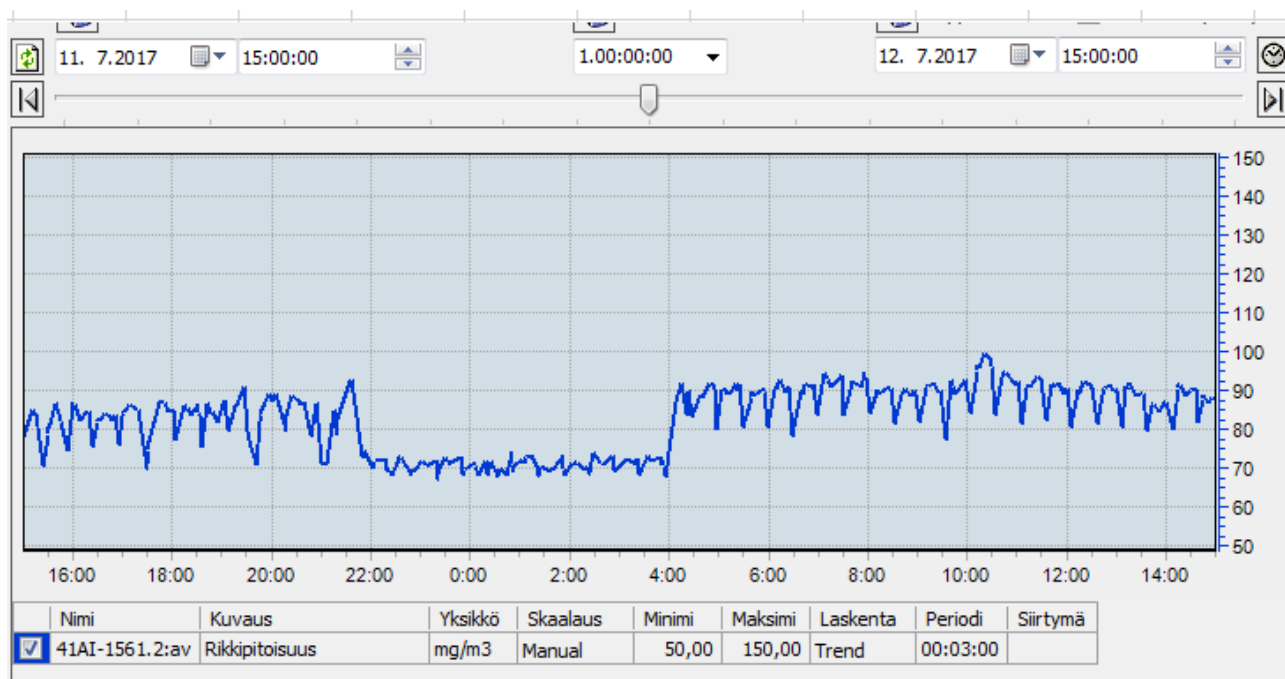
4.5.1. Nykyprosessin kehittäminen

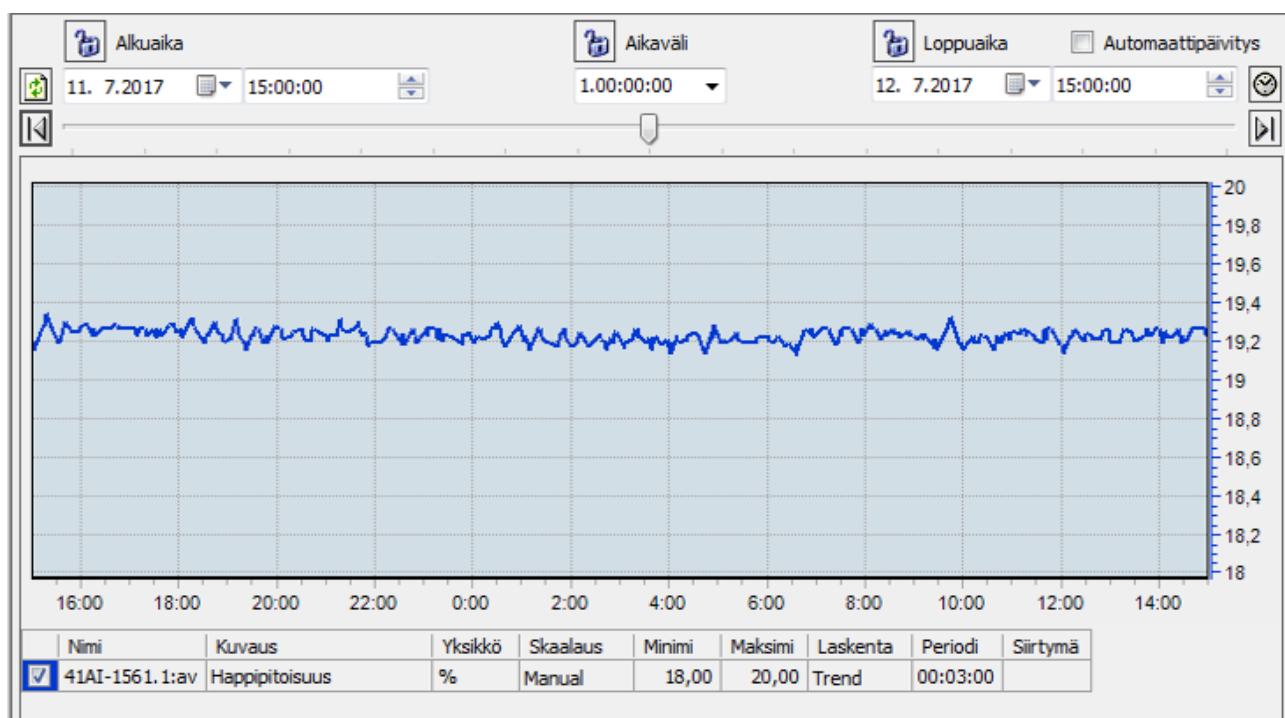
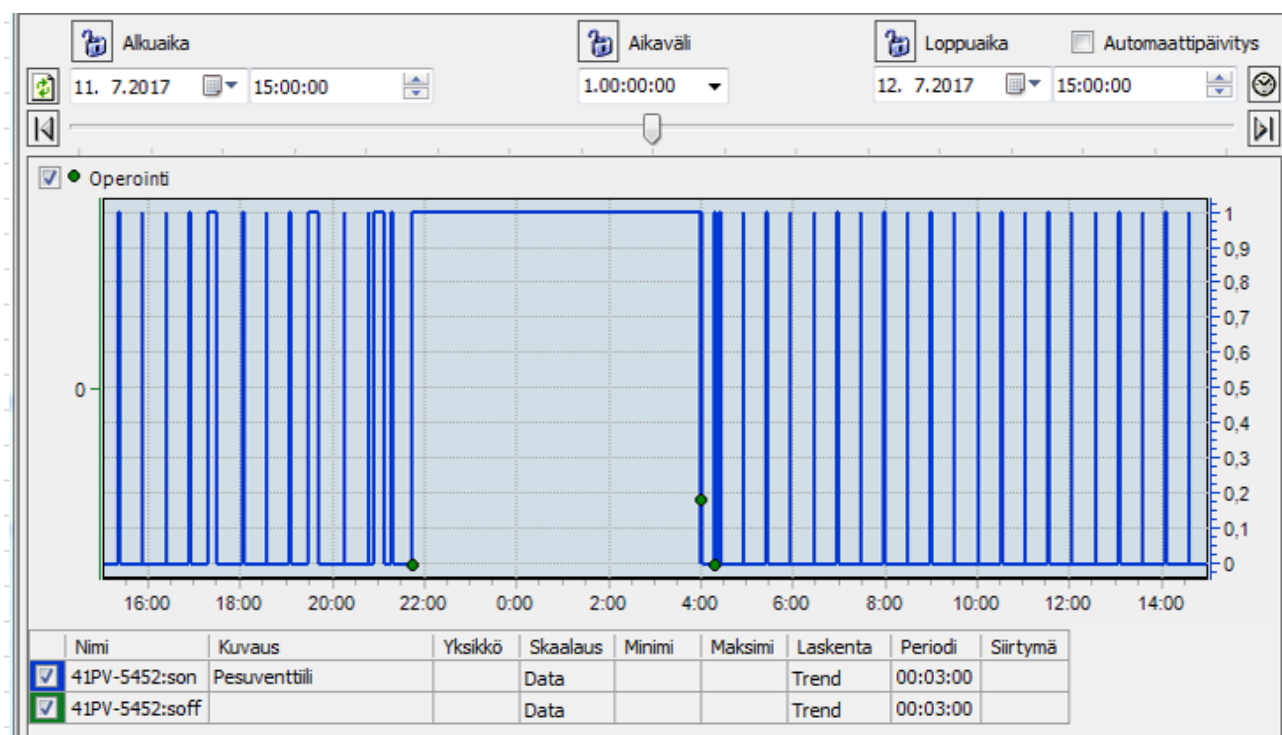
Kaasun kosteuden nostaminen.

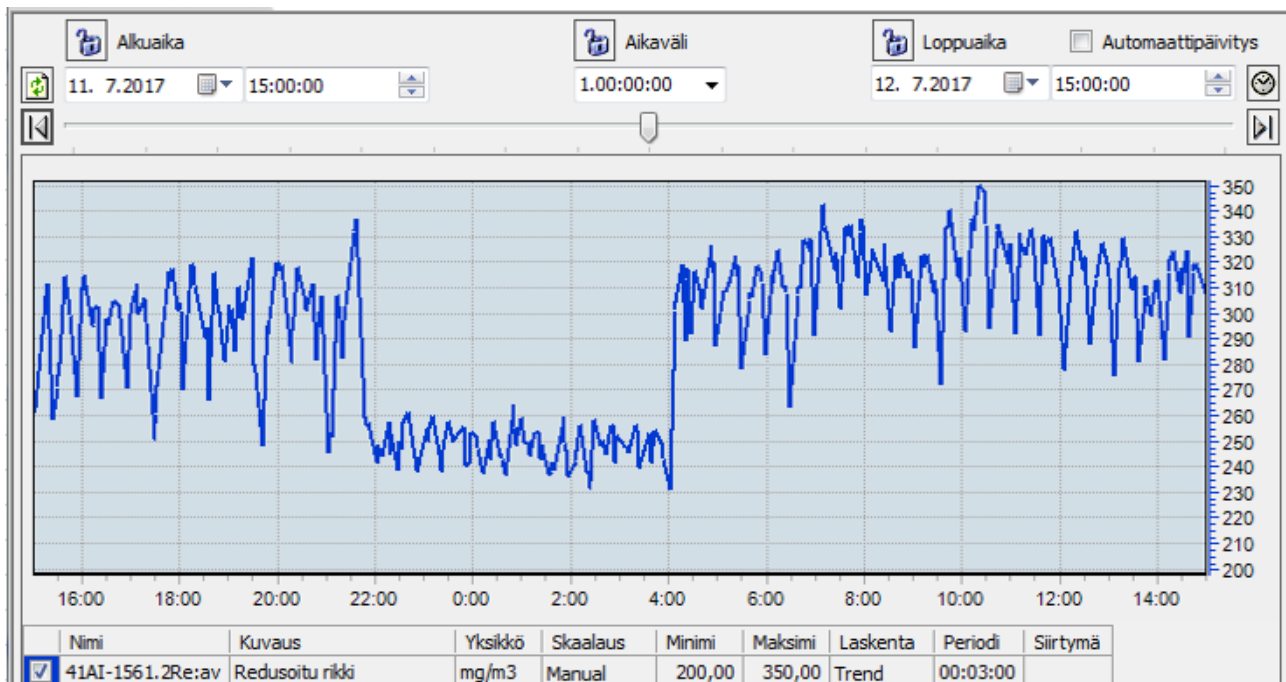
Taulukoiden 2 ja 3 mukaan sintrausvyöhykkeen kaasu on neljästä vyöhykkeestä kaikkein kuivinta. Sen takia yksinkertainen kaasun kostutus ennen pesuria tehostaisi pesurin toimintaa sekä SO₂:n

että hiukkasten osalta. Teoreettisesti tämä perustuu kasvavaan kaasu/neste/kiinteä kontaktiaikaan ja pinta-alaan. /2, s. 40/. Käytännössä tästä on saatu positiivisia merkkejä sintrauslinjan alapuolisten tuulikammioiden huuhtelusta. Tuulikammiot kokoavat pellettipatjan läpi tulevan kaasun vyöhykkeittäin ja niistä kaasu johdetaan kanavaa pitkin kullekin pesurille. Tuulikammioon kertyy kiintoainesta, joka huuhdellaan automaattisesti pois määrävälein noin minuutin ajan kerrallaan.

Sintrauslinjalla 2 tehdyssä kokeessa tuulikammion huuhtelu oli päällä jatkuvasti yli yön, jolloin SO₂ pitoisuus putosi 90:stä 70 mg/m³(n) ja redusoitu pitoisuus 320:stä 250 mg/m³(n) eli noin 20 %, kuva 5. Tulos on merkittävä, kun ottaa huomioon, että Sintrauslinjalla 2 kaikki kaasut kootaan yhteen päästöpiippuun.







Kuva 5. SO₂-pitoisuus, pesuventtiilin asentotieto sekä O₂- ja redusoitu SO₂-pitoisuus Sintrauslinjalla 2.

Kaasun/pesuveden emäksisyyden nostaminen

Sintrauslinjalle 3 rakennettiin käyttöönottovaiheessa mahdollisuus käyttää emäksistä vettä ja/tai kalkkimaitoa kuumennus- ja sintrausvyöhykkeiden kaasunpesureilla. Sitä aikaisemmin Sintrauslinjalla 2 tilapäisjärjestelyin tehtyjen esikokeiden mukaan SO₂-pitoisuus laski tasolta 300 tasolle 160 mg/m³(n). Sintrauslinja 3:lla prosessi toimi odotetusti pudottaen pitoisuuden sintrausvyöhykkeellä tasolta 480 tasolle 250 mg/m³(n). Eli lähes 50 % vaikutus.

Aika pian opittiin, että kaskadipesuria ei voi ajaa kalkkimaidolla. Jo kuukaudessa kaskadiputket tukkeentuivat saostuvan kipsin muodossa, kuva 6.

Tämän jälkeen pesureissa siirryttiin käyttämään allasvettä, mikä paransi rikinpoistoa ilman kipsin muodostusta niin, että on pääsääntöisesti pysytty luparajojen puitteissa.



Kuva 6. Puretun kaskadipesurin kipsin tukkimia kaskadiputkia.

Toinen mahdollisuus on käyttää lipeää pH:n nostoon, jolloin rikki siirtyy ilmapäästöstä vesipäästökseksi sulfaatiksi. Tarvittavan lipeän määrä Sintrauslinja 3:n sintrausvyöhykkeellä on luokkaa 30 l/h 20 % lipeää, kun halutaan puolittaa SO₂ pitoisuus tasolta 400 tasolle 200 mg/m³(n) /2, liite 8/. Sulfaatin muodostus jää vähäiseksi, ellei pyritä kovin suuriin vähennyksiin. Tarvittaessa tällä menetelmällä sanotaan päästävän 90 % SO₂ reduktioihin.

Lipeää ei varsinaisesti käytetä hiukkasten puhdistamiseen, mutta se kuitenkin vähentää veden pintajännitystä, mikä pienentää muodostuvien pisaroiden kokoa sekä lisää veden haihtumista ja kaasun kyllästymistä. Vesihöyryn kyllästämä kaasu kastelee pienet partikkelit tehokkaammin ja helpottaa niiden sitomista. Näin ollen pintajännityksen pieneminen voi parhaimmillaan tehostaa kaskadipesun toimintaa myös pölyn sitomisen kannalta.

