

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
LUT Kemia
Prosessiteknikan laboratorio
BJ10A0101 Kandidaatintyö ja tutkintoseminaari

**Räjähdyksvaarallisten seosten käsittely reaktorissa:
Esimerkkinä happi ja vety**

**Handling of explosive gases in reactor:
Oxygen and hydrogen as an example**

Tekijä:

Jukka Järveläinen
0311413

Ohjaaja&Tarkastaja:

TkT Eero Kolehmainen

19.12.2013

LYHENTEET

AIT	itsesyttymislämpötila
BLEVE	boiling liquid expanding vapour explosion
FP	leimahduspiste
LEL	alempi räjähdysraja
LFL	alempi syttymisraja
mmHg	elohopeamillimetri
ppm	parts per million
UEL	ylempi räjähdysraja
UFL	ylempi syttymisraja

SYMBOLILUETTELO

ΔH_c	palon nettoentalpia, [kcal/mol]
LFL_i	alempi syttymisraja komponentille i, [til - %]
LFL_T	alempi syttymisraja aineelle lämpötilassa T, [til - %]
LFL_{25}	alempi syttymisraja aineelle 25 °C lämpötilassa, [til - %]
n	palavien aineiden määrä, [-]
p	paine, [kPa]
p_{max}	maksimi paine, [kPa]
Δp	paine-ero, [kPa]
Δt	ajan muutos, [ms]
T	lämpötila, [°C]
T_{max}	maksimi lämpötila, [°C]
T_{min}	minimi lämpötila, [°C]
u	nopeus, [m/s]
UFL_i	ylempi syttymisraja komponentille i, [til - %]
UFL_P	ylempi syttymisraja, palavan aineen pitoisuus ilmassa ja paineessa p, [til- %]
UFL_T	aineen ylempi syttymisraja lämpötilassa T, [til - %]
UFL_{25}	aineen ylempi syttymisraja 25 °C lämpötilassa, [til - %]
y_i	komponentin i mooliosuus palamisessa

SISÄLLYS

1	Johdanto	3
2	Happi ja Vety	3
	2.1 Ominaisuudet	3
	2.2 Käsittely ja terveydelliset vaikutukset	5
	2.3 Fysikaalis-kemialliset vaarat	5
	2.4 Vedyn ja hapen seos	6
3	Vetyperoksidi	6
	3.1 Fysikaalis-kemialliset ominaisuudet	6
	3.2 Teolliset valmistusprosessit	7
	3.3 Käyttökohteet ja turvallisuus	8
4	Prosessiturvallisuuden näkökulmat	9
	4.1 Prosessiturvallisuus ja vaarojen minimointi	9
	4.2 Tehtaan layout ja alueiden luokittelu	13
	4.2.1 Alueiden luokittelu	13
5	Kaasun syttyminen	14
	5.1 Syttymisrajat	16
	5.1.1 Lämpötilan ja paineen vaikutus	18
	5.2 Itsestäänsyttyminen	20
	5.3 Kaasupilven syttymisprosessi	22
6	Kaasuräjähdykset	23
	6.1 Räjähävä ilmaseos	24
	6.2 Räjähdystyypit	24
	6.2.1 Detonaatio ja deflagraatio	24
	6.3 BLEVE	28
	6.4 Leimahdus- ja räjähdyksrajat	29
	6.5 Syntymekanismit	30
	6.6 Onnettomuudet ja riskit	31
	6.6.1 Riskit poikkeamatilanteissa	31

SOVELTAVA OSA

7	Mikroreaktori laboratoriossa vetyperoksidin H ₂ O ₂ valmistukseen.....	33
7.1	Riskien kartoittaminen ja minimointi	36
7.1.1	Rakenne- ja prosessisuunnittelu	37
7.1.2	Operointi.....	38
8	Omat päätelmät ja yhteenveto.....	38
	Lähteet	40

LIITTEET

1 Johdanto

Kemianteollisuudenprosessit aiheuttavat lähes poikkeuksetta onnettomuusriskin, joilla saattaa olla hyvinkin vakavat seuraukset. Tässä kandidaatintyössä tarkastellaan lähemmin räjähdysvaarallisten seosten käsittelyä reaktorissa, esimerkkitapauksena happi ja vety. Kattavassa kirjallisuusosassa tuodaan esille kaasuräjähdyksiin liittyvää terminologiaa sekä käsitellään räjähdysrajoja sekä erilaisia räjähdystyyppejä. Soveltavassa osassa käsitellään LUT:n tuote- ja prosessikehityksen laboratoriossa olevaa mikrorakenteista reaktoria vetyperoksidin valmistukseen.

Tavallisesti kaasuräjähdyksille määritellään syy, seuraus ja toimenpide. Eli siis etsitään syitä, jotka ovat edesauttaneet räjähdysreaktion syntymistä jossakin prosessin vaiheessa tai mahdollisesti koko tehdasmittakaavassa. Yleensä kaasuräjähdyksillä, esimerkiksi juuri vedyn ja hapen reagoimissa seuraukset ovat hyvin vakavat ja tuhoisat, joten mittavilta tuhoilta on lähes mahdoton välttyä. Onnettomuuksien jälkeen ryhdytään toimenpiteisiin, joiden avulla tulevaisuudessa pyritään ennaltaehkäisemään mahdolliset vastaavanlaiset kemialliset kaasuräjähdykset.