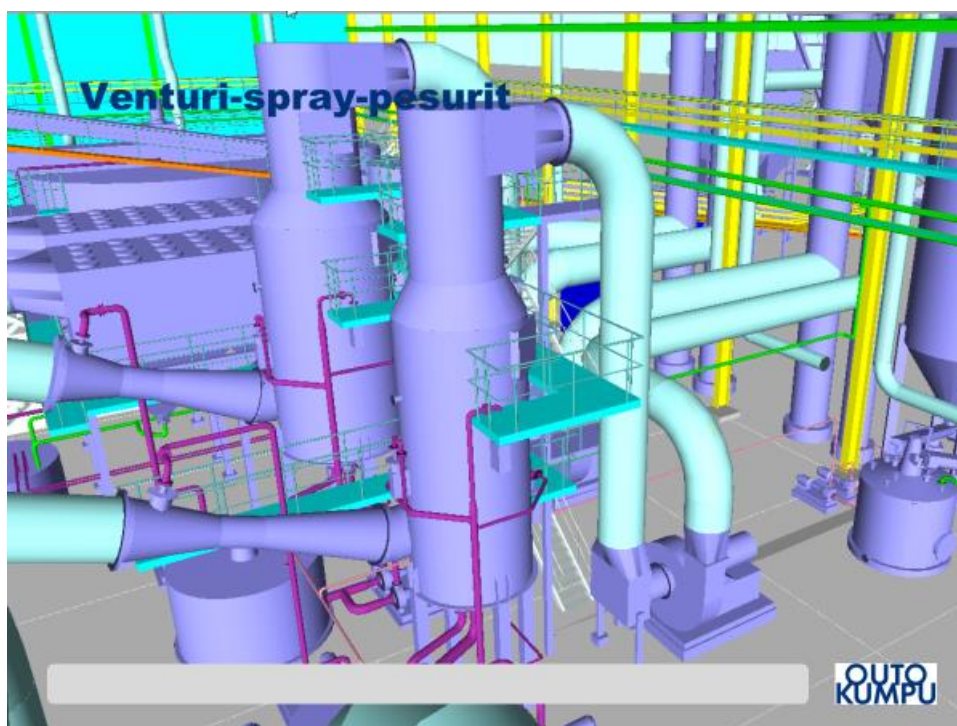
Toisaalta lipeän käyttö ja pintajännityksen väheneminen voi pahimmillaan heikentää pisaranerotimien erotustehokkuutta, jonka vuoksi lipeän annostelu olisi säädettävä mahdollisimman pieneksi.

4.5.2. Pesurin muuttaminen

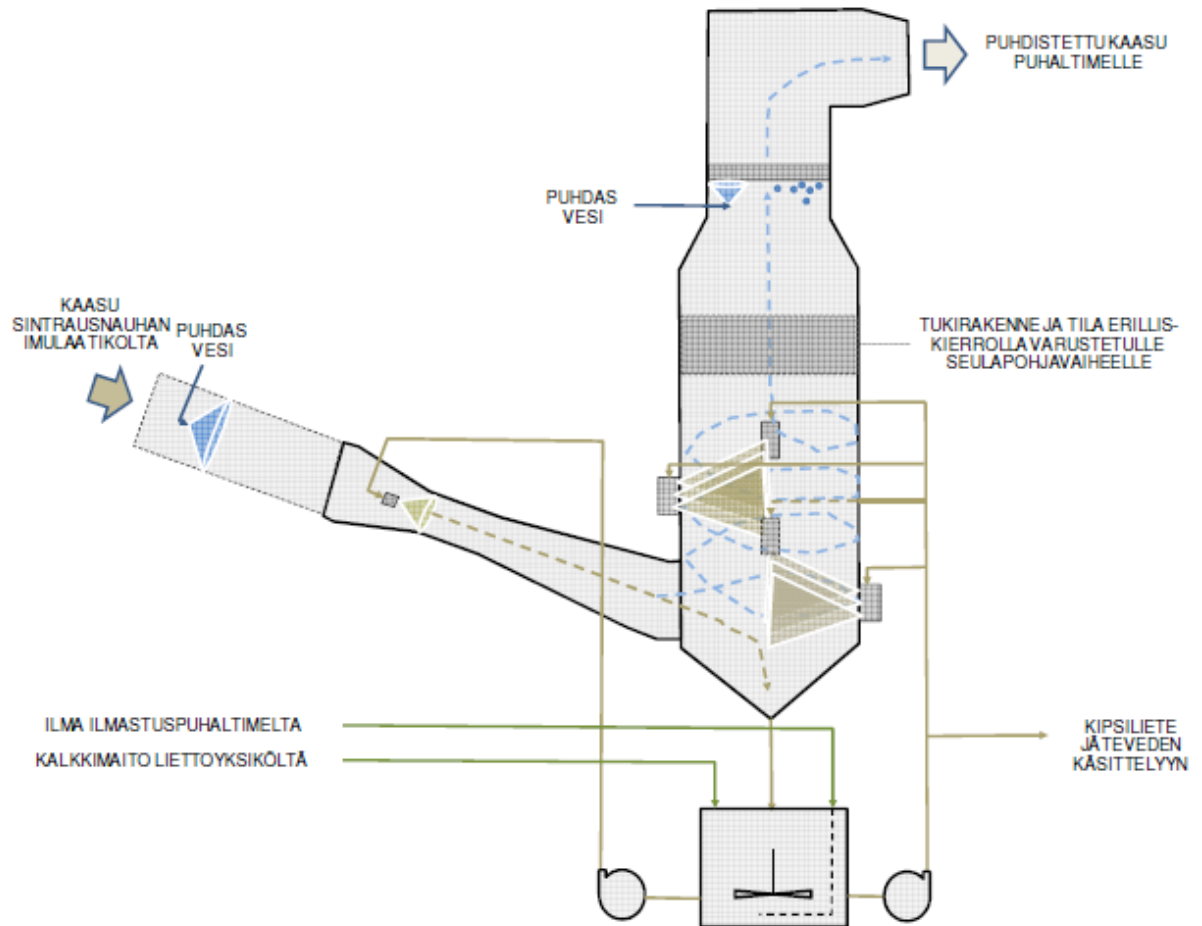
Kaskadipesurin suunnittelussa yksi kriittinen tekijä on kaskadiputkien halkaisijan ja lukumäärän valinta. Näillä vaikutetaan kaasun virtausnopeuteen kaskadiputkissa, millä on selvä vaikutus pesurin tehokkuuteen. Jos nopeus jää liian pieneksi, joudutaan putkia tulppaamaan, jotta nopeus kasvaa auki jäävissä putkissa. Nykyisellä tyypillisellä kapasiteetilla ajettaessa on 1/3 Sintrauslinja 3:n sintrausvyöhykkeen pesurin kaskadiputkista tulpattuna. Pienempi putkinen pesuri saattaisi olla jonkin verran tehokkaampi, mutta tila ei riitä sellaisen rakentamiseen.

Emäksisen veden käyttö ja kipsin hallittu talteenotto on mahdollista tornin mallisessa pesurissa, jossa syntyvä kipsi saadaan valutettua liuoksena pois tornin pohjasta. Kyseessä on ejektori-venturi-spray-pesuri, jollaisia käytetään mm. lannoiteteollisuudessa. SO₂-reduktioksi on luvattu parhaimmillaan 90 %. Hiukkaspäästöistä sen sijaan ei ole käsitystä. Syntyvän kipsilietteen käsittely ja talteenotto vaatisi myös huomattavia laitemuutoksia.

Hyödyllisenä sivutuotteena olisi emäksinen jätevesi, jolla voitaisiin kontrolloida liukoisten metallien saostumista prosessivesissä FeCr-tehtaalla. Jätevettä ei synny kovin paljoa, koska pesulietettä kierrätetään pesutorneissa, ja vain väkevöitynyt liete poistetaan ja kipsi saostetaan selkeyttimessä.



Kuva 7. Ejektori-venturi-spray pesurien mallinnus Sintrauslinjan kuumennus- ja sintrausvyöhykkeille.



Kuva 8. Ejektori-venturi-spray pesurin periaate.

Kustannusarvio Sintrauslinja 3:n kuumennus- ja sintrausvyöhykkeille sovellettuna

- Pesurit 2 kpl	500 t€
- Kipsilietteen käsittelysäiliöt 3 kpl	100 t€
- Pumput, sekoittimet ja putket	300 t€
- Sähköistys ja automaatio	200 t€
- Asennus	200 t€
- Kustannusvaraus	300 t€
- Yhteensä	1600 t€

4.5.3. Muut tekniikat

Muista SO₂-poistomenetelmistä kyseeseen voisi tulla puolikuiva menetelmä, jossa kuumaan kaasuun dispergidaan emäsreagenssia ja syntyvä kuiva kiintoaine suodatetaan kuitu- tai

sähkösuodattimella. Tällaisessa prosessissa kosteuden ja lämpötilan hallinta lienee ongelmallista ja vaatisi melkoisia investointeja.

5. Toimenpiteet

- Suunnitellaan ja asennetaan kaasun kostutuslaitteisto Sintraamo 3:n sintrausvyöhykkeelle ennen pesuria vuoden 2018 aikana. Testataan erilaisia vesimääriä, pisarakokoa ja veden laatua.
- Mikäli vaikutus on merkittävä, monistetaan järjestelmä Sintraamo 2:lle ja Sintraamo 3:n kuumennusvyöhykkeelle.
- Tarvittaessa kokeillaan lipeän sumutusta samalla peruslaitteistolla. Annostelulaitteisto ja säiliö vuokrataan. Testataan lipeän vaikutus SO₂-päästöön ja toisaalta vesistön sulfaattipäästöön. Toteutus vuoden 2019 aikana.
- Tarvittaessa suunnitellaan kaskadipesureiden tilalle ejektori-venturi pesurit vaihteittain Sintraamo 3:lta alkaen. Suunnittelu alkaa aikaisintaan vuoden 2019 aikana.
- Siirytään toistaiseksi Sintraamo 3:n sintrausvyöhykkeen SO₂-päästömittauksessa laskennalliseen seurantaan Q1/2018 aikana.
- Pyritään edelleen parantamaan käytössä olevan SO₂-mittarin luotettavuutta yhteistoiminnassa laitetoimittajan kanssa.
- Etsitään vaihtoehtoisia mittalaitteita SO₂-pitoisuuden mittaukseen.

6. Viitteet

1. Maija Mehtälä: NO_x-päästöt ferrokromituotannossa – tilannekatsaus 2016, Outokumpu Oy sisäinen raportti TRC20160015, 17 s. Liitteenä
2. Henna-Maria Jänkälä: Kromiittipellettien sintrauskaasujen puhdistus, Diplomityö, Oulun yliopisto, 2016, 143 s. Sisällysluettelo liitteenä.

NO_x-päästöt ferrokromituotannossa – tilannekatsaus 2016

Maija Mehtälä

Tiivistelmä

Outokumpun Tornion tehtaiden tuottamat NO_x-päästöt ovat viime vuosina olleet n. 1570 tonnia vuodessa. Tästä Ferrokromitehdas tuotti noin 48 prosenttia (760 t/a), josta sintraamoiden osuus oli 97 prosenttia (740 t/a). Uuden sintraamon avaaminen ja kromiittipellettien tuotannon tuplaantuminen vuonna 2012 nosti Ferrokromitehtaan tuottamien vuotuisten typen oksidien määrää samassa suhteessa. Näin ollen NO_x-päästöt tuotettua ferrokromitonnia kohti eivät ole laajennuksen myötä kasvaneet.

Sintraamojen poistokaasujen NO_x-pitoisuudet ovat olleet 330–930 mg/Nm³. Kesäkuussa 2016 vahvistettu BAT-päätelmä ei määrittele ferrokromin tuotantoa koskevia NO_x-päästörajoja. FeCr-tuotantoa koskee yleisesti pyrometallurgisissa prosesseissa ilmaan johdettavien NO_x-päästöjen ehkäisemiseksi määritetyt Low-NO_x tai happipolttimet, tai savukaasujen takaisinkierrätys. Näillä ei voida kuitenkaan vaikuttaa sintrausprosessin NO_x-päästöihin, koska valtaosa syntyvistä NO_x:sta on ns. polttoaine-NO_x:a, joka muodostuu pellettien sintrausenergiana käytettävän koksen palamisesta.

Polttoprosesseihin yleisesti käytetyt sekundääriset NO_x:n poistomenetelmät vaativat toimiakseen yli 300 °C:een lämpötilan. Sintrausprosessin poistokaasut ovat tehokkaan kaasujenkierrätyksen ansiosta vain hetkellisesti korkeintaan n. 150 °C astetta. Kaasujen lämmittäminen pelkästään niiden puhdistamiseksi lisäisi päästöjä ja kustannuksia.

Primäärisenä keinona sintrausprosessin NO_x-päästöjen vähentämisessä olisi löytää vähätyppinen polttoaine. Tutkimuksissa potentiaalisiksi vaihtoehdoksi nousevat biopolttoaineet. Myös pellettien kaksivaiheisella granulointimenetelmällä on osoitettu olevan vaikutusta NO_x:n muodostumisessa. Sekundäärisistä menetelmistä SCR- sekä yhdistelmätekniikoilla on saatu laboratoriomittakaavassa hyviä tuloksia alhaisissakin lämpötiloissa. Sekä primääri- että sekundäärimenetelmien tutkimus kromiittipellettien sintrauksessa on vielä kehitysvaiheessa, mutta tulevaisuudessa voidaan mahdollisesti hyödyntää molempia menetelmiä NO_x-päästöjen vähentämiseksi.



1. Johdanto

1.1 Yleistä

Palamisprosessissa syntyy typen ja hapen reaktioissa ympäristölle ja terveydelle haitallisia typpiyhdisteitä. Ne vaikuttavat ympäristöön lisäämällä mm. savusumun muodostumista sekä happamia sateita, jotka laskevat maaperän ja vesistöjen pH-arvoa. Ihmisen terveyteen ne vaikuttavat lisäämällä mm. hengitystieinfektioita, astmaa ja keuhkojen vajaatoimintaa. Typpiyhdisteistä merkittävimpiä ovat typpimonoksidi (NO) ja typpidioksidi (NO₂). Energiantuotannon polttoprosesseissa muodostuu myös dityppioksidia (N₂O, ilokaasu), joka vaikuttaa merkittävästi yläilmakehän otsonin katoamiseen. Näitä typpiyhdisteitä kutsutaan yhteisnimellä typen oksidit (NO_x).^[1]

Suomessa NO_x-päästöt ovat vähentyneet 1990-luvun alusta lähtien. Vuonna 1990 typenoksidien kokonaispäästöt olivat 285 000 t/a ja vuonna 2012 vastaavasti 147 000 t/a, eli vähennystä on tapahtunut lähes 50 %. Vuonna 2012 yli puolet NO_x-päästöistä tuotti energiasektori ja vajaa puolet oli peräisin liikenteestä. Tehdasteollisuuden NO_x-päästöt olivat noin 16 % koko Suomen NO_x-päästöistä. Metallien jalostuksen ja metallituotteiden valmistuksen osuus typen oksidien kokonaispäästöistä oli noin 2 %. Liikenteen päästöt ovat vähentyneet 2000-luvulla neljänneksen, vaikka liikennemäärät ja polttoaineiden käyttö on lisääntynyt. Päästöjen vähenemiseen ovat vaikuttaneet vähäpäästöisemmät polttoaineet, kehittyneemmät moottoritekniikat ja katalysaattoreiden yleistyminen. Suomen teollisuuden NO_x-päästöjen laskussa on panostettu polttotekniikkaan, ja sen kehittymisellä on ollut suurin vaikutus teollisuussektorin NO_x-päästöjen alenemisessa.^[2,3]

Pohjois-Suomen aluehallintovirasto on myöntänyt Outokumpu Chrome Oy:n ferrokromitehtaalle ja Outokumpu Stainless Oy:n jaloterästehtaalle ympäristöluvan (lupapäätös nro 83/12/1 15.8.2012). Ympäristöluvan lupamääräyksessä 10. veloitetaan luvan saaja aktiivisesti seuraamaan "sintraamojen poistokaasujen NO_x- ja SO₂-päästöjen käsittelyn tekniikoiden ja niiden kustannusten kehittymistä sekä kehitettävä omia prosesseja siten, että kyseiset päästöt jäävät mahdollisimman pieniksi".^[4]

1.2

1.3 Typen oksidien muodostuminen polttoprosessissa

Noin 95 % tai enemmän NO_x-päästöistä koostuu NO:sta. NO₂:n osuus on alle 5 %, mutta NO- ja NO₂-päästöjen ympäristövaikutukset ovat samankaltaisia NO:n hapettuessa ilmakehässä melko nopeasti NO₂:ksi. Typen oksideja muodostuu polttoprosessissa kolmella eri tavalla: ¹⁾ terminen NO_x, ²⁾ nopea eli prompt-NO_x sekä ³⁾ polttoaine-NO_x. Muodostumismekanismeista tärkeimmät ovat terminen ja polttoaine-NO_x.

1.3.1 Terminen NO_x

Terminen NO_x syntyy, kun ilman typpi reagoi palamisilman hapen kanssa korkeassa lämpötilassa (T > 1300 °C). NO:n muodostuminen polttoilman tuestä vaatii typpimolekyylin vahvan sidoksen katkeamista. Alle 1400 °C lämpötilassa termisen NO:n muodostumisnopeus on käytännössä merkityksetöntä, kun taas lämpötilan noustessa yli 1600 °C typpimonoksidin muodostuminen kiihtyy voimakkaasti. Typen ja hapen välillä tapahtuva suora reaktio on korkeissakin lämpötiloissa liian hidas muodostaakseen poltto-olosuhteissa merkittäviä määriä typen oksideja. Polttoilman tuestä voi kuitenkin muodostua NO_x:a kohtuullisella nopeudella liekissä olevien radikaalien reagoitessa ilman molekulaaritypen kanssa.^[5]

Zeldovichin mekanismin mukaan termisen NO:n muodostumiseen vaikuttaa atomaarinen happi. Sen läsnä ollessa N₂-molekyylistä muodostuu NO-molekyyli ja typpi-atomit, joka edelleen reagoi nopeasti NO:ksi. Atomaarisen hapen määrään vaikuttaa lämpötila: O-atomien määrä nousee lämpötilan noustessa. Kokeellisesti on osoitettu alle 1600 °C asteessa NO_x-pitoisuuksien olleen alle 200 ppm ja 1950 °C asteessa 12 000-13 000 ppm. Polttoaine-ilma -suhteella on käytännön merkitystä vasta kun käytetään suurta



ilmaylimäärää. Polttoaineilylimääräisessä liekissä matala happipitoisuus hidastaa reaktiota. Myös ilman viipymäajalla liekin kuumimmassa kohdassa on merkitystä. Eniten termisen NO:n muodostumiseen vaikuttaa kuitenkin palamislämpötila.^[5]

1.3.2 Nopea NO_x

Nopea NO_x muodostuu hiilivetyradikaalien läsnä ollessa. Kun ilman typpi reagoi tietyssä kohden liekkiä runsaina esiintyvien hiilivetyradikaalien kanssa, muodostuu epästabiileja väliyhdisteitä. Kun väliyhdisteet edelleen reagoivat korkeassa lämpötilassa (1600–1800 °C) ilman hapen kanssa, muodostuu typpimonoksidia. Normaleissa kuumissa, happiylimääräisissä liekeissä nopean NO:n osuus on noin 5 %, kun taas hiilivetypolttolaitteilla se voi muodostaa jopa yli 25 % NO_x-päästöistä. Lämpötilalla ei ole vaikutusta nopean NO_x:n muodostumiseen.^[5]

1.3.3 Polttoaine-NO_x

Polttoaineen orgaanisten typpiyhdisteiden hajotessa ja edelleen reagoidessa liekissä hapen kanssa muodostuu typen oksideja. Polttoaine-NO_x:n muodostuminen alkaa huomattavasti alemmissa lämpötiloissa (noin 1000 °C) verrattuna termisen NO_x:n muodostumiseen. Polttoaineessa olevan typen määrä on pienempi kuin polttoilman, mutta polttoaineen orgaanisesti sitoutunut typpi hapettuu hyvin herkästi ja on huomattavasti reaktiivisempaa kuin molekulaarinen typpi. Tämän voi havaita sidosenergioista: polttoaineen tyypellä sidosenergia on tyypillisesti noin 560 kJ/mol ja molekulaarityypellä 941 kJ/mol. Molekulaarityypen sidosenergia on korkein luonnossa esiintyvä sidosenergia.^[5]

Useissa kokeissa on todettu polttoaineen orgaanisen typen olevan merkittävä NO_x-päästöjen lähde. Jo pienikin määrä orgaanista typpeä polttoaineessa lisää savukaasujen NO_x-pitoisuuksia. Esimerkiksi poltettaessa hiiltä, jonka typpipitoisuus on 0,5–2 %, on muodostuneesta NO:n määrästä 50–90 % peräisin polttoaineeseen kemiallisesti sitoutuneesta tyypestä. Tästä johtuen typpeä sisältävien polttoaineiden NO_x-päästöt ovat yleensä selvästi suuremmat kuin typpittömien polttoaineiden. Hiilen sisältämä typpi koostuu pääasiassa aromaatteisista yhdisteistä, kuten pyridiini, pyrroli ja amiini, jotka hajoavat mm. HCN ja NH₃ -molekyyleiksi.^[5]

2. Primääriset ja sekundääriset poistomenetelmät

NO_x-päästöjä voidaan vähentää sekä primäärisesti että sekundäärisesti. Primääriset menetelmät vähentävät polttoprosessin typen oksidien muodostumista ja sekundäärisillä menetelmillä puhdistetaan prosessissa jo muodostuneita NO_x-kaasuja. Ensisijaisesti tulisi käyttää mahdollisuuksien mukaan primäärisiä menetelmiä ja näin estää haitallisten kaasujen muodostuminen.

Primääriset menetelmät

Palamisessa muodostuviin NO_x-päästöihin voidaan vaikuttaa primäärisesti muuttamalla palamisolosuhteita ja/tai valitsemalla vähätyppinen polttoaine. Olosuhteiden päämuuttujia päästöjen vähentämisessä ovat lämpötila, palamisvyöhykkeen happipitoisuus sekä viipymä. Termisen NO_x:n muodostumista voidaan vähentää laskemalla kattilan ja liekin lämpötilaa alle 1300 °C sekä pitämällä viipymä polttokattilassa mahdollisimman lyhyenä. Polttoaine-NO_x:n vähentäminen onnistuu parhaiten valitsemalla polttoaine, joka sisältää mahdollisimman vähän typpeä, sekä estämällä happirikkaan liekin muodostuminen. Polttotekniset typen oksidien vähentämiskeinot ovat investointi- ja käyttökustannuksiltaan edullisia verrattuna savukaasujen puhdistusmenetelmiin.^[1]

Typen oksidien muodostumista polttoprosessin yhteydessä voidaan vähentää:

- valitsemalla vähätyppinen polttoaine
- savukaasujen kierrätyksellä
- lämpöpintojen lisäyksellä



- vähentämällä ilman esilämmitystä
- vaiheistetulla poltolla
- pelkistämällä NO_x maakaasulla
- veden ja höyryn lisäyksellä liekkiin
- Low-NO_x - ja varaavilla (regeneratiivisilla) polttimilla
- leijukerros-, happi- tai katalyyttisellä poltolla

Sekundääriset menetelmät

Poltossa muodostuneita savukaasuja voidaan puhdistaa sekundäärisesti joko kuiva- tai märkämenetelmillä. Kuivamenetelmissä typen oksidit muutetaan typeksi pelkistämällä ne tietyillä aineilla, ja mukana voi olla myös katalyytti. Märkämenetelmissä savukaasut ohjataan vesiliuokseen, joka yleensä poistaa samanaikaisesti sekä NO_x:t että rikkidioksidin, tai vaihtoehtoisesti NO hapetetaan NO₂:ksi, joka absorboidaan johonkin liuokseen. Märkämenetelmien absorptiotehokkuudet ovat yleensä melko alhaisia ja niissä muodostuu suuria määriä käsittelyä vaativia jätevesiä. Kuivamenetelmissä ei synny sivutuotteita. Se on myös yksinkertaisempi sekä taloudellisempi menetelmä kuin märkäprosessi. Kuivamenetelmien heikkouksina voivat olla niiden herkkyyys rikkidioksidille sekä muille savukaasuissa oleville partikkeleille. ^[1]

Kuivamenetelmät typen oksidien poistossa

Savukaasujen puhdistustekniikoista suurin osa on kehitetty energiaa tuottaviin polttolaitoksiin, joissa kaasujen lämpötilat ovat korkeita. Myöhemmin niitä on mukautettu sopimaan myös muihin kaasupäästöjä tuottaviin prosesseihin.

SCR-menetelmä (Selective Catalytic Reduction)

SCR-menetelmä, eli selektiivinen katalyyttinen pelkistäminen on tällä hetkellä tehokkain sekundäärinen tapa poistaa savukaasujen typen oksideja. Yleisesti käytetyin NO_x:n puhdistusmenetelmä on selektiivinen katalyyttinen puhdistus ammoniakkin avulla (NH₃-SCR), jonka avulla NO_x-päästöjä saadaan vähennettyä jopa 85 %. Katalyyttiä tarvitaan riittävän reaktionopeuden saavuttamiseksi alhaisessa lämpötilassa (350–500 °C, joissakin tapauksissa pidemmällä viipymällä alin reaktiolämpötila 250 °C). Katalyyttejä on useita, joista yleisimmin käytettyjä ovat vanadiinioksidi (V₂O₅) ja wolframoksidi (WO₃), jotka ovat sidottuja titaanidioksidi (TiO₂) -pohjaiseen kantajaan. Yleisesti SCR-menetelmässä aktiivisena aineena on siirtymämetallioksidi. Kantajamateriaaleja ovat mm. metallien oksidit, zeoliitti ja aktiivihili. Katalyytin pinnalla tapahtuvissa pelkistysreaktioissa tapahtuu myös epätoivottuja reaktioita, esim. vanadiinipohjaisilla katalyyteillä rikkidioksidin hapettumista rikkitrioksidiksi. Ammoniakin annostelun tulee olla tarkoin säädeltyä, jotta saadaan pidettyä reaktion kannalta optimaalinen NH₃/NO_x -suhde typen poiston maksimoimiseksi. Säättely on tärkeää myös ammoniakkipäästöjen välttämiseksi. Koska menetelmä vaatii toimiakseen tietyn, tarkan lämpötila-alueen, laitteistoon joudutaan usein rakentamaan lämmönsiirrinlaitteisto savukaasujen lämpötilan säätöä varten. ^[1,6]

Viimeaikoina zeoliittipohjaiset katalyytit ovat syrjäyttäneet metallioksideihin pohjautuvia katalyyttejä. Erityisesti Fe-ZSM-5 -katalyyttiä on käytetty sekä NH₃-SCR että HC-SCR (hiilivety) -menetelmissä. Zeoliittipohjaisilla katalyyteillä saadaan suurempi typen oksidien konversio matalammassa lämpötilassa ja ne kestävät hyvin reaktio-olosuhteissa, joissa on mm. vettä ja rikkidioksidia. Muun muassa nanokiderakenteisia zeoliitti Y -katalyyttejä on tutkittu typen oksidien ammoniakkipelkistyksessä. Potentiaalisin vaihtoehto tällä hetkellä on natrium Y (NaY) -katalyytti, jonka on osoitettu laboratorio-olosuhteissa pelkistävän typen oksideja tehokkaasti matalissa lämpötiloissa, jopa 20 °C asteessa. Katalyyttien käytöllä on myös haittapuolia, kuten katalyytin rajallinen elinikä, myrkyttyminen savukaasujen komponenteista sekä pölyn aiheuttama eroosio. HC-SCR menetelmää on kehitetty viimeisen 20 vuoden aikana ja sen ennustetaan tällä hetkellä olevan erittäin lupaava vaihtoehto typen oksidien puhdistuksessa. Hiilivetyjen etuna ammoniakkiin nähden on niiden helpompi kuljetus ja varastointi sekä vaarattomammat sivupäästöt. ^[6]



Yritykset ovat kehittäneet polttolaitoksille vähäpäästöisempää polttotekniikkaa sekä puhdistusmenetelmiä kiristyvien päästövaatimusten myötä. Oilon Oy on tuonut markkinoille teollisuusmittakaavassa maakaasun polttoon katalyyttisen tekniikan, jolla päästään alle 30 mg/m³ NO_x-päästöissä, laboratorio-olosuhteissa jopa alle 10 mg/m³. Menetelmässä käytetty katalyytti pelkistää typen oksidit ja hapettaa jäljelle jäävät palamattomat jakeet. Jäännöshapen määrä on laskettu minimiin, joten polttimeen hyötysuhde on maksimaalinen. [7]

SNCR-menetelmä (Selective Non-Catalytic Reduction)

Selektiivisessä ei-katalyyttisessä menetelmässä typpimonoksidi pelkistetään typeksi ja vedeksi ilman katalyyttiä. Reagenssina käytetään yleisimmin ammoniakkia tai ureaa, sekä myös ammoniumsuoloja, isosyaanihappoa ja amiineja. SNCR-menetelmä on yksinkertainen ja soveltuu hyvin tasalämpöisille poltoille. Se vaatii korkean optimilämpötilan (850–1100 °C) ja sen tehokkuus vaihtelee 30–80 %:n välillä. Lämpötilan ollessa liian matala, NH₃ hajoaa hitaasti ja muodostuu ammoniumpäästöjä. Liian korkea lämpötila laskee selektiivisyyttä ja pelkistyskemikaalit reagoivat hapen kanssa muodostaen typpimonoksidia. SNCR-tekniikassa ongelmia aiheuttaa kapea lämpötilaikkuna, joka edellyttää ohjausjärjestelmiltä jatkuvaa sopivan lämpötilaikkunan seurantaa sekä uunissa että polttimessa, sillä lämpötilat muuttuvat syötteen ja tuotantonopeuden muuttuessa. SNCR-tekniikassa on kehitteillä yhdistelmätekniikoita, joissa hyödynnetään SNCR-menetelmän kanssa yhdessä mm. SCR-tekniikkaa, uudelleenpoltoa, säteilytystä, elektronisuihkutusta ja plasmatekniikkaa. Nontermaalinen plasmatekniikka on osoittautunut lupaavaksi tutkimuskohteeksi, sillä sen avulla voidaan tällä hetkellä laboratorio-oloissa vähentää yhtäaikaaisesti typen ja rikin yhdisteistä matalissakin lämpötiloissa. [1,6]

NSCR-menetelmä (Non-Selective Catalytic Reduction)

NSCR-menetelmässä eli ei-selektiivisessä katalyyttisessä pelkistyksessä CO, NO_x ja hiilivedyt muutetaan CO₂:ksi ja N₂:ksi katalyyttisesti. Menetelmä on yleisesti käytössä pakokaasujen puhdistuksessa. Joitakin teollisuuden käytössä olevia laitteistojakin on, mutta ne vaativat erittäin tarkat ja tasaiset käyttöolosuhteet toimiakseen halutulla tavalla. Katalyytin ja sensoreiden ikääntyessä laitteiston toimintaa joudutaan säätämään uudelleen koko katalyytin eliniän ajan. [8]

Bioprosessit

Bioprosessit ovat varsin uusi teknologia prosessikaasujen käsittelyssä. Biologisia systeemejä voidaan operoida huoneenlämmössä, ja niitä on käytetty isossa mittakaavassa onnistuneesti mm. hajuhaittojen ja VOC-yhdisteiden poistossa. NO_x-päästöjen vähentämiseksi tutkimuksissa on käytetty mm. rumpubiofilttereitä sekä biotrickling-filttereitä, joissa on yhdistetty biofilteri ja biopesuri. Tutkimuksissa on käytetty biofilttereitä, joissa materiaalina on ollut mm. orgaanisista aineista, kuten puulastuja ja kompostimateriaalia, sekä tunnetusti typen oksideja hajottavista bakteereista muodostettuja biofilmejä. Typen oksideja on saatu vähennettyä laboratorio-olosuhteissa 42–99 % riippuen menetelmästä. Bioprosessien kapasiteetit typen oksidien poistossa ovat toistaiseksi melko pieniä. [6]

Märkämenetelmät typen oksidien poistossa

Poistokaasuissa typpi esiintyy yleensä huonosti veteen liukenevana monoksidina (95 %). Märkämenetelmissä, jotka perustuvat kaasukomponentin absorboimiseen nesteeseen, NO on hapetettava paremmin veteen liukenevaan NO₂-muotoon. Teollisuudessa on käytössä kolme märkämenetelmää: ¹⁾ NO:n hapetus kaasufaasissa ja sitä seuraava absorptio, ²⁾ NO:n hapetus ja absorptio nestefaasissa, ja ³⁾ kompleksimuodostus (metallikelaattisysteemit). Hapetus voidaan tehdä mm. fotokatalyyttisen oksidaation, otsoni-injektion tai plasmatekniikan avulla. Märkämenetelmät ovat monimutkaisia sekä kalliita, ja niissä syntyy jatkokäsittelyä vaativia jätteitä. Niillä saavutetut absorptiotehokkuudet ovat yleensä melko alhaiset ja tehdasmittakaavassa on käytössä vain harvoja sovelluksia (esim. urean, natriumhydroksidin ja vetyperoksidin käyttö). [1,6]

Plasma- ja otsoni-injektio menetelmiä kehitetään jatkuvasti, sillä niillä voidaan poistaa samanaikaisesti sekä typen että rikin yhdisteitä. Tutkimuksia on tehty mm. elohopean ja typen oksidien samanaikaisesta poistosta,



ja tulokset ovat olleet lupaavia. Myös kuiva- ja märkäpuhdistuksien yhdistelmiä on tutkittu, mutta niissä investointi- ja käyttökustannukset nousevat huomattavasti. ^[6]

Yhdistetyt rikki- ja typpiyhdisteiden poistomenetelmät

Nykyään tutkimus- ja kehitystyön suunta on yhdistelmätekniikoissa, joilla voitaisiin puhdistaa samanaikaisesti useita eri komponentteja, mm. NO_x-, SO_x-, elohopea- ja VOC-yhdisteitä.