Reaktorisuunnittelu asettaa haasteita, johon on kiinnitettävä tarkkaa huomiota ja tutkimustyötä. Tämän työn soveltavassa osassa tarkastelu siis rajataan laboratoriossa olevaan mikroreaktoriin, jossa käytetään suorasynteesiä vetyperoksidin valmistukseen. Kyseiseen menetelmään liittyy turvallisuusriskejä vedyn ja hapen räjähdysherkän seoksen vuoksi, joka on erittäin räjähdysherkkä laajoilla pitoisuusalueilla. Soveltavassa osassa selvitetään kirjallisuusosan pohjalta turvallisuusnäkökohtia rakenne- ja prosessisuunnittelun sekä operoinnin kannalta.

2 Happi ja Vety

2.1 Ominaisuudet

Vety esiintyy kaksiatomisena kaasumolekyylinä H_2 ja on kevyin alkuaine. Vety on ominaisuuksiltaan hajuton, mauton ja väritön sekä palaminen tapahtuu sinertävällä liekillä, jopa lähes näkymättömällä.

Happi esiintyy huoneenlämmössä hajuttomana ja värittömänä kaasuna. Reagointi tapahtuu muiden alkuaineiden ja yhdisteiden kanssa reaktioiden kautta, joita kutsutaan hapetusreaktioiksi. Esimerkiksi hapen reagoidessa vedyn kanssa muodostuu vettä. Seuraavassa taulukossa esitetään tärkeimmät vedyn ja hapen fysikaalis-kemialliset ominaisuudet. [1,2]

Taulukko I Vedyn ja hapen fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia. [1,2,3]

	Vety (H_2)	Happi (O_2)
Olomuoto	kaasu	kaasu
Molekyylimassa, [g/mol]	2,0	32,0
Elektronegatiivisuus (Pauling)	2,1	3,44
Tiheys, [kg/m³]	0,0899	1,43
Sulamispiste, [°C]	- 259,14	- 218,4
Kiehumispiste, [°C]	- 253,15	- 183,15
Höyrynpaine, [Pa]	209, (23 K:ssa)	1000, (61 K:ssa)
Höyrystymislämpö, [kJ/mol]	0,904	6,82
Ominaislämpökapasiteetti, [kJ/kgK]	14,304	0,918
Lämmönjohtavuus, [W/(m x K)]	0,1805	0,02658
Väri	väritön	väritön, nestemäisenä sinertävä
Liukoisuus	Liukenee niukasti veteen, alkoholiin ja eetteriin	veteen liukenematon (0,039 g/l). Liukenee etanoliin sekä muihin orgaanisiin liuottimiin

2.2 Käsittely ja terveydelliset vaikutukset

Vedyn käsittelyssä on noudatettava huolellisuutta pienen molekyylikokonsa takia. Terveysvaara ihmiselle aiheutuu suurissa pitoisuuksissa, jolloin vety syrjäyttää hapen ja aiheuttaa tukehtumisen.

Hapen välittömät vaikutukset perustuvat sen hengittämiseen 4-12 tunnin ajan, jolloin herkillä ihmisillä ilmenee ärsytystiloja hengityselimistössä. Suoraa kosketusta/altistumista nestemäiseen happeen/happihöyryille tulee välttää, sillä se aiheuttaa paleltuvammoja. [1,2]

2.3 Fysikaalis-kemialliset vaarat

Vety on erittäin herkkä syttymään ja räjähtämään joutuessaan ilman hapen kanssa tekemisiin korkeissa lämpötiloissa. Monien reaktioiden yhteydessä ilmenee riski/vaara tulipalolle tai räjähdykselle. Vedyn reaktiot halogeenien ja useimpien halogeeniyhdisteiden kanssa ovat erittäin kiivaita.

Vedyn ja ilmaseoksen syttyminen vaatii vain 0,02 mJ energiaa. Suljetussa tilassa vetyvuoto aiheuttaa syttyvän seoksen tilan yläosaan, josta aiheutuu välitön räjähdysvaara. Tulipalossa kuumentuessaan kaasusäiliö saattaa repeytyä, josta aiheutuu räjähdysnomainen palaminen. Palaminen tapahtuu erittäin kuumalla näkymättömällä liekillä.

Happi ei syty, mutta palamisen ylläpitäjänä se on toimiva elementti sekä myös lisää mahdollisen tulipalon voimakkuutta. Kaasumaisessa muodossa oleva happi reagoi erittäin voimakkaasti monien orgaanisten ja epäorgaanisten kemikaalien kanssa, josta aiheutuu välitön palo- ja räjähdysvaara. Hapen vuotaessa suljetuissa tiloissa aiheutuu välitön syttymisvaara. Vuodon havaitseminen suljetuissa tiloissa saattaa olla hankalaa hajuttomuudesta johtuen.