Elektronisuihkumenetelmällä saadaan vähennettyä samanaikaisesti sekä typen että rikin yhdisteitä. Menetelmässä elektronisuihku muodostaa radikaaleja, jotka reagoivat typen ja rikin oksidien kanssa muodostaen typpi- ja rikkihappoa. Ammoniakkin läsnä ollessa hapot voidaan muuntaa ammoniumsulfaatiksi ja ammoniumsulfaatti nitraatiksi, joita voidaan käyttää lannoitteina. Menetelmällä saadaan poistettua jopa 95 % SO₂ ja 85 % NO_x -päästöistä. Teollisessa mittakaavassa elektronisuihkumenetelmä on käytössä ainakin voimalaitoksissa Kiinassa ja Puolassa. ^[9] Pilottilaitosmittakaavassa raskaan polttoöljyn polttolaitoksen savukaasuista, joiden syöttölämpötilat ovat olleet jopa alle 70 °C, on saatu vähennettyä NO_x-päästöjä noin 80 % ja SO₂-päästöjä noin 98 %. ^[10]

Otsoni-injektiota ja adsorptiota on käytetty vähentämään sekä typen että rikin oksideja. NO hapetetaan NO₂:ksi otsoni-injektion avulla, minkä jälkeen seuraa adsorptio Na₂S:n toimiessa pelkistimenä, jolloin NO₂ pelkistyy molekulaaritypeksi (N₂) ja SO₂ rikiksi (S). Menetelmällä saatiin vähennettyä laboratorio-olosuhteissa NO_x:a 95 % ja SO₂:a 100 %. Lisäksi on tehty muita märkämenetelmätutkimuksia katalyyttisiin reaktioihin perustuen sekä alkalisilla pesuliuoksilla, jossa samanaikaisesti vähennetään myös elohopeaa. Tutkimuksissa on saatu hyviä tuloksia alhaisissakin lämpötiloissa (alle 100 °C), mutta toistaiseksi kapasiteetit ovat alhaisia (1–45 l/min). ^[6]

Viime vuosien aikana on tehty useita kuiva- ja märkämenetelmien tutkimuksia, joissa on testattu eri hapetusmenetelmiä, katalyyttejä, apuaineita jne. typen ja rikin oksidien sekä esim. elohopean ja hiilidioksidin yhtäaikaiseen poistamiseen. Menetelmät ovat kuitenkin vielä laboratoriomittakaavassa.

3. BAT-päätelmät ja vertailuasiakirjat

Parasta käytettävissä olevaa tekniikkaa (BAT) **kuvaavat** BAT-vertailuasiakirjat (BREF-asiakirjat, Best Available Techniques Reference) ja jäsenmaita **sitovat** BAT-päätelmät syntyvät jäsenmaiden ja teollisuuden välillä tapahtuvan IPPC-direktiivin mukaisen tietojenvaihdon tuloksena. IPPC-direktiivi on laadittu ympäristön pilaantumisen ehkäisemiseksi ja päästöjen vähentämiseksi. Käytännössä ympäristölupien päästöraja-arvot perustuvat BAT-päätelmiin.

Ferrokromin tuotantoa koskee EU:n ”muuta kuin rautametalleja käyttävän metalliteollisuuden” (ei-rautametallit) BAT-päätelmät ja BAT-vertailuasiakirja. Alkuperäinen BAT-vertailuasiakirja ^[11] on hyväksytty vuonna 2001, ja sen päivittäminen on aloitettu vuonna 2007. Vertailuasiakirjan lopullinen uusi ehdotus ^[12] on päivätty lokakuussa 2014. Kesäkuussa 2016 on hyväksytty uudet BAT-päätelmät ^[13].

BAT-menetelmiä ei voida soveltaa suoraan eri tuotantoprosesseihin, sillä on huomioitava laitoksen maantieteellinen sijainti, paikalliset ympäristöolot ja laitoksen tekniset ominaisuudet. Erityistapauksissa voidaan vahvistaa vähemmän tiukkoja päästöjen raja-arvoja, kun esimerkiksi BAT-päätelmissä kuvattuun tekniikkaan liittyvien päästötasojen saavuttaminen johtaisi suhteettoman suuriin kustannuksiin ympäristöhyötyihin nähden. Jo olemassa olevien laitosten kohdalla tekniikan käyttöönottoa voidaan ajoittaa laitoksen uudistamisen tai peruskorjaamisen yhteyteen. ^[14]

BAT-vertailuasiakirjan mukaan ferroseosten tuotannossa, johon ferrokromin tuotanto kuuluu, pääasialliset päästöt ilmaan ovat pölyt ja kaasut. Merkittävimmät päästöt syntyvät raaka-aineiden käsittelyssä ja kuljetuksessa satamasta varastoon ja varastosta tuotantoon, polttoprosesseissa, sulan laskuissa, metallien

kuljetuksissa ja prosessoinneissa, valuprosesseissa sekä murskauksessa, seulonnassa ja pakkauksessa. Kaasupäästöistä keskeisimpiä ovat SO₂, NO_x, CO, CO₂, fluorivety (HF), polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH), haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC) ja metallit. Sintraamoissa ja pelletointilaitoksilla syntyy myös N₂O ja CH₄ -päästöjä. Päästöt ohjataan ilmaan joko poistoputkista tai ne poistuvat ns. hajapäästöinä riippuen tehtaan suunnittelusta ja käytetystä teknologiasta. Yleensä poistoputkien päästöt monitoroidaan joko jatkuvatoimisella mittauksella tai säännöllisillä kertamittauksilla ja tulokset raportoidaan viranomaisille. ^[12]

BAT-päätelmän (BAT 10) mukaan NO_x-mittauksissa tulee käyttää EN14792 standardin mukaisia menetelmiä ja NO_x-arvot ilmaistaan NO₂-pitoisuuksina. Mittaukset tehdään joko jatkuvatoimisina tai kertamittauksina. Suurille päästölähteille BAT-tekniikkaa on jatkuvatoiminen mittaus, ja jos jatkuvatoimista mittausta ei voida soveltaa, tavallista tiheämpi määräaikainen valvonta. BAT-vertailuasiakirjan mukaan ilmanpäästöjen jatkuvatoimisessa mittauksessa määritetään vuorokausikeskiarvo, joka lasketaan joko tunnin tai puolentunnin mittauksen keskiarvoista. Kertamittaukset tulee tehdä kolmena peräkkäisenä mittauksena, joista jokainen yksittäismittaus kestää vähintään 30 min, ellei toisin mainita. ^[12,13]

Ilmaan johdettavien NO_x-päästöjen ehkäisemiseksi BAT-päätelmä määrittää pyrometallurgisissa prosesseissa, joihin ferrokromin tuotanto kuuluu, käytettäväksi joko Low-NO_x -polttimia, happipolttoa (Oxy-fuel -tekniikka) tai savukaasujen takaisinkierätystä jos käytössä on suihkupolttimia. ^[13]

Päivitetyssä BAT-vertailuasiakirjassa on esitetty korkeahiilisen ferrokromin tuotannossa syntyvien NO_x-päästöjen yleisesti olevan puhdistuksen jälkeen välillä 0,5–1,5 kg NO_x päästöjä / tuotettu FeCr tonni. Asiakirjasta ei kuitenkaan selviä mistä esitetyt luvut ovat peräisin eikä lukujen taustalla olevien referenssikohteiden määrää. Outokumpu Chrome Oy:n NO_x-päästöt vuosina 2010–2015 vaihtelivat 1,3–2,3 kg/t (taulukko 1). ^[12]

Taulukko 1. Outokumpu Chrome Oy:n NO_x-päästöt/ tuotettu FeCr tonni vuosina 2010–2015.

Vuosi	Tuotettu FeCr [t]	NO _x -päästö [t]	NO _x [kg] / FeCr [t]
2015	457 000	580	1,27
2014	441 000	846	1,91
2013	434 000	842	1,94
2012	229 000	526	2,30
2011	231 000	452	1,96
2010	238 000	460	1,93

Taulukkoon 2 on koottu BAT-määritelmässä ja BAT-vertailuasiakirjassa esitettyjä NO_x-päästöjä koskevia tekniikoita ja päästöarvoja, joiden puitteisiin ferrokromin tuotanto kuuluu. Spesifisti ferrokromin tuotannolle ei ole määritetty BAT-määritelmiä koskien typen oksideja, vaan alla olevat tekniikat ja pitoisuusmittaukset on määritetty yleisesti koskien pyrometallurgisia prosesseja.

Taulukko 2. BAT-määritelmässä ja BAT-vertailuasikirjassa esitettyjä NO_x-päästöjä koskevia tekniikoita ja päästöarvoja, jotka koskevat pyrometallurgisia prosesseja.

	Esitettyjä tekniikoita	Esitettyjä päästöarvoja	Pitoisuuksien mittaaminen
BAT-määritelmä	- Low-NO_x -polttimet - Happipolttimet - savukaasun takaisinkierrätys (takaisin polttimeen läpi liekin lämpötilan pienentämiseksi), jos käytössä on suihkupolttimia	Ei esitettyjä raja-arvoja NO _x -päästöille ferrokromin tuotannossa	- EN14792 - NO_x:t ilmaistaan NO₂-pitoisuuksina - Jatkuvatoiminen tai kertamittaus - Suurille päästölähteille jatkuvatoiminen, jos jatkuvatoimista ei voida soveltaa niin tavallista tiheämpi määräaikainen valvonta
BAT-vertailuasikirja	- Low-NO_x -polttimet - Happipolttimet - savukaasun takaisinkierrätys (takaisin polttimeen läpi liekin lämpötilan pienentämiseksi)	NO _x -päästöjen todetaan olevan välillä 0,5–1,5 kg NO _x päästöjä / tuotettu FeCr tonni	- EN14792 - NO_x:t ilmaistaan NO₂-pitoisuuksina - Jatkuvatoiminen tai kertamittaus (vähintään kerran vuodessa)

4. NO_x-päästöt

1.4 Yleistä

Euroopan komission päätöksessä (10.3.2014) teollisuuden päästöistä annetun direktiivin 2010/75/EU 32 artiklan mukaisessa Suomen kansallista siirtymäsuunnitelmaa koskevassa ilmoituksessa määritetään tavoitteet teollisuuden NO_x-päästöjen pienennykselle. Tavoitteena on pienentää Suomen teollisuuden NO_x-päästöjä noin 40 % vuodesta 2016 (35 305 t) vuoteen 2019 (20 361 t).^[15] Suomen valtioneuvoston asetus suurten polttolaitosten päästöjen rajoittamisesta määrittää päästötavoitteet suunnitelmaan kuuluville laitoksille. Taulukkoon 3 on poimittu muutamia esimerkkejä suurten polttolaitosten päästötavoitteista Suomessa.

Taulukko 3. Valtioneuvoston asetus ympäristölain suunnitelmaan kuuluvien laitosten laskennallisista NO_x-päästöistä. Muutama esimerkki tehtaille asetetuista päästöarvoista.^[16]

	Hapen vertailupitoisuudet	NO _x -päästöjen raja-arvo (mg/Nm ³) vuonna 2016	NO _x -päästöjen raja-arvo (mg/Nm ³) vuonna 2019	Kokonaispolttoaineteho 31.12.2010 (MW)
Metsä Fibre Oy Kemin tehdas	6,0	biomassa 600, turve 600, nestemäiset 450	biomassa 250, turve 250, nestemäiset 200	115
Oulun energia, Toppilan voimalaitokset, kattila 4	6,0	kivihiili 200, biomassa 200, turve 200, nestemäiset 400	kivihiili 200, biomassa 200, turve 200, nestemäiset 150	674
Martinlaakson voimalaitos, kattila 2 (Ahlström)	5,9	kivihiili 600, nestemäiset 450, kaasumaiset 300	kivihiili 200, nestemäiset 200, kaasumaiset 100	230
Tornion voima Oy, LK100, LK200, LK400	3,0	nestemäiset 450, kaasumaiset 300	nestemäiset 450, kaasumaiset 300	63



Tornion voima Oy (Tovo) tuottaa merkittävän osan Tornion alueen sähköstä ja lämmöstä. Vuonna 2013 se tuotti sähköä 187 kWh ja lämpöä 480 kWh, josta 321 kWh Outokumpu Oy:lle. Tovo käyttää polttoaineenaan jyrshinturvetta (vuonna 2012: 398 kWh = 43 %), biopolttoaineita (245 kWh = 27 %) ja hähkäkaasua (272 kWh = 30 %). Tovo:n Outokumpu Tornio Worksin tehdasalueella sijaitsevan voimalaitoksen ympäristöluvan mukainen raja-arvo typen oksideille on 230 mg/Nm³ (vrt. FeCr-tehdas kappale 4.2.2). Vuonna 2012 voimalaitoksen typenoksidipäästöt olivat 193,1 tonnia. ^[17] Voimalaitoksessa typen oksideja muodostuu enemmän polton ollessa vajaatehoista. Tuolloin jäännöshapen määrä nousee 2,7 %:sta 5–6 %:iin. Vajaalla teholla toimittaessa polttoaineena käytetään enemmän hähkäkaasua, mikä vaatii korkeamman liekin lämpötilan. Näin ollen olosuhteet ovat otollisemmat termisen NO_x:n muodostumiselle. Voimalaitoksessa käytetään typen oksidien redusoimiseen automatisoitua ammoniakki-menetelmää (SNCR), joka reagoi syntyvän NO:n määrään ja säättää tarvittavan ammoniakkiuoksen syötön optimaaliseen kohtaan polttokattilaa. ^[18]