Nestemäisen hapen säiliössä paineen kasvu saattaa aiheuttaa säiliön repeytymisen (pitkäaikaisen kuumenemisen seurauksena). Tästä syystä tulen käsittelyssä noudatetaan tiukkoja turvallisuusohjeita hapen varastointialueella. [3]

2.4 Vedyn ja hapen seos

Vedyn ja ilman seos on erittäin herkästi räjähtävä yhdiste laajalla pitoisuusalueella. Mikäli hapettimena käytetään happikaasua, laajenee alue voimakkaasti (vrt. vetyperoksidin suorasynteesiprosessi). Tämä johtuu ylemmästä syttymisrajasta (UFL), joka on hapessa korkeampi kuin ilmassa. Räjähtävä pitoisuus saavutetaan pitoisuusalueella 5-75 til- % vetyä ilmassa. Vety-happikaasu – seoksella lukema vaihtelee 5 ja 94 til- % välillä vetyä happikaasussa. Hiilidioksidin tai typpikaasun käyttö inerttikaasuna on suositeltavaa räjähtävien pitoisuusalueiden laajuuksien vuoksi. [4]

3 Vetyperoksidi

Vetyperoksidi koostuu hapesta ja vedystä ja sen kemiallinen kaava on H_2O_2 . Vetyperoksidin koostumuksen takia sen voidaan katsoa olevan vaarallinen kemikaali ottaen huomioon käyttömäärät ja seossuhteet. [5]

Vetyperoksidilla on reagoitokyky monien metallien sekä yhdisteiden kanssa, josta poikkeuksena alumiini ja ruostumaton teräs. Peroksidia onkin tästä syystä hyvä käsitellä sekä valmistaa alumiinista tai ruostumattomasta teräksestä koostuvissa reaktoreissa ja varastoida ko. säiliöissä. [5]

3.1 Fysikaalis-kemialliset ominaisuudet

Vetyperoksidi luokitellaan epästabiiliseksi, pistävänhajuiseksi, kirkkaaksi ja värittömäksi nesteeksi. Laimeissa pitoisuuksissa vetyperoksidiliuos on hajutonta. Merkittävä ominaisuus on sen voimakas hapetuskyky, joka on esimerkiksi hyödyllinen muiden kemikaalien valmistuksessa. Vetyperoksidi hajoaa auringonvalon ja lämmön vaikutuksesta, josta seuraa veden ja hapen vapautuminen. Hajoamista voidaan kuitenkin rajoittaa lisäämällä vetyperoksidiin stabiloimisaineina tiettyjä kemikaaleja/happoja, kuten esimerkiksi fosforihappoa (H_3PO_4) tai rikkihappoa (H_2SO_4).

Seuraavassa taulukossa esitetään vetyperoksidin fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia 100- ja 50-prosenttisesta vetyperoksidista. Taulukon muuntokertoimia höyryllä 20 asteessa: $1 \text{ ppm} = 1,41 \text{ mg/m}^3$ sekä $1 \text{ mg/m}^3 = 0,71 \text{ ppm}$. [6,7,8]

Taulukko II Vetyperoksidin fysikaalis-kemialliset ominaisuudet eri pitoisuuksilla. [6,7]

			100- % H ₂ O ₂	50- % H ₂ O ₂
Molekyyli massa, [g/mol]		34,0		
Tiheys, [kg/m³]			1,44	1,2
Sulamispiste, [°C]			- 0,4	- 52
Kiehumispiste, [°C]			152	114
Höyrynpaine (20 °C) [kPa]			n. 0,3 (2,3 mmHg)	n. 0,05 (2,3 mmHg)
Höyryn tiheys, [kg/m³]		1,2		
Tasapainotilakonsentraatio [%]			n.0,3 (3000 ppm)	n.0,05 (500 ppm)

3.2 Teolliset valmistusprosessit

Tunnetuin teollinen valmistusprosessi on antrakininoniprosessi (AQ-prosessi), jonka BASF kehitti 1930-luvulla. Menetelmässä antrakiniyhdistettä (työliuos) vuoroittain hydrataan ja hapetetaan. Hydratun kinonin hapetuksessa syntyy vetyperoksidia ja alkuperäinen kinoniyhdiste. [8]

Prosessista on useita menetelmiä, joiden käyttö määräytyy reaktori- ja laiteratkaisujen kautta. Prosessissa kiertää liuos, joka on esimerkiksi tertbutyyliantrakinia, etyyliantrakinia tai amylyliantrakinia. Seuraavassa kuvassa 1 esitetään vetyperoksidin valmistusprosessi. [8]

4 Prosessiturvallisuuden näkökulmat

Prosessiturvallisuus on keskeinen asia kemianteollisuudessa ja sitä on tärkeä käsitellä ja myös jatkuvasti kehittää. Hyvä turvallisuustaso luo perustan toimiville ja taloudellisesti tuottaville prosesseille.

4.1 Prosessiturvallisuus ja vaarojen minimointi

Prosessilaitoksessa, jossa käsitellään räjähdysvaarallisia seoksia, on noudatettava lainsäädäntöä ja asetuksia onnettomuuksien ehkäisemiseksi sekä turvallisen työympäristön luomiseksi. Hapen ja vedyn käsittelyyn reaktorissa liittyy suuri turvallisuusriski vallitsevien paineiden ja lämpötilojen muutoksien takia. Painelaitteeseen ja niiden toimintaan ei tule kohdistaa minkäänlaista vaaraa sekä riskiä kasvattavaa toimintaa.

Erytishuomiota vaativia seikkoja ovat:

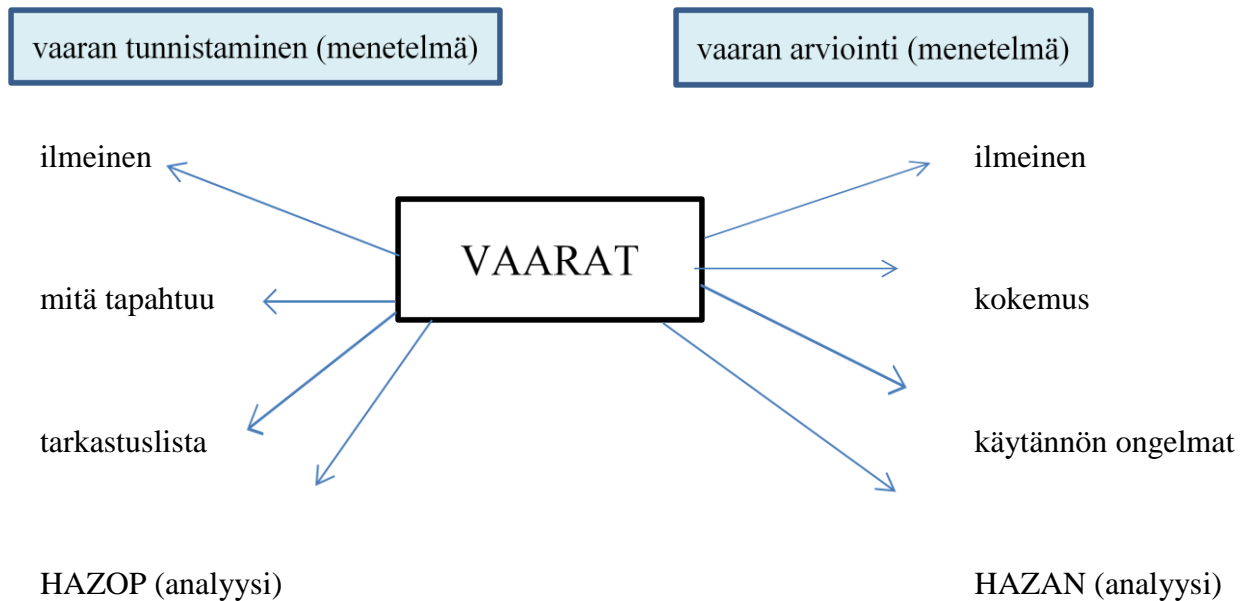
- avaus- ja sulkulaitteet
- varoventtiilit ja niissä tapahtuvat vaaralliset purkaukset
- lämpötilojen vaihtelu
- painelaitteiden avattavien kansien avaamisen estäminen paineen/lämpötilan ollessa vaaraa aiheuttava [9]

Kaikkien kemianteollisuuden prosessien suunnittelussa ja valvonnassa on otettava huomioon lukuisia eri turvallisuuteen liittyviä seikkoja sekä laissa määrättyjä asetuksia. Käynnissä olevissa prosesseissa on varmistuttava aikaisemmin tehdyistä riskikartoituksista siltä osin, että ne ovat oikein ja asianmukaisesti dokumentoitu. Prosessin käyttöönoton jälkeen tulee tehdä ensimmäinen turvallisuustarkastelu. Tällöin havaitaan suunnitelmien toteutuvuus käytännössä. Käytökokemuksesta saadaan myös tietoa siitä, miten esimerkiksi ympäristö- ja turvallisuusvaatimukset on otettu huomioon. Olennaista on myös varmistaa, että laadituissa turvallisuusanalyysissä tehdyt oletukset pitävät paikkansa.

Ongelmakohtien ilmetessä on otettava yhteyttä suunnittelun tehneeseen organisaatioon. [10]

Turvallisuustarkasteluissa on otettava huomioon myös lait ja asetukset. Esimerkiksi painesäiliöille on esitetty olennaisia laissa määritettyjä turvallisuusvaatimuksia. Vaatimukseen kuuluu määritelmiä ja suureita, materiaalivaatimuksia, suunnitteluvaatimuksia ja valmistusvaatimuksia. Painesäiliöille on määritettävä suurin käyttöpaine PS, joka on suurin sallittu ylipaine normaalissa käytössä. Materiaalivaatimuksien osalta on tärkeää huomioida paineen kuormittavia osia, jolloin osien valmistuksessa käytettävien materiaalien tulee olla hitsattavia, haurastumatonta ja vanhenemattomia. Suunnitteluvaatimuksien osalta valmistajan on määritettävä säiliön käyttötarkoitus sekä asetettava alin käyttölämpötila T_{\min} , korkein käyttölämpötila T_{\max} sekä edellä mainittu suurin käyttöpaine PS. [9]

Oheisessa kuvassa 2, teoksessa Hazop and Hazan, Trevor A.Kletz esittää vaarojen arviointiin ja tunnistamiseen liittyviä menetelmiä.