Ilmatieteen laitos on tehnyt vuonna 2005 kaupunki-ilman typenoksidi- ja hiukkaspitoisuuksien mittaukset kolmessa eri mittauspisteessä Torniossa. Mittaukset tehtiin 1.1.–31.12.2005 välisenä aikana Puuluodon, Näätsaaren ja keskustassa Länsirannan tutkimuspisteissä. Typenoksidien jatkuvatoiminen mittaus suoritettiin Länsirannan mittauspisteessä. Mittauksissa ei ilmennyt NO_x-pitoisuuksien ohjearvojen ylityksiä. Vuorokausiohjearvoon verrattava pitoisuus oli suurimmillaan 81 % ohjearvosta (170 µg/m³) ja tuntiohjearvoon verrattava pitoisuus 55 % ohjearvosta (200 µg/m³), molemmat maaliskuussa. NO_x-pitoisuudet noudattivat selvästi liikenteen rytmiä Tornion keskustassa ja tutkimuksessa todetaan, että Tornion kaupunki ei poikkea ilmanlaadultaan typen oksidien ja hengitettävien hiukkasten pitoisuuksien suhteen muista suomalaisista pienistä tai keskisuurista kaupungeista. ^[19]

1.5

1.6 Ferrokromitehdas

1.6.1 Mittausmenetelmät

Outokummun Tornion tehtailla päästömittauksissa käytetään standardoituja mittausmenetelmiä, mittalaitteiden laadunvarmistuksessa akkreditoitua vertailumittauslaboratoriota ja jaksottaisissa päästömittauksissa ensisijaisesti kyseisiin mittauksiin akkreditoitua päästömittauslaboratoriota. Päästölaskentaa ja raja-arvojen määrittäystä tehtäessä prosessin ja puhdistinlaitteen on oltava normaalissa toiminnassa. Päästöt määritetään ulkoilmaan johdettavasta kaasusta. Päästölaskennassa ja ympäristölupapäätöksen raja-arvossa käytetään mitattavan haitta-aineen pitoisuutta NTP-olosuhteissa ilmoitettuna kuivassa kaasussa. Jotta mitattavan haitta-aineen pitoisuus voidaan tarvittaessa ilmoittaa myös redusoituna siihen happipitoisuuteen, jossa ko. prosessille on asetettu ympäristölupapäätöksessä raja-arvo, määritetään polttoprosessien mittausten yhteydessä myös savukaasun happipitoisuus. ^[20]

Outokumpu Chrome Oy:n tehtaalla sintraamo 2:lla on yksi poistoputki kaikille sintrauslinjan kaasuille kun taas sintraamo 3:lla on neljä erillistä poistoputkea: 2 kuivaukselle, 1 kuumennukselle ja 1 sintraukselle. Sintraamo 2:n poistoputkessa sekä sintraamo 3:n kuumennus- ja sintrausvyöhykkeiden poistoputkissa on otettu vuonna 2013 käyttöön ympäristöluvan mukaiset automaattiset, jatkuvatoimiset mittaukset NO_x-pitoisuuksille. Jatkuvatoimisten mittareiden mittaustieto välittyy automaatiojärjestelmän kautta valvomoihin ja työnjohdolle. Koksiaseman ja ferrokromisulattojen typen oksidit mitataan kertamittauksina.

Sintraamojen jatkuvatoimiset NO_x-pitoisuusmittaukset perustuvat infrapunavalon adsorptioon. Ennen mittausta näytteestä poistetaan kosteus lämmittämällä. Tulokset saadaan pitoisuutena. Kohteissa ei ole käytössä jatkuvatoimista virtaamamittausta. Typen oksidien vuosipäästön määrittämisessä käytetään pitoisuutena mittaustulosten tuntikeskiarvoista laskettua vuosikeskiarvoa ja virtaamana ko. vuoden aikana kullekin poistoputkelle tehtyjen kertamittausten (muutkin kuin NO_x-päästöt) keskimääräistä virtaamaa. ^[20]



Kertamittaukset Tornion tehtailla tehdään kolmen vuoden välein kohteille, joilla on ympäristölupapäätöksessä määritelty NO_x-päästöille raja-arvo, ja viiden vuoden välein kohteille, joihin ei ole asetettu raja-arvoa. Mittaustapahtuma sisältää vähintään kolme yksittäistä mittausta, joista muodostuu mittaussarja, ja ne tekee ulkopuolinen akkreditoitu päästömittauslaboratorio. Mittausten perusteella lasketaan kohdekohtaiset ominaispäästökertoimet (kg/h) ja vuosipäästö määritetään kertoimen ja kohteen käyntituntien (h/a) tulona. ^[20]

Jatkuvatoimisten mittausten vuosipäästöt sekä jaksottaisten kertamittausten kohteiden laskennalliset vuosipäästöt raportoidaan Lapin ELY-keskukselle vuosittain Tornion tehtaiden ympäristönsuojelun vuosiraportissa. Jaksottaisten kertamittausten päästömittausraportit toimitetaan Lapin ELY-keskukselle heti kunkin päästömittauksen jälkeen. ^[20] ELY-keskus on vuositarkastuksessa 2.6.2016 ilmansuojelun osalta edellyttänyt, että toiminnanharjoittaja lisää neljännesvuosiraportointiin myös typen oksidien mittausten raportit. ^[21]

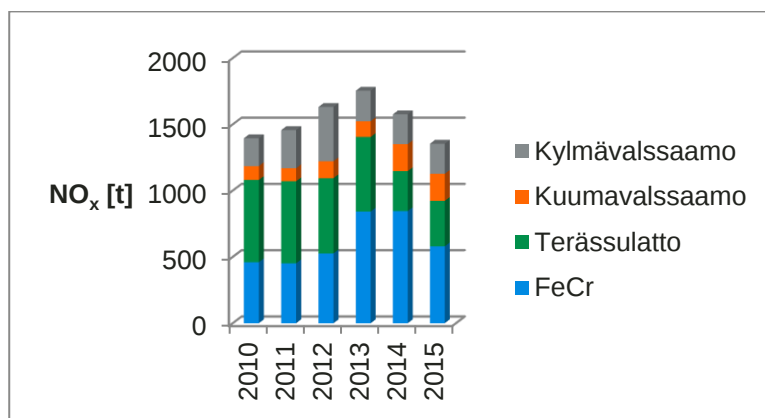
1.6.2 Tornion tehtaiden NO_x-päästöt

Tornion tehtaiden kokonaispäästöt typen oksidien osalta vuosina 2010–2015 on esitetty taulukossa 4 ja graafisesti kuvassa 1. Ferrokromitehtaan kohteille ei ole määritetty ympäristölupapäätöksessä typen oksidien päästöille raja-arvoja. Sintraamo 2:lla poistokaasujen NO_x-pitoisuudet ovat olleet viime vuosina n. 330 mg/Nm³ ja Sintraamo 3:n kuumennusvyöhykkeellä n. 480 mg/Nm³ sekä sintrausvyöhykkeellä n. 930 mg/Nm³. Tornion tehtailla raja-arvot NO_x-päästöille on asetettu askelpalkkiuuneille ja kelainuuneille (enintään 400 mg/Nm³ laskettuna 3 %:n happipitoisuudessa), sekahappoaltaiden ja -peittauksen sekä kylmävalssaamon hehkutusuunien poistokaasuille (enintään 400 mg/Nm³ vuosikeskiarvona laskettuna 3 %:n happipitoisuudessa) ja regenerointilaitoksen poistokaasuille (enintään 100 mg/Nm³ kertamittausten vuosikeskiarvona). Edellä mainituissa kohteissa käytetään BAT-tekniikkaa NO_x-päästöjen vähentämiseksi. Hehkutusuuneja ajetaan pienimmällä mahdollisella happiylimäärällä tai ilmakertoimella, käytössä on Low-NO_x -polttimia sekä SCR-tekniikkaa. ^[20]

Ferrokromitehtaan koksen kuivauksessa syntyneiden typen oksidipäästöjen määrä on pysynyt melko tasaisena (13–18 t/v), samoin ferrokromisulattojen (2–3 t/v). Sintraamojen NO_x-päästöt ovat lähes kaksinkertaistuneet (vuonna 2010 441 t, vuonna 2014 846 t) tuotannon noustessa saman verran, poikkeuksena vuosi 2015. Sintraamo 3 on aloittanut toimintansa elokuussa 2012 ja sulatto 3 marraskuussa 2012. Sintraamo 2:lla sekä Sintraamo 3:n kuumennus- ja sintrausvyöhykkeillä on otettu käyttöön jatkuvatoimiset NO_x-pitoisuusmittarit vuonna 2013. Kattilalaitos on siirtynyt Tornion Voima Oy:lle vuonna 2013.

Taulukko 4. Outokumpun Tornion tehtaiden typenoksidipäästöt (tonnia) vuosina 2010–2015.

Vuosi	Koksen kuivaus	Sintraamot	FeCr-sulatot	FeCr yhteensä [tonnia]	Terässulatto	Kuumavalssaamo	Kylmävalssaamo	Kattilalaitos	Tornion tehtaht yht. [tonnia]
2015	13	564	3	580	343	204	227	-	1354
2014	13	831	2	846	301	204	225	-	1577
2013	18	822	2	842	563	119	230	12	1766
2012	16	508	2	526	568	128	410	21	1651
2011	17	433	2	452	619	98	288	18	1474
2010	17	441	2	460	621	104	210	22	1417



Kuva 1. Tornion tehtaiden typen oksidien päästöt vuosina 2010 – 2015.

1.6.3 Päästömittaukset

Ferrokromitehtaalla ohjelman mukaiset viimeisimmät kertamittaukset on tehty vuosina 2012–2014 (taulukko 5). Kertamittausten yhteydessä mitataan myös virtaama-arvot. Mittausten perusteella lasketaan kohdekohtaiset ominaispäästökertoimet (kg/h). Taulukkoon 6 on koottu vuosien 2012–2015 vuosiraporteissa ilmoitetut Ferrokromitehtaan NO_x-päästöt (t/a) sekä kohteiden poistokaasujen NO_x-pitoisuudet, kaasujen virtaamat/ominaispäästökertoimet ja tuotantotunnit joiden perusteella päästömäärät on laskettu. Kertamittausraportit löytyvät TRC-intrasta ja vuosikertomukset Notes-järjestelmästä.

Taulukko 5. Viimeisimmät kertamittauksina tehty NO_x-päästömittaukset ferrokromitehtaalla.

			Tilavuusvirtaus	NO _x (NO ₂ :na)		
			Nm ³ /h (kuiva)	ppm (kuiva)	mg/Nm ³ (kuiva)	kg/h
Ramboll	12.-13.6.2014	SULATTO 1	2180 ± 790	23 ± 10	46 ± 20	101,6 ± 57
		SULATTO 2	7280 ± 1300	14 ± 9	28 ± 19	171 ± 145
	26.-28.8.2014	KOKSIN KUIVAUS	36859 ± 5800	21 ± 11	43 ± 23	1,58 ± 0,85
NabLabs	7.-8.2.2012	SINTRAAMO 2	-	523	1074	-
	30.7.-1.8.2013	S3 KUIVAUS 1	48497	<1	-	-
		S3 KUIVAUS 2	52833	<1	-	-
		S3 KUUMENNUS	67639	273	561	37,8
		S3 SINTRAUS	28029	508	1044	29,3
	3.5.2013	S3 KUIVAUS 1	50760	-	-	-
		S3 KUIVAUS 2	56880	-	-	-
		S3 KUUMENNUS	80640	373	765	61,7
		S3 SINTRAUS	42480	460	945	40,1
	11.-12.9.2013	ETUKUUMENNUS 3	-	4	8	-

Taulukko 6. Vuosikertomuksissa ilmapäästöjen laskentataulukossa ilmoitetut NO_x-päästöt vuosina 2012–2015. Sintraamo 3 otettiin käyttöön elokuussa 2012 ja Sulatto 3 marraskuussa 2012. Sintraamo 2:lla ja Sintraamo 3:n kuumennus- ja sintrausvyöhykkeillä on otettu jatkuvatoiminen NO_x-pitoisuusmittaus käyttöön kesällä 2013.

Resalat 2010:

	Vuosi	Pitoisuus [mg/Nm ³]	Ominais- päästö- kerroin [kg/h]	Tuotanto [h/a]	Päästö [t/a]		Vuosi	Pitoisuus [mg/Nm ³]	Virtaama [m ³ /h]	Tuotanto [h/a]	Päästö [t/a]		
Koksin- kuivaus-asema	2015	43	1,6	8056	13	Sintraamo 2 sintrausuuni	2015	208	121368	6033	152		
	2014	43	1,6	7989	13		2014	320	129600	7778	323		
	2013	37	2,2	8069	18		2013	440	116640	5439	279		
	2012	37	2,2	7094	16		2012	355	53,9 kg/h	5373	290		
Sulatto 1 siilo- kuumennin 1	2015	46	0,1	8677	0,9	Sintraamo 3 kuivaus 1	2015	<2	67452	7393	0		
	2014	46	0,1	7934	0,8		2014	<2	39352	7790	0		
	2013	18	0,1	8710	0,9		2013	<2	49629	7320	0		
	2012	18	0,1	8547	0,9		2012	Sintraamo 3 yht. 218 t/a					
Sulatto 2 siilo- kuumennin 2	2015	28	0,2	8504	1,5	Sintraamo 3 kuivaus 2	2015	<2	47644	7393	0		
	2014	28	0,2	8074	1,4		2014	<2	46478	7790	0		
	2013	21	0,1	8625	0,9		2013	<2	54857	7320	0		
	2012	21	0,1	7076	0,7		2012	Sintraamo 3 yht. 218 t/a					
Sulatto 3, etu- kuumennus 3	2015	8	2260 m ³ /h	7438	0,1	Sintraamo 3 kuumennus	2015	526	64516	7390	251		
	2014	8	2260 m ³ /h	8480	0,2		2014	371	74005	7789	214		
	2013	8	2500 m ³ /h	8088	0,2		2013	540	74005	7320	293		
	2012	-	-	-	-		2012	Sintraamo 3 yht. 218 t/a					
						Sintraamo 3 sintraus	2015	662	32900	7366	160		
								2014	1176	32112	7785	294	
								2013	965	35255	7320	249	
								2012	Sintraamo 3 yht. 218 t/a				

5. Prosessit ja päästöjen vähentämismenetelmät

Kappaleessa käydään läpi ferrokromitehtaan kolme pääasiallista prosessia sekä niihin liittyviä NO_x-päästöjä ja mahdollisia vähentämismahdollisuuksia. Yleisesti Tornion ferrokromitehtaalla on käytössä laajasti BAT-tekniikkaa kohteissa, joissa se on teknistaloudellisesti mahdollista.