Kuva 2. Vaarojen arviointi- ja tunnistusmenetelmiä. [11]

Prosessiteollisuudessa reaktiot ja kemikaalit tuovat toimintaan erityisen vaaran ja turvallisuusriskin. Näitä riskejä on kartoitettava työntekijöiden kanssa turvallisen ympäristön luomiseksi. Prosessien yhteydessä on myös välttämätöntä informoida siitä, miten vaaratilanteessa toimitaan.

Turvallisuuden kannalta kriittisiä tekijöitä ovat:

- hitaat ja nopeat reaktiot
- lämpötilan muutokset
- paineen muutokset
- virtausmäärät sekä suunnan muutokset
- prosessin laatu (panos, puolipanos, jatkuvatoiminen)
- korroosio
- endoterminen ja eksoterminen reaktio

- sekoituksen loppuminen sekä muuttaminen
- jäädytyksessä tapahtuvat muutokset
- lämmityksen loppuminen sekä muuttaminen
- vuodot
- vanhentuneet rakennemateriaalit
- syöttösuhteissa tapahtuvat muutokset [11]

Seuraavassa kuvassa esitetään esimerkkinä Flixborough:ssa Englannissa vuonna 1974 tapahtunut onnettomuus kemian tehtaalla sykloheksaanin hapetuksessa. Kuvasta nähdään räjähdysten seurauksena tapahtuneet erittäin suuret vahingot.



Kuva 3. Onnettomuus kemian tehtaalla sykloheksaanin hapetuksessa. [12]

4.2 Tehtaan layout ja alueiden luokittelu

Jokainen prosessilaitos, jossa on olemassa kaasuräjähdyksen riski, on suunniteltava samalla tapaa kuin joissa valmistetaan tai varastoidaan räjähteitä. Laitos on sijoitettava kauas asutuksesta ja muista rakennuksista. Tehtaan mahdolliset räjähdysvaaralliset osat on myös vahvistettava ns. räjähdysseinämällä. [8,13]

4.2.1 Alueiden luokittelu

Prosessilaitoksessa määritellään eri vyöhykkeet kaasuille. Nämä vyöhykkeet ovat:

Vyöhyke 0

- Paikka, jossa on räjähdyskelpoinen ilmaseos joka koostuu ilman kanssa palavan aineen seoksesta kaasun muodossa, esiintyvät jatkuvasti, pitkäaikaisesti tai usein
- Putkissa, venttiileissä ja säiliöissä

Vyöhyke 1

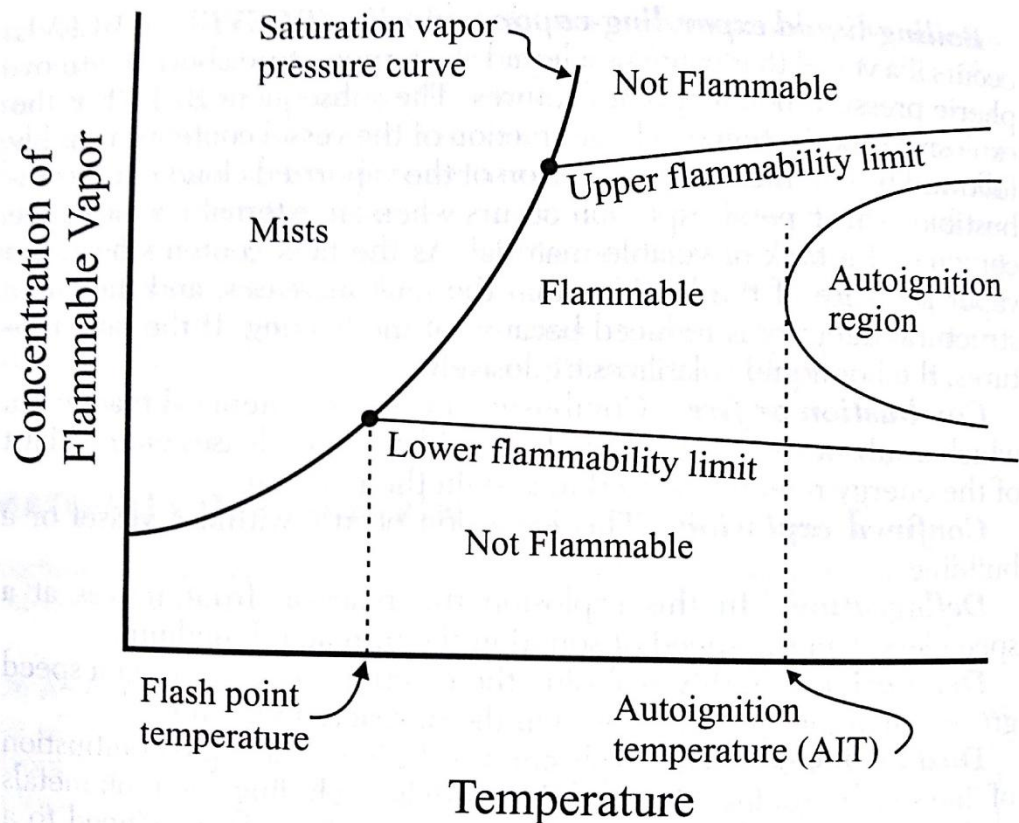
- Paikka, jossa on räjähdyskelpoinen ilmaseos, joka koostuu ilman kanssa palavan aineen seoksesta kaasun muodossa, jotka todennäköisesti esiintyvät satunnaisesti normaalitoiminnassa
- Huomautus: tämä alue voi olla esimerkiksi välittömässä läheisyydessä vyöhykkeen 0 kanssa

Vyöhyke 2

- Paikka, jossa on räjähdyskelpoinen ilmaseos, joka koostuu ilman kanssa palavan aineen seoksesta kaasun muodossa. Ei todennäköisesti esiinny normaalitoiminnassa, mutta esiintyyesään säilyy vain lyhyen ajan.
- Huomautus: tämä vyöhyke voi myös olla vyöhykkeen 0 ja 1 ympäröivänä [8]

5 Kaasun syttyminen

Syttyminen luonnehditaan tavalla, jossa syttymisherkkä seos asettuu kontaktiin syttymislähteen kanssa. Syttyminen vaatii myös riittävän määrän energiaa tai vaihtoehtoisesti kaasu saavuttaa riittävän lämpötilan, jonka jälkeen tapahtuu itsestään syttyminen. Seuraavassa kuvassa esitetään erilaisia vaikuttavia tekijöitä syttymiseen ja sitä, miten ne vaikuttavat toisiinsa. Y-akselilla kuvataan syttyvän kaasun konsentraatiota ja x-akselilla lämpötilaa. [14]

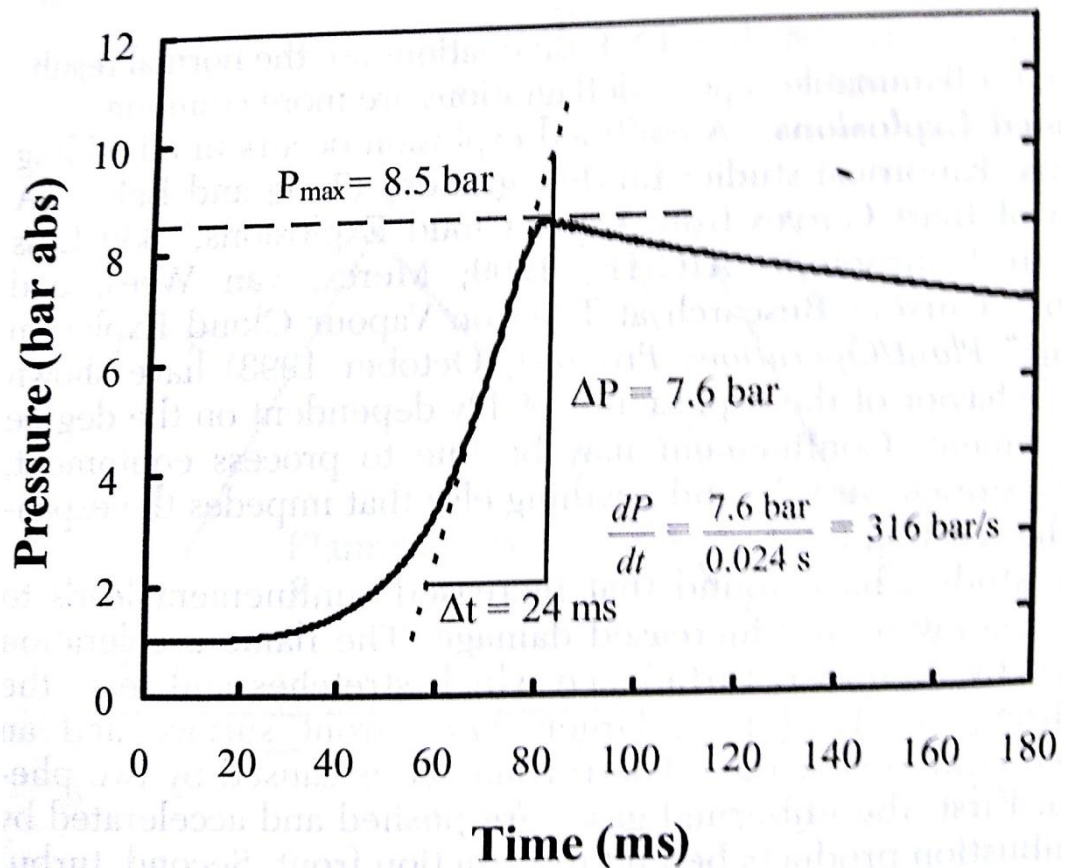


Kuva 4. Syttymiseen vaikuttavia tekijöitä eri pitoisuusarvoilla. [14]

Tässä työssä perehdytään tarkemmin kuvassa esiintyviin suureisiin. Kuva havainnollistaa vaadittavia ominaisuuksia kaasun syttymiselle sekä niiden yhteisvaikutusta tietyissä lämpötiloissa ja syttyvän höyryn konsentraatioissa. Tässä yhteydessä on myös syytä tutkia paineen käyttäytymistä syttymisen

jälkeen. Seuraavassa kuvassa 5 nähdään ajan vaikutusta paineeseen välittömästi syttymisen jälkeen.