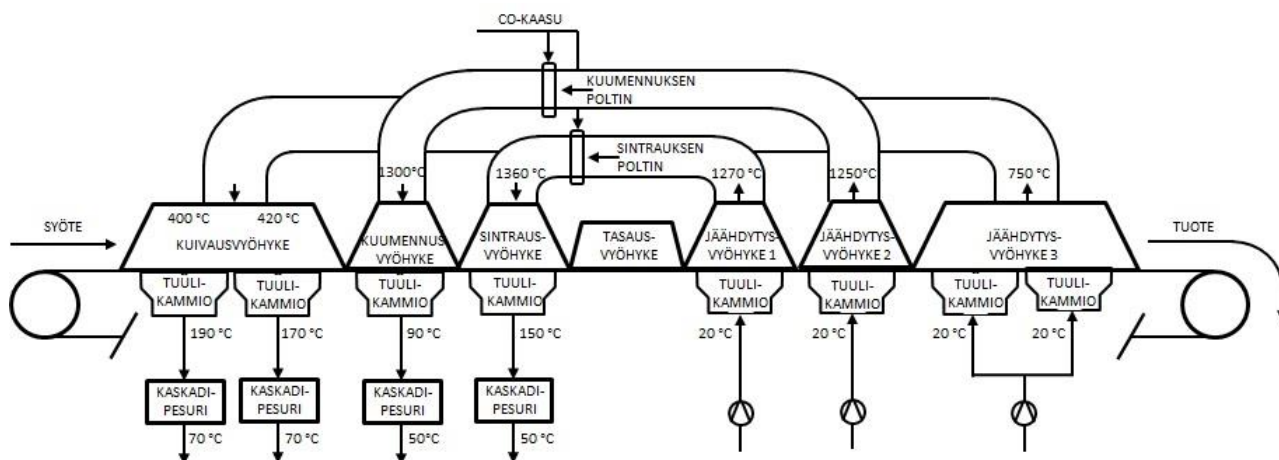
1.7 Koksin kuivaus

Koksia käytetään ferrokromin valmistuksessa sekä hienorikasteen pelletoinnissa että valokaariuuneissa. Sulatusprosessiin käytettävien raaka-aineiden korkeat kosteuspitoisuudet ovat haitallisia ja aiheuttavat yleensä lisääntynyttä energiantarvetta ja hiilen kulutusta. Tämän vuoksi koksi kuivataan kuilu-uuneissa, jolloin sen kosteuspitoisuus laskee ja sulatusprosessiin saadaan oikea määrä pelkistintä. Kuivausprosessin NO_x-päästöt syntyvät CO-kaasun käytöstä polttoaineena ja ne ovat noin 1,5–3 % koko ferrokromitehtaan NO_x-päästöistä. Energiatalouden ja ekologisuuden kannalta on järkevää hyödyntää

FeCr-tehtaalla syntyvä CO-kaasu paikan päällä. Koksinkuivauksessa käytettävät kuilu-uunit sekä muodostuvien savukaasujen puhdistaminen pussisuodattimilla ovat BAT-tekniikkaa. [1]

1.8 Sintraus

Kaivokselta saatava hienorikaste märkäjauhetaan ja pelletoidaan käyttäen bentoniittia sideaineena. Lisäksi pelletointiin lisätään koksipölyä energialähteeksi sekä prosessipölyä. Kromiitipelletit sintrataan hapettavalla jatkuvatoimisella teräsnauhasintrauksella (kuva 2), joka on muihin sintrausmenetelmiin nähden energiankäytön ja päästöjen vähentämisen kannalta parasta käyttökelpoista tekniikkaa. Sintrausprosessissa tarvittava sintrausenergia saadaan kromiitin Fe²⁺:n osittaisesta hapettumisesta Fe³⁺:ksi, koksipölystä ja sähköuunin CO-kaasusta. Käytetyllä sintrausprosessilla saadaan tarvittavat kromiitipellettien lujuusominaisuudet, jotta niitä voidaan käyttää sulatusprosessin raaka-aineena. Märkäjauhatus, pelletointi ja sintraus ovat agglomeroitimenetelmänä BAT-teknologiaa. Sintrausprosessissa hyödynnetään jäähdytyksessä talteen otettua lämpöenergiaa. Kuivaus-, kuumennus- ja sintrausvyöhykkeille tuleva ilma johdetaan jäähdytysvyöhykkeiden läpi, jolloin se lämpenee n. 750–1270 °C asteiseksi, (kuva 2). Tarvittava lisälämpö tuotetaan CO-polttimilla ennen sintraus- ja kuumennusvyöhykkeitä. Lämpö siirtyy pellettipatjaan tehokkaasti, ja tuulikammioista poistuvan kaasun lämpötila on alle 200 °C astetta. Poistokaasujen kiintoaine ja rikki puhdistetaan kaskadipesureilla. Typen oksideihin pesurit eivät tehoa. Pesureilta poistuvan kaasun lämpötila on alle 100 °C. Koska suurin osa pellettien sintrausenergiasta tulee fossiilisista polttoaineista (hienokoksi ja koksipöly), 80–90 % NO_x-päästöistä syntyy näiden palamisesta. [1,22,23]



Kuva 2. Jatkuvatoiminen nauhasintraus. Märkäpelletit syötetään sisään vasemmalta, sintratut pelletit tulevat ulos oikealta.

Ferrokromitehtaan sintraamo 3 käynnistyi elokuussa 2012 ja sulatto 3 marraskuussa 2012. Taulukosta 7 nähdään pellettituotannon lisääntyneen noin 50 % vuodesta 2011 (350 000 t) vuoteen 2014 & 2015 (~690 000 t). Suurin osa ferrokromitehtaan typen oksidien päästöistä (95–98 %) syntyy sintrausprosessissa. Pellettituotannon lisääntyttyä myös sintraamojen NO_x-päästöt ovat lisääntyneet noin 50 % vuodesta 2011 (433 t) vuoteen 2014 (831 t). Vuonna 2015 NO_x-päästöt tuotettua pellettitonnia kohti (0,82 kg/t) olivat kuitenkin selvästi alhaisemmat aikaisempiin vuosiin nähden (1,2–1,38 kg/t).

Vuonna 2015 poikkeavaa vuoteen 2014 verrattuna oli sintraamo 2:n kolmen kuukauden mittainen seisokki (kesä-elokuu). Tuona aikana sintraamo 3:a ajettiin selvästi suuremmalla teholla sekä sen jälkeen hiukan suuremmalla teholla kuin vuonna 2014. Poikkeavaa vuoteen 2014 verrattuna oli myös sintraamo 2:n

ajaminen suurella teholla koko loppuvuoden ajan seisokki jälkeen (n. 4 kk.). Taulukoista 8 ja 9 nähdään eriteltynä sintraamojen NO_x-päästöt. Molemmilla sintraamoilla keskimääräinen NO_x-päästö kiloina tuotettua pellettitonnia kohti on noin 1,2 (1,20–1,28 kg/t). Niemelä toteaa raportissaan ^[22] kromiitipellettien nauhasintrauksessa syntyvien NO_x-päästöjen olevan 0,5–1,3 kg/t pellettejä riippuen syöttömateriaalista ja sintrausolosuhteista, joten vuosien 2010–2015 päästöt (0,82–1,38 kg/t) ovat suurimmaksi osaksi raportissa todettujen arvojen mukaisia.

Taulukko 7. Outokummun Tornion tehtaiden pellettituotanto ja NO_x-päästöt vuosina 2010–2015. Sintraamo 3 on aloittanut toimintansa elokuussa 2012. Sintraamo 2:lla sekä sintraamo3:n kuumennus- ja sintrausvyöhykkeillä on otettu käyttöön jatkuvatoimiset NO_x-pitoisuusmittarit vuonna 2013.

Vuosi	pelletti [t]	NO _x [t]	NO _x [kg]/pelletti [t]
2015	691 000	564	0,82
2014	692 000	831	1,20
2013	666 000	822	1,23
2012	367 000	508	1,38
2011	350 000	433	1,24
2010	344 000	441	1,28

Taulukko 8. Sintraamo 2:n pellettituotanto ja NO_x-päästöt vuosina 2010–2015. Jatkuvatoiminen NO_x-pitoisuusmittaus on otettu käyttöön vuonna 2013.

Vuosi	Pelletti [t]	NO _x [t]	NO _x [kg]/pelletti [t]
2015	249 698	152	0,61
2014	268 441	323	1,20
2013	230 152	279	1,21
2012	216 641	290	1,34
2011	350 368	433	1,24
2010	344 000	441	1,28

Taulukko 9. Sintraamo 3:n pellettituotanto ja NO_x-päästöt vuosina 2012–2015. Sintraamo 3 on aloittanut toimintansa elokuussa 2012. Jatkuvatoiminen NO_x-pitoisuusmittaus on otettu käyttöön vuonna 2013.

Vuosi	Pelletti [t]	Kuumennus		Sintraus		YHT.	
		NO _x [t]	NO _x [kg]/pelletti [t]	NO _x [t]	NO _x [kg]/pelletti [t]	NO _x [t]	NO _x [kg]/pelletti [t]
2015	440 806	251	0,57	160	0,36	412	0,93
2014	424 051	214	0,50	294	0,69	509	1,20
2013	435 684	293	0,67	249	0,57	542	1,24
2012	150 177	-	-	-	-	218	1,45

1.8.1 Termisen NO_x

Sintrausprosessissa termisen NO_x:n muodostumiselle sopivimmat alueet ovat sintraus- ja tasausvyöhykkeet sekä jäähdytysvyöhykkeiden alkuosa. Peltarin ^[5] diplomityössä tehdyistä mittauksista nähdään, että näissä vyöhykkeissä lämpötila pellettipatjassa on paikoin yli termisen NO_x:n muodostumislämpötilan 1400 °C ja keskellä patjaa jopa yli 1550 °C astetta. Sintraus- ja jäähdytysvyöhykkeiden läpi johdetaan ilmvirtaa. Tasausvyöhykkeellä ei ole patjan läpi imettävää ilmvirtausta, mutta mikäli sintrauspatjassa kuitenkin on jäännösilmää tai vastavirtaan kulkeutuvaa ilmaa, reagoi se muodostaen termistä NO_x:a. ^[5]



1.8.2 Polttoaine-NO_x

Polttoaineen typpipitoisuus sekä haihtuvien komponenttien määrä vaikuttaa muodostuvan polttoaine-NO:n määrään. Haihtuvien komponenttien tyyppi reagoi koksijäännöstä herkemmin NO:ksi. Outokumpu Chrome Oy:n käyttämistä koksista analysoidaan järjestelmällisesti haihtuvien komponenttien määrä, mutta kokonaistypen määrittystä ei tehdä. Pelttarin diplomityössä ^[5] on määritetty muutamalle koksilajille, koksialitteelle sekä koksipölylle typpipitoisuus sekä haihtuvien komponenttien määrä. Kokonaistypen määrä vaihteli koksissa 0,65–1,30 %:n, alitteessa 1,19–1,22 %:n ja koksipölyssä 1,13–1,14 %:n välillä. Haihtuvien komponenttien määrä vastaavasti oli koksille 0,9–1,4 %, alitteelle 2,1–2,3 % ja koksipölylle 4,3–4,6 %. Ympäristöluvassa ^[4] kaksin typpipitoisuudeksi esitetään 1–1,1 %. Polttoaine-NO_x:a muodostuu jo noin 1000 °C lämpötilassa, mikä sintrausprosessissa ylittyy kuumennus-, sintraus- ja tasausvyöhykkeillä sekä jäähdytysvyöhykkeiden alkuosassa. Arviolta 20–40 % kaksin tyyppistä reagoi NO:ksi. Osa muodostuneesta NO:sta kuitenkin hajoaa pelkistysreaktioiden vuoksi N₂:ksi. ^[5]

1.8.2.1 Primäärisiä vähentämismahdollisuuksia ja niiden soveltuvuuksia

Primääriset eli polttotekniset menetelmät ovat edullisimpia typen oksidien poistomenetelmiä. Alla on käyty läpi mahdollisia primäärisiä NO_x:n vähentämismahdollisuuksia sekä menetelmien soveltuvuutta nauhasintrauksessa.

1.8.2.1.1 Polttoilma ja poistokaasujen käyttö polttokaasuna

Polttoilman vaiheistuksen tarkoituksena on vähentää hapen määrää alueella, jossa muodostuu typpimonoksidia. Polttoaineen vaiheistuksen periaatteena on pelkistää muodostunut typpimonoksidi typpimolekyyliksi. ^[1]

Sintrausprosessissa hyödynnetään jäähdytyksessä käytettyjä kaasuja kierrättämällä ne uunin loppupäästä alkupäähän, jolloin sintratuista pelleteistä kaasuun siirtynyt lämpö hyödynnetään syöttöpäässä sintrattavan pellettipatjan lämmitykseen. Näin palamisilma johdetaan energiatehokkaasti jäähdytysvyöhykkeiden kautta kuumennus- ja sintrausvyöhykkeille. Palamisilma toimii siis myös loppupään jäähdytysilmana, joten jäähdytysilman määrää ei voida juurikaan muuttaa ilman loppupään liiallista kuumenemista. Lisäksi sintrausuunien kaasukiertojen muuttaminen johtaisi suurempaan lisäenergian tarpeeseen kun kuumennus- ja sintrausvyöhykkeille tulevien kaasujen määrä kasvaisi ja ne jouduttaisiin lämmittämään kokonaan ulkopuolisella energialla. Ellei kaasujen kierrätystä käytettäisi, olisi tarvittavan koksista ja CO-kaasusta saatavan lisäenergian tarve arviolta 2,5–3,5 -kertainen syöttömateriaalista ja ajosta riippuen. ^[22]

Kuumennus- ja sintrausvyöhykkeiden poistokaasujen käyttö polttokaasuna olisi eräänlainen sovellus polttoaineen vaiheistuksesta. Siinä polttokaasuja ja sopivaa lisäpolttoainetta oikein valituissa olosuhteissa hieman polttoaineylimääräisenä poltettaessa lisäpolttoaine ottaisi palamiseen tarvittavan hapen savukaasujen typen oksideista, jolloin typen oksidit reagoisivat molekulaaritypeksi. Sintrausuunilla tämä tarkoittaisi jäähdytyskaasujen muutosta vähemmän hapettaviksi, jolloin raudan hapettuminen jäisi vähäisemmäksi ja siitä saatava energiamäärä pienemmäksi. Tämä johtaisi suurempaan ulkoisen energian tarpeeseen. Tarvittava lisäenergia saataisiin esim. hiilestä tai CO-kaasusta, mikä puolestaan aiheuttaisi suurempia CO₂ ja SO₂-päästöjä. ^[1]

Kasvattamalla mahdollisuuksien mukaan CO-kaasusta saatavan energian määrää suhteessa sintrattavan kromipelletin kaksin määrään voitaisiin sintrausuunin NO_x-päästöjä ehkä jossakin määrin vähentää ^[22].

1.8.2.1.2 Low-NO_x -poltin ja Oxy-fuel -tekniikka

Low-NO_x -poltinten yleisperiaatteena on huippulämpötilan alentaminen, käsittelyajan lyhentäminen huippulämpötila-alueella ja hapen saannin rajoittaminen palamisvyöhykkeellä. Oxy-fuel -tekniikalla, eli



happipoltolla saadaan vähennettyä termisen NO_x:n muodostumista. Poltin toimii kuten ilmapoltin, mutta ilman sijasta käytetään puhdasta happea. ^[1]

Sintrausuunin kaasutilassa ei synny termistä NO_x:a kaasuatmosfäärin lämpötilan ollessa sen muodostumiselle liian matala. Kaasukanavien lämpötila on vielä hiukan matalampi kuin uunien, joten sintrausprosessissa Low-NO_x -polttimien tai oxy-fuel -tekniikan käytöstä kaasukanavissa ei olisi hyötyä. ^[22]

1.8.2.1.3 Pellettien granulointi

Granulointitutkimuksessa testattiin kolmea eri menetelmää rautamalmipellettien granuloinnissa: ¹⁾ perinteinen homogeeninen granulointi, ²⁾ granulointi, jossa koksi granuloiitiin pellettien päälle, ja ³⁾ kaksivaiheinen granulointi (pre-granulaatio), jossa pelletti granuloiitiin niin, että koksi jäi pelletin sisäkerrokseen. Pre-granulointi tehtiin kahdessa eri rummussa: ensimmäisessä rummussa granuloiitiin kaikki koksi ja osa rautamalmeista sekä flukseista, toisessa rummussa loput rautamalmista ja fluksista sekä kierrätetty hienoaines, jolloin pelletille saatiin kaksikerroksinen rakenne. Pre-granulointi nosti palamistehokkuutta, mutta koska koksi oli pelletin sisällä, oli keskimääräinen palamiseen vaadittava aika pidempi kuin muilla pelleteillä. ^[23]

Koksin ollessa pelletin sisäosassa vapautui sintrauksessa polttoaine-NO_x:a hitaammin kuin muilla pelleteillä, polttoaine-NO_x:n konversio laski 59,7 %:sta 49,4 %:iin verrattuna perinteiseen, homogeeniseen pelletointiin. Pre-granuloiduissa pelleteissä koksin palamisalueella on vähähappisempi atmosfääri ja toisaalta korkea CO-pitoisuus pelkistää jo muodostunutta NO_x:a molekulaariseksi typeksi. Parhaat tulokset saatiin, kun puolet pelletistä oli koksipitoista materiaalia (sisäosa) ja puolet koksitonta (pintakerros) ja kun sisäkerroksen ja ulkokerroksen paksuuksien suhde oli 4:1. Pre-granuloiduilla pelleteillä oli hiukan suurempi saanto, tumbler-lujuus ja hyödynnettävyys kuin muilla pelleteillä. ^[23]

Tornion ferrokromitehtaalla valmistetaan perinteisiä homogeenisia kromiittipellettejä. Pelletointiprosessit on rakennettu yksivaiheisiksi ja tilat on mitoitettu yhdelle rummulle per linja. Granulointimenetelmää on kirjallisuuden mukaan testattu laboratorio-olosuhteissa rautamalmipelleteillä. Näin ollen tuloksia ei ole saatavilla menetelmän vaikutuksista kromiittipellettien ominaisuuksiin tai kromiittipellettien sintrausprosessin NO_x-päästöihin. Lisäksi tietoa menetelmän soveltuvuudesta tehdasmittakaavaan ei ole saatavilla.

1.8.2.1.4 Polttoainevalinta

Sintrausprosessissa 80–90 % NO_x-päästöistä syntyy polttoaineena käytetystä koksista. Helpoiten NO_x-päästöjä voitaisiin vähentää valitsemalla vähän typpeä sisältävä polttoaine. Koksiin ja koksipölyyn verrattuna biomateriaalin on todettu sisältävän vähemmän typen sekä rikin yhdisteitä, ja biopolttoaineita on tutkittu koksia korvaavana materiaalina. Toistaiseksi matalatyyppisten polttoaineiden käyttöä sintrausprosessissa on tutkittu vasta pilotti-mittakaavassa. ^[24]

Sakaranaho ja kumppanit ^[25] ovat tutkineet puuhiilen käyttöä koksia korvaavana polttoaineena kromiittipellettien sintrauksessa laboratoriomittakaavassa. Yhteensä 12 erilaisen pellettikoostumuksen avulla testattiin puuhiilen pitoisuuden ja karkeuden vaikutusta pellettien ominaisuuksiin. Tulosten perusteella 25 % puuhiilipitoisuudella voitaisiin mahdollisesti saada teollisesta sintrausprosessista tehokkaampi lämpötilan noustessa nopeammin ja korkeammalle sekä pellettien lujuuden noustessa lämpötilan nousun myötä. 25 %:n puuhiilipitoisuudella pellettien lämpötila nousi nopeammin ja korkeammalle, mikä johtunee puuhiilen nopeammasta palamisesta johtaen myös koksin tehokkaampaan palamiseen. Käytettäessä 50 % puuhiiltä pellettien kylmäpuristuslujuus ja palamisominaisuudet eivät juuri poikenneet täysin koksia sisältäneistä pelleteistä. Tutkimuksen mukaan koksia ei voi täysin korvata puuhiilellä, sillä käytettäessä pelkästään puuhiiltä pellettien lujuus laski joissain tapauksissa jopa 47 %. Korkea, ja eteenkin karkearakaisen puuhiilen pitoisuus pelletissä aiheutti suurempien huokosten muodostumista, mikä todennäköisesti on yksi tekijä lujuuden heikkenemisessä. Optimaalinen puuhiilen

raekoko oli välillä 90–250 µm. Puuhiili palaa koksia nopeammin, joten sen suuri pitoisuus pelletissä aiheuttaa liian nopean ja/tai aikaisen palamisen, jolloin lämpötila ei ole riittävän korkealla riittävän pitkää aikaa sintraantumisen onnistumiseksi optimaalisesti. SO_x-päästöjen arveltiin vähenevän 50 % verrattuna täysin koksipitoisiin pelletteihin. ^[25]

Biopolttoaineen vaikutusta NO_x-päästöihin on tutkittu rautamalmin sintrauksessa. Eräässä tutkimuksessa polttoaineena käytettiin koksipölyä ja biohiiltä Acutissima-tammesta, joka on nopeakasvuinen puulaji ja esiintyy luonnostaan Kiinassa, Koreassa ja Japanissa. Tutkimuksessa pelletoinnissa käytettiin kolmea eri menetelmää, joista tarkemmin Pellettien granulointi -kappaleessa. Koksipölyn typpipitoisuus oli 0,72 % ja biohiilen 0,19 %. Kun biohiilen osuus pelletissä oli 40 % ja pelletit pre-granuloitiin, oli pellettien laatu ja tuotanto jopa hiukan parempi kuin pelkää koksipölyä sisältäneiden pellettien. Käytettäessä 40 % biohiiltä, laski poistokaasujen NO_x-pitoisuus selvästi kaikilla granulointimenetelmillä, perinteisellä granuloinnilla valmistetuilla pelleteillä noin 25 % ja eniten, noin 30 % käytettäessä pre-granulointia. ^[26] Toisessa tutkimuksessa tutkittiin kolmea eri biopolttoainetta: ¹⁾ puuhiiltä, ²⁾ olkhiiltä ja ³⁾ kokoonpuristettua sahanpurua, koksia korvaavana polttoaineena. Pelletit granulointiin perinteisellä tavalla, ja niille määritettiin saanto, Tumbler-arvo, tuottavuus sekä sintrausnopeus. Puuhiiltä voitiin käyttää maksimissaan 40 %, olkhiiltä 20 % ja sahanpurupuristetta 15 % korvaamassa koksipölyä pelletissä niiden ominaisuuksien edelleen pysyessä lähes samoina verrattuna täysin koksia sisältäneisiin pelletteihin. Näillä prosentiosuuksilla poistokaasujen NO_x-päästöt vähenivät puuhiilellä 27 %, olkhiilellä 18 % ja sahanpurupuristeella 15 %. ^[27] Molemmista tutkimuksista todettiin biopolttoaineiden nopeamman palamisen aiheuttavan korkeammilla prosentiosuuksilla heikomman palamistehokkuuden ja pellettien sintraantumisen koksipölyyn verrattuna, minkä Sakaranaho ja kumppanit ^[25] totesivat myös kromiittipellettien tutkimuksessa.

Oulun yliopistossa on tutkittu biokoksien valmistusta ja sen soveltuvuutta masuunipolttoon. Osa koksautuvasta kivihiilestä korvattiin Suomessa saatavilla olevalla biomateriaalilla. Pääraaka-aineena käytettiin Riverside-kivihiiltä ja biomateriaalia lisättiin 5-10 %. Biomassana käytettiin kuusi-, mänty-, sekalehtipuu- ja koivuhiiltä, torrefioitua eli hapettomissa oloissa miedolla lämmöllä (200–300 °C) paahdettua metsähaketta sekä puuhiiltä. Tutkimuksessa todettiin biomassan lisäyksen nostavan hiukan koksen reaktiivisuutta ja laskevan kylmälujuutta. Kylmälujuuden laskussa eri biomassojen välillä ei ollut suurta eroa. Tutkimuksessa todettiin biomateriaalin käytön olevan masuunipoltossa hyvinkin mahdollista tulevaisuudessa. ^[28]

Kiinteiden puupelkistimien rajoittavana tekijänä on niiden heikko lujuus verrattuna metallurgiseen koksiin. Niiden lämpöarvo on matalampi kuin fossiilisten polttoaineiden ja tuhkassa voi alkuperästä riippuen olla metallurgisiin prosesseihin haitallisia komponentteja. ^[28] Biopohjaisten raaka-aineiden saatavuus on vielä rajallista, eikä biotuotteiden valmistus ole toistaiseksi kustannustehokasta. Biopohjaisten raaka-aineiden käyttömahdollisuuksia Suomessa selvitetään edelleen (mm. yliopistot, VTT).

Fischer ja kumppanit tutkivat neljää osittain koksia korvaavaa ainetta: ¹⁾ rautapitoista kuonaa, ²⁾ propaanikaasua ³⁾ petrolikoksia ja ⁴⁾ suorapelkistettyä rautaa (DRI). Apuaineiden käytöllä ei saatu merkittäviä tuloksia NO_x-päästöjen vähentämiseksi. Tutkimuksessa selvitettiin myös kiinteän ja nestemäisen ammoniakin lisäämistä sintrausprosessiin. Kiinteä ammoniumkarbonaatti lisättiin raaka-aineisiin. Nestemäinen ammoniakki lisättiin joko suihkuttamalla se pellettipedille tai lisäämällä vahvaa ammoniakkivettä pellettiseokseen. Nestemäisellä ammoniakinlisäyksellä ei ollut vaikutusta NO_x-päästöihin ja kiinteän ammoniakin lisääminen jopa nosti NO_x-päästöjä. ^[29] Tutkittujen apuaineiden avulla ei voida laskea sintrausprosessin NO_x-päästöjä.

Tällä hetkellä vähätyyppisten polttoaineiden tutkimuksen kärjessä ovat biopolttoaineet. Niiden soveltuvuutta metallurgisiin prosesseihin on tutkittu lähinnä masuunipolton kannalta. Sakaranaho kumppaneineen on tehnyt tutkimusta ^[25] puuhiilen soveltuvuudesta kromiittipellettien sintrauksessa, ja tulokset olivat



myönteisiä. Voidaan olettaa rautamalmin sintrauksessa saatuihin tuloksiin perustuen, että myös kromiittipellettien sintrauksessa NO_x-päästöt saattaisivat laskea käytettäessä puuhiiltä. Ennen kuin biopolttoaineita voitaisiin ottaa käyttöön Tornion ferrokromitehtaalla, täytyisi tehdä lisää tutkimuksia niiden vaikutuksesta pellettien ominaisuuksiin ja jatkokäytettävyyteen sekä mahdollisiin hyötyihin poistokaasupäästöjen laskemisessa. Etenkin vaikutukset uppokaariuunilla tapahtuvaan sulatusprosessiin ja sen vaatimiin erittäin tarkkoihin ja herkkiin alkuainepitoisuuksiin tulisi selvittää. Biohiilen käyttö lisäisi sivuvirtojen määrää, kun koksipölyn hyötykäyttö laskisi.

1.8.2.2 Sekundäärisiä vähentämismahdollisuuksia ja niiden soveltuvuuksia

Sekundääriset typen oksidien poistomenetelmät on kehitetty polttoprosesseja varten. Ne vaativat savukaasuilta menetelmästä riippuen vähintäänkin yli 350 °C asteen lämpötilan, joten ne eivät suoraan sovellu käytettäväksi sintrausprosessiin.

1.8.2.2.1 SCR-menetelmä

SCR-menetelmä on ollut käytössä NO_x-päästöjen puhdistuksessa polttolaitoksissa jo pitkään. Tekniikan vaatiman savukaasujen korkean lämpötilan vuoksi se ei ole soveltunut suoraan käytettäväksi sintrausprosessissa. Viime vuosina SCR-tekniikkaa on tutkittu myös sintrausprosessia varten.

Fischer ja kumppanit tutkivat vanadiinioksidipohjaisia (V₂O₅) katalyyttejä, jotka oli sidottu titaanidioksidi (TiO₂) -pohjaiseen kantajaan, ammoniakkiuiskutuksella lämpötilavälillä 200–250 °C. Katalyytin määrää vaihdeltiin ja tutkimuksessa käytettiin sylinteri- sekä hunajakennomuotoja katalyytin malleina. Tutkimuksessa saatiin tietyillä katalyytin määrittäällä yli 90 % konversio NO_x:lle 220 °C asteessa ja yli siitä. Kokeet tehtiin pilotti-mittakaavassa. ^[29]

Sintrausprosessissa syntyvät savukaasut ovat väkeviä sekä korrodoivia ja poikkeavat polttoprosesseissa syntyvistä savukaasuista. Matalan lämpötilan tutkimuksissa on käytetty puhtaita NO_x tai NO_x-SO₂ -kaasuja, joten kromiittipellettien sintrausprosessin monia muitakin partikkeleita sisältävien poistokaasujen vaikutuksesta katalyyttiseen materiaaliin kestävyys tai sitoutumisesta siihen ei ole kokemusta. Tutkimuksissa kaasujen virtaamat ovat olleet noin 0,009–3,0 m³/h, kun ferrokromitehtaan poistokanavien virtaama on noin 42 000–80 000 Nm³/h. Nykyiset sekundääriset, teollisuusmittakaavassa toimivat menetelmät vaativat puhdistettavilta kaasuilta vähintään 350 °C lämpötilan, joten sintraamojen kaskadipesureilta tulevat poistokaasut, joiden lämpötila vaihtelee 50–70 °C välillä (kuva 2), vaatisivat lämmittämisen, mikä johtaisi lisäenergian käyttöön.

1.9 Sulatus

Ferrokromin sulatus tapahtuu suljetuissa uppokaariuuneissa. Sulatuspanos, joka sisältää pellettejä, palarikastetta, fluksina toimivaa palakvartsiittia ja pelkistimenä metallurgista palakoksia, esikuumennetaan kuilutyypissä etukuumennusuuuissa. Etukuumennettu panos valuu painovoiman avulla syöttöputkien kautta suoraan sähköuuniin, joissa on kolme Söderberg-tyyppistä elektrodia. Kromi- ja rautaoksidit pelkistyvät metalliseen muotoon kaksin avulla. Metallin ja kuona lasketaan 2-3 tunnin välein senkkoihin, joista ylivuotava kuona rakeistetaan. Sula metalli kuljetetaan terässulatolle jatkoprosessiin tai valetaan, murskataan ja seulotaan fraktioihin. ^[1]

Ferrokromitehtaan sulatolla typen oksideja muodostuu sulatuspanoksen etukuumennuksissa käytettävissä häkäpolttimissa, joihin CO-kaasu saadaan sulatusuunien pelkistysreaktioista. Sulattojen NO_x-päästöt vuosina 2010–2015 olivat alle 1 % koko ferrokromitehtaan NO_x-päästöistä (taulukko 3). Etukuumennuslämpötila on 500–700 °C astetta, joten termistä NO_x:a ei itse etukuumennusuuuissa synny. Varsinainen sulatusprosessi tapahtuu suljetuissa uuneissa, joissa olosuhteet ovat pelkistävät, eikä näin ollen polttoaine-NO_x:a muodostu.



6. Yhteenveto

Palamisprosessissa syntyy typen ja hapen reaktioissa ympäristölle ja terveydelle haitallisia typen yhdisteitä, joista merkittävimpiä ovat typpimonoksidi (NO) ja typpidioksidi (NO₂). Näitä kutsutaan yhteisnimityksellä typen oksidit (NO_x), ja niitä muodostuu polttoprosessissa kolmella eri tavalla: ¹⁾ terminen NO_x, ²⁾ nopea eli prompt-NO_x sekä ³⁾ polttoaine-NO_x. Typen oksidien päästöt ovat vähentyneet Suomessa 1990-luvun alusta lähtien sekä liikenteen että teollisuuden päästöjen vähentyessä mm. kehittyneemmän moottori- ja polttotekniikan ansiosta.

Outokummun Tornion tehtaiden ympäristölupa velvoittaa selvittämään sintraamojen poistokaasujen NO_x- ja SO₂-päästöjen käsittelyn tekniikoiden ja niiden kustannusten kehittymistä. Typen oksideja voidaan vähentää sekä primäärisesti vähentämällä polttoprosessin NO_x:n muodostumista että sekundäärisesti eri kaasunpuhdistusmenetelmillä. Primäärisiä ja sekundäärisiä menetelmiä on olemassa useita, mutta niitä ei voida suoraan soveltaa kaikkiin tilanteisiin. On otettava huomioon paikalliset olosuhteet, menetelmän soveltuvuus prosessiin sekä menetelmästä aiheutuvat kustannukset ja mahdolliset ympäristövaikutukset.