Edellistä kuvaa 4 havainnollistaen on syytä mainita asioita, jotka vaikuttavat syttymiseen ja syttyvään materiaaliin. Näistä tärkeimmät ovat materiaalin leimahduspiste, syttymisrajat, vapautuneet energiamäärät sekä itsesyttymislämpötila. [15]



Kuva 5. Paineen ja ajan vaikutus syttymisessä. [14]

Kuvasta havaitaan paineen voimakas kasvu syttymisen jälkeen noin 80 ms kohdalla. Paine saavuttaa korkeimman arvon, jonka jälkeen reaktion tuotteet vähenevät ja kaasut jäähtyvät säiliön seinämien läheisyydessä.

5.1 Syttymisrajat

Kaasu-ilma seokset syttyvät ja palavat vain hyvin tarkoilla pitoisuusalueilla. Näitä tarkkaan määritettyjä rajoja kutsutaan syttymisrajoiksi, joita on määritelty sekä alempi syttymisraja LFL että ylempi syttymisraja UFL. Rajat ilmoitetaan yleensä tilavuusprosentteina. Seos ei syty, jos pitoisuus jää alle alemman syttymisrajan (LFL). Tässä tapauksessa seos on liian laiha palamiselle. Seos ei myöskään ole palava tai syttyvä, jos koostumus on liian rikas. Tällöin pitoisuus on ylempään syttymisrajan (UFL) yläpuolella. Seos on syttyvä ainoastaan näiden rajojen sisäpuolisella alueella. [14]

Räjähdyksärajoja voidaan vastaavasti myös arvioida useilla eri menetelmillä. Esimerkiksi juuri kriittisille turvallisuusrajoille turvallisuuteen liittyen, jotka tulee ottaa huomioon todellisissa prosessiolosuhteissa. Jones, ”Inflammation Limits and Their Practical Application in Hazardous Industrial Operations,” Chem.Rev., 22(1): 1-26 (1938) on teoksessaan esittänyt erilaisia malleja LFL:n ja UFL :n määrittämiseen erilaisille hiilivety höyryille. [14]

Seuraavassa taulukossa esitetään turvalliseen operointiin liittyviä ominaisuuksia vedylle H₂, hapelle O₂ ja metanolille CH₃OH. [15]

Taulukko III Syttymisrajat hapelle, vedylle ja metanolille. [15]

	Alempi syttymisraja, LFL [til- %]	Ylempi syttymisraja, UFL [til- %]	Maksimi liekin nopeus, [m/s]
Happi	-	-	-
Vety	4,1	74,2	22,1
Metanoli	7,3	36,0	-

Taulukossa esitetyt syttymisrajat ovat rajoja ilmassa, jossa T = 298 K sekä p = 101,325 kPa. Huomattava ero pitoisuuksilla on esimerkiksi prosessissa (vrt.suorasynteesi), jossa siis käytetään puhdasta happea.

Höyryseoksille on arvioitu syttymisrajoja LeChatelierin säännön avulla teoksessa [LeChatelier, "Estimation of firedamp By Flammability Limits, "Ann. Mines (1891), ser. 8, 19: 388-395, with translation in Process Safety Progress, 23(3): 172]. [14]

$$LFL_{mix} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n y_i / LFL_i} \quad (1)$$

jossa LFL_i = alempi syttymisraja komponentille i (til- %)

y_i = komponentin i mooliosuus palamisessa

n = palavien aineiden määrä [14]

$$UFL_{mix} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n y_i / UFL_i} \quad (2)$$

jossa UFL_i = ylempi syttymisraja komponentille i (til- %)

y_i = komponentin i mooliosuus palamisessa

n = palavien aineiden määrä [14]

5.1.1 Lämpötilan ja paineen vaikutus

Syttymisrajoihin vaikuttaa olennaisesti paine ja lämpötila. Seuraavien empiiristen yhtälöiden avulla tutkitaan lämpötilan vaikutusta syttymisrajoihin, jotka Zabetakis et al. on esittänyt teoksessaan (Zabetakis, Lambiris, ja Scott, "Flame Temperatures of Limit Mixtures, " 7th Symposium on Combustion, Butterworths, London, 1959) [14]

$$LFL_T = LFL_{25} - \frac{0,75}{\Delta H_C} (T - 25) \quad (3)$$

jossa ΔH_C = palon nettoentalpia, [kcal/mol]

T = lämpötila, [°C]

LFL_{25} = aineen alempi syttymisraja 25 °C lämpötilassa, (til- %)