Ferrokromitehtaalla typen oksidien päästöjä syntyy koksen kuivauksessa (1,5–3 %), pellettien sintrauksessa (96–97,5 %) sekä itse sulatusprosessissa (alle 1 %). Vuosina 2010–2015 FeCr-tehtaan NO_x-päästöt olivat noin 31–54 % koko Tornion tehtaiden NO_x-päästöistä. Sintraamoilla suurin osa NO_x-päästöistä on peräisin polttoaineesta. Ilman molekulaaritypestä syntyvä terminen NO_x vaatii muodostuakseen yli 1400 °C asteen lämpötilan, joka sintrausprosessissa ylittyy hetkellisesti joissakin kohdin pellettipatjaa, mutta itse sintrausruunin kaasutilassa sekä kaasukanavissa lämpötilat ovat alle sen. Pelleteissä polttoaineena käytettävä koksi sisältää orgaanisesti sitoutunutta typpeä, joka reagoi huomattavasti herkemmin ja matalammissa lämpötilassa (1000 °C) polttoaine-NO_x:ksi kuin ilman molekulaarinen tyyppi termiseksi NO_x:ksi.

Ensisijaisesti NO_x-päästöjä tulisi vähentää primäärisin keinoin. Sintrausprosessissa primäärisinä keinoina on tutkittu mm. eri granulointimenetelmiä sekä koksen korvaamista vähätyppisillä biopolttoaineilla. Molemmilla menetelmillä on saatu vähennettyä NO_x-päästöjä laboratorio-mittakaavassa. Nykyiset teollisuusmittakaavan sekundääriset poistomenetelmät on suunniteltu polttolaitoksille ja vaativat puhdistettavilta kaasuilta yli 350 °C asteen lämpötilan. SCR-menetelmää on tutkittu ja kehitetty matalamman lämpötilan kaasuille. NO_x-pitoisuuksia on saatu vähennettyä laboratoriomittakaavassa pienillä virtaamilla (0,009–3,0 m³/h) ja puhtailla NO_x-kaasuilla tai NO_x-SO₂ -kaasuilla. Ferrokromitehtaan sintrausprosessin poistokaasujen lämpötila on alle 100 °C astetta, virtaama 42 000–80 000 Nm³/h, ja niiden koostumus on hyvin erilainen verrattuna polttolaitosten vastaaviin tai tutkimuksissa käytettyihin kaasuihin.

Tiukentuvien päästörajojen myötä tutkimus- ja kehitystyö NO_x-päästöjen osalta jatkuu. Yritykset ovat kehitelleet ja tuoneet markkinoille polttolaitoksiin soveltuvia menetelmiä, joilla päästään jo hyvin alhaisiin NO_x-pitoisuuksiin. Menetelmien kehityksessä voidaan tulevaisuudessa mahdollisesti hyödyntää sekä primäärisiä että sekundäärisiä menetelmiä sintrausprosessien NO_x-päästöjen vähentämiseksi.



7. Lähdeluettelo

- [1] Rousu S., Hirsivaara L., Koskenkari T. & Rantakeisu P., 2004. Teknis-taloudellinen selvitys koskien Outokummun Tornion tehtaiden typenoksidipäästöjen vähentämismahdollisuuksia. Raportti 306, Oulun yliopisto, Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto, Teollisuuden ympäristötekniikka.
- [2] Komppula B., Anttila P., Vestenius M., Salmi T. & Lovén K., 2014. Ilmanlaadun seurantatarpeen arviointi. Ilmatieteen laitos, Asiantuntijapalvelut – Ilmanlaatu ja energia. [Viitattu 31.5.2016] Saatavilla: http://www.ilmanlaatu.fi/ilmansaasteet/julkaisu/pdf/Raportti_Ilmanlaadun_seurantatarpeen_arviointi.pdf
- [3] Suomen virallinen tilasto (SVT): Ilmapäästöt toimialoittain. Typpidioksidipäästöt (NO₂) toimialoittain 2008-2013, tonnia. Helsinki: Tilastokeskus [viitattu: 2.6.2016]. Saatavilla: http://www.stat.fi/til/tilma/2013/tilma_2013_2015-09-24_tau_005_fi.html
- [4] Pohjois-Suomen aluehallintovirasto, 2012. Lupapäätös nro 83/12/1. 15.8.2012. 111 s.
- [5] Peltari J.P., 1995. Typen oksidien muodostuminen ja poistaminen kromiitin nauhasintrauksessa. Diplomityö, Oulun yliopisto, Prosessitekniikan osasto, Kemiallisen prosessitekniikan laboratorio.
- [6] Skalska K., Miller J.S. & Ledakowicz S., 2010. Trends in NO_x abatement: A review. Science of the total Environment 408 (2010) 3976-3989.
- [7] Peltonen K., 2016. Kiina kiristi – syntyi vuoden insinööri. Tekniikka & talous, Talentum media Oy. 3.6.2016
- [8] Sasadeusz L. & Arney L., 2008. Operating Catalytic Emission Reduction Systems. Gas/Electric Partnership 2008 Workshop Houston, Texas January 30-31, 2008 [viitattu 19.7.2016] Saatavilla: <http://www.gaselectricpartnership.com/08CatEmission.pdf>
- [9] Chmielewski A.G., Licki J., Pawelec A., Tymięski B. & Zimek Z., 2004. Operational experience of the industrial plant for electron beam flue gas treatment. Radiation Physics and Chemistry. Volume 71, Issues 1–2, September–October 2004, Pages 441–444
- [10] Pawelec A., Chmielewski A.G., Licki J., Han B., Kim J., Kunnummal N. & Fageeha O.I., 2016. Pilot plant for electron beam treatment of flue gases from heavy fuel oil fired boiler. Fuel Processing Technology, Volume 145, May 2016, Pages 123-129
- [11] European Commission. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2001. Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries. December 2001. [viitattu 6.6.2016] Saatavilla: http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/nfm_bref_1201.pdf
- [12] European Commission. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2014. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Non-Ferrous Metals Industries. Final Draft, October 2014. [viitattu touko-elokuussa 2016] Saatavilla: http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/NFM_Final_Draft_10_2014.pdf
- [13] Euroopan komissio, 2016. Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivin 2010/75/EU mukaisten parhaita käytettävissä olevia tekniikoita (BAT) koskevien päätelmien vahvistamisesta muita kuin rautametalleja käyttävää metalliteollisuutta varten. Komission täytäntöönpanopäätös, annettu 13.6.2016. [viitattu 6.7.2016] Saatavilla: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=CELEX:32016D1032>
- [14] Koivula S., 2016. Kokemuksia BAT-poikkeamien soveltamisesta. Aluehallintovirasto. [viitattu 18.7.2016] Saatavilla: https://syke.etapahtuma.fi/eTaika_Tiedostot/2/TapahtumanTiedostot/2127/Koivula.pdf
- [15] Euroopan komissio, 2014. KOMMISSION PÄÄTÖS, annettu 10.3.2014, teollisuuden päästöistä annetun direktiivin 2010/75/EU 32 artiklan mukaisesta Suomen kansallista siirtymäsuunnitelmaa koskevasta ilmoituksesta. Ympäristöministeriö. [viitattu 7.6.2016] Saatavilla: <http://www.ym.fi/download/noname/%7B131A2998-B8BC-4C63-B6D3-DA6B17CD416B%7D/99239>

- [16] Ympäristöministeriö, 2016. Ilmansuojelulainsäädäntö. [viitattu 6.7.2016] Saatavilla: http://www.ym.fi/fi-fi/ymparisto/lainsaadanto_ja_ohjeet/Ilmansuojelulainsaadanto
- [17] Tornion Voima Oy (Tovo). Ajankohtaista & Ympäristö ja turvallisuus. [viitattu 14.6.2016] Saatavilla: <http://www.tovo.fi/>
- [18] Ponkala M. & Jauhola J., 2016. Suullinen esitys 14.6.2016, Tornion Voima Oy.
- [19] Saari H., Haaparanta S. & Pesonen R, 2006. Ilmanlaatumittaukset Torniossa vuonna 2005. Ilmatieteen laitos – Ilmanlaadun asiantuntijapalvelut.
- [20] Fyhr K-M. & Vaara J., 2013. Ympäristöpäästöjen tarkkailuohjelma: ilmapäästöjen, kaatopaikkavesien ja jätteiden tarkkailu. Outokumpu Chrome Oy, Outokumpu Stainless Oy, Tornion tehtaat.
- [21] Fyhr K-M., 2016. Ilmatiimi. Sisäiset muistiot, Ilmansuojelutiimi, 2016, Palaverimuistio 20.6.2016.
- [22] Niemelä P., 2011. NO_x-päästöt kromiittirikasteen nauhasintrauksessa. Selvitys, Outokumpu Oy.
- [23] Gan M., Fan F., Lv W., Chen X., Ji Z., Jiang T., Yu Z. & Zhou Y., 2016. Fuel pre-granulation for reducing NO_x emissions from the iron ore sintering process. Powder Technology, DOI: 10.1016/j.powtec.2016.05.043
- [24] Lu L., Ooi T.C. & Li X., 2015. Sintering emissions and their mitigation technologies. Iron Ore, Mineralogy, Processing and Environmental Sustainability, 2015, Pages 551–579 [viitattu 20.6.2016] Saatavilla: <http://www.sciencedirect.com.pc124152.oulu.fi:8080/science/article/pii/B9781782421566000186>
- [25] Sakaranaho M., Suopajarvi H., Päätaalo M. & Fabritius T., 2015. The Influence of Charcoal substitution to the sintering of chromite pellets. Oulun yliopisto, Prosessimetallurgian laboratorio, Oulu & Outokumpu Chrome Oy, Tornio. Manuskripti.
- [26] Gan M., Fan X., Ji Z., Chen X., Jiang T. & Yu Z., 2014. Effect of distribution of biomass fuel in granules on iron ore sintering and NO_x emission. Ironmaking & Steelmaking. Jul2014, Vol. 41 Issue 6, p430-434. DOI:10.1179/1743281213Y.0000000138
- [27] Gan M., Fan X., Chen X., Ji Z., Lv W., Wang Y., Yu Z. & Jiang T., 2012. Reduction of Pollutant Emission in Iron Ore Sintering Process by Applying Biomass Fuels. ISIJ International, Vol. 52 (2012), No. 9, pp. 1574–1578. DOI:<http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.52.1574>
- [28] Suopajarvi H., Iljana M. & Haapakangas J., 2013. Biomateriaalipohjaisten ja vaihtoehtoisten raaka-aineiden ja tuotteiden fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet. Oulun yliopisto, Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto, Prosessimetallurgian osasto. [viitattu 23.6.2016] Saatavilla: http://www.oulu.fi/sites/default/files/content/WP2%201-Fysikaaliset%20ja%20kemialliset%20ominaisuudet_netti.pdf
- [29] Fisher R., Garcia Carcedo E., Alaiz Alvarez E. & Pietruck R., 2005. Influence of sinter mix materials on the environmental impact of high productivity iron ore sintering. European Commission, Technical steel research, Ore agglomeration and ironmaking. [viitattu 20.6.2016] Saatavilla: <http://bookshop.europa.eu/en/influence-of-sinter-mix-materials-on-the-environmental-impact-of-high-productivity-iron-ore-sintering-pbKINA21429/>



OULUN YLIOPISTO
UNIVERSITY of OULU

TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

KROMIITTIPELLETTIEN SINTRAUSKAASUJEN PUHDISTUS

Henna-Maria Jänkälä

Ohjaajat: Aale Grekula, Satu Pitkäaho ja Esa Turpeinen

YMPÄRISTÖTEKNIikka

Diplomityö

Marraskuu 2016

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ	3
ABSTRACT	4
ALKUSANAT	5
SISÄLLYSLUETTELO	6
MERKINNÄT JA LYHENTEET	9
1 Johdanto	10
2 Ferrokromitehdas	11
3 Sintrausprosessi	13
3.1 Jauhatus ja pelletointi	13
3.2 Pellettien sintraaminen	14
3.3 Raaka-aineet	17
3.3.1 Koksi	17
3.3.2 Hienorikaste	19
4 Savukaasun puhdistus	20
5 Hiukkaspäästöjen puhdistusmenetelmät	22
5.1 Dynaamiset erottimet	24
5.2 Sähkösuodattimet	25
5.3 Kuitusuodattimet	27
5.4 Märkäpesurit	30
5.4.1 Venturi- ja ejektoriventuripesurit	30
5.4.2 Pisaranerotitimet	31
5.5 Hiukaspuhdistusmenetelmien vertailu	32
6 Rikkipäästöjen puhdistus	34
6.1 Teollisuuden SO ₂ -päästöt	34
6.2 Rikkipäästöjen muodostuminen	35
6.3 Rikkipäästöjen liukeneminen veteen	37
6.4 Primaarinen rikinpuhdistus	39
6.5 Sekundäärinen rikinpuhdistus	39
6.6 Rikkipäästöjen märkäpesu	40
6.6.1 Kalsiumpohjaiset pesuliuokset	41
6.6.2 Natriumpohjaiset pesuliuokset	45
6.6.3 Regeneroivat märkämenetelmät	46
6.6.4 Muut rikkipäästöjen käsittelyyn käytetyt pesumenetelmät	47



6.7 Rikkioksidien puolikuivapesu.....	48
6.8 Rikkioksidien kuivapesu.....	50
6.8.1 Aktiivihilimenetelmät.....	51
6.9 Yhdistetty NO _x - ja SO ₂ -päästöjen pesu.....	51
7 BAT / BREF – dokumentaatio.....	53
7.1 SO ₂ -päästöjen päätelmät.....	54
7.2 Hiukkaspäästöjen päätelmät.....	55
8 Sintraamo 3:n savukaasut.....	56
8.1 Sintrausuunin lämpötilaprofiili.....	56
8.2 Jäähdytysilma ja kaasun kierto.....	58
8.3 Reaktiot vyöhykkeittäin.....	60
8.4 Primääriset vaikutuskeinot savukaasujen koostumukseen.....	62
9 Ympäristölupa ja päästöjen seuranta.....	64
9.1.1 Rikkidioksidin ja hapen mittaus.....	66
9.1.2 Hiukkasmittarit.....	67
9.2 SO ₂ -päästöt.....	68
9.3 Hiukkaspäästöt.....	72
10 Savukaasujen käsittely sintraamoilla.....	75
10.1 Kaskadipesurit Sintraamo 3:lla.....	76
10.1.1 Kaskadipesurin pesutehokkuus.....	80
10.1.2 Pisanerottimet.....	84
10.2 Vesikierto ja pesuvesi.....	85
10.3 Kaskadipesureiden toiminnan seuranta.....	87
10.4 Rikkidioksidin puhdistus emäksisellä pesunesteellä kaskadipesureilla.....	90
10.4.1 Sakkautumien muodostuminen.....	92
11 Kokeellinen osa.....	94
11.1 Mittauskampanja 1.....	95
11.2 Mittauskampanja 2.....	97
12 Tulokset ja analysointi.....	98
12.1 Pelletti- ja vesianalyysit.....	100
12.2 Hiukkaspäästöt.....	101
12.3 Rikkidioksidipäästöt.....	107
12.4 Virtausnopeuksien analysointi.....	111
13 Johtopäätökset.....	113
13.1 Jatkuvat toimiset mittalaitteet.....	115
13.2 Puhdistusmenetelmän valintaan vaikuttavat tekijät.....	116

13.3 Kaasunpuhdistuksen vaihtoehdot.....	117
13.3.1 Kaskadipesureiden kehityssuunnitelma.....	117
13.3.2 Rikin sitominen emäksisellä pesunesteellä kaskadipesurilla.....	120
13.3.3 Uudet kaasujen käsittelylaitteet.....	123
13.4 Suositukset ja mahdolliset jatkoanalyysit	124
14 Yhteenveto	128
15 Lähteet.....	131

LIITTEET:

- Liite 1. Sintraamo 3 savukaasujen rikkidioksidipitoisuudet 2014–2015
- Liite 2. Sintraamo 3 savukaasujen rikkidioksidipitoisuudet 2016
- Liite 3. Kalsiumoksidin kulutuksen laskemisperiaate
- Liite 4. Mittauskampanjan näytteenottopisteet
- Liite 5. Kaasuanalyysien tulokset
- Liite 6. Hiukkaskoostumusanalyysien tulokset
- Liite 7. Kaskadiputkien tulppaukset ja virtauslaskenta
- Liite 8. Emäsreagenssien kulutuksen laskemisperiaate