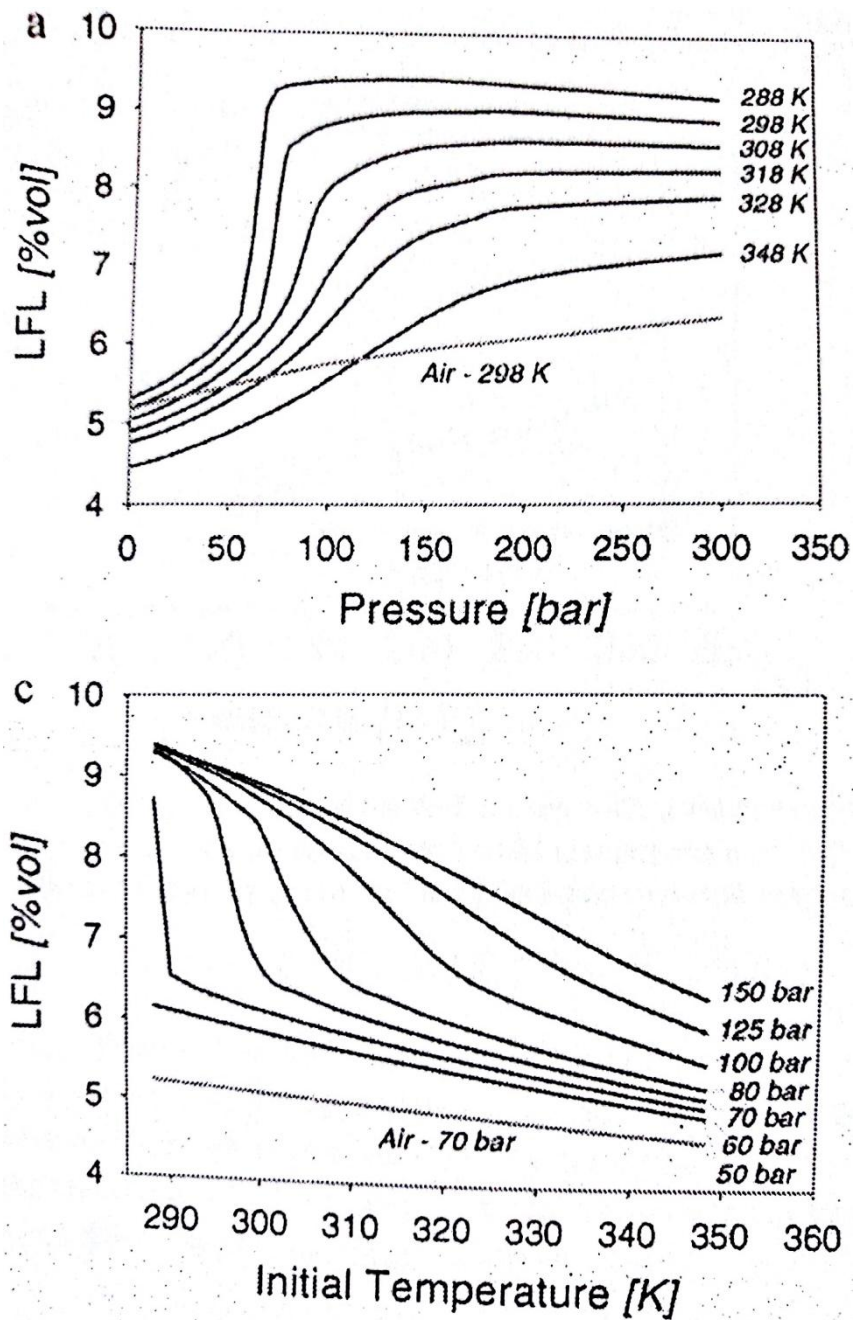
LFL_T = aineen alempi syttymisraja lämpötilassa T, (til- %) [14]

$$UFL_T = UFL_{25} + \frac{0,75}{\Delta H_C} (T - 25) \quad (4)$$

jossa UFL_{25} = aineen ylempi syttymisraja 25 °C lämpötilassa, (til- %)

UFL_T = aineen ylempi syttymisraja lämpötilassa T, (til- %) [14]

Seuraavassa kuvassa esitetään alemman syttymisrajan (LFL) arvoja riippuen eri paineista ja lämpötiloista. Kuva **c** esittää lämpötilan vaikutusta alempaan syttymisrajaan LFL ja kuva **a** esittää paineen vaikutusta alempaan syttymisrajaan LFL. [16]



Kuva 6. Lämpötilan ja paineen vaikutus alempaan syttymisrajaan. [16]

Kuvasta **a** nähdään, että 5 – 9 til- % alueella kukin lämpötilakäyrä kasvaa jyrkästi, ennen kuin reaktio asettuu 50–70 bar alueella ja käyrät tasoittuvat. Kuvasta **c** painekäyristä vastaavasti havaitaan, että lämpötilan kasvaessa alempi syttymisraja laskee jyrkästi. Kuvissa vertailukäyriin ilma (298 K, 70 bar). [16]

Paineen vaikutus syttymisrajoihin on myös otettava huomioon. Lähinnä ylempään syttymisrajaan (UFL) paineen kasvaminen vaikuttaa selvästi, nimittäin tällöin syttymisraja kasvaa (til- %) ja samalla syttymisalue myös laajenee merkittävästi. Ylemmälle syttymisrajalle on esitetty yhtälö paineriippuvuudesta (Zabetakis et al.) [14]

$$UFL_p = UFL + 20.6(\log P + 1) \quad (5)$$

jossa UFL_p = ylempi syttymisraja, palavan aineen pitoisuus ilmassa ja paineessa p, [til- %]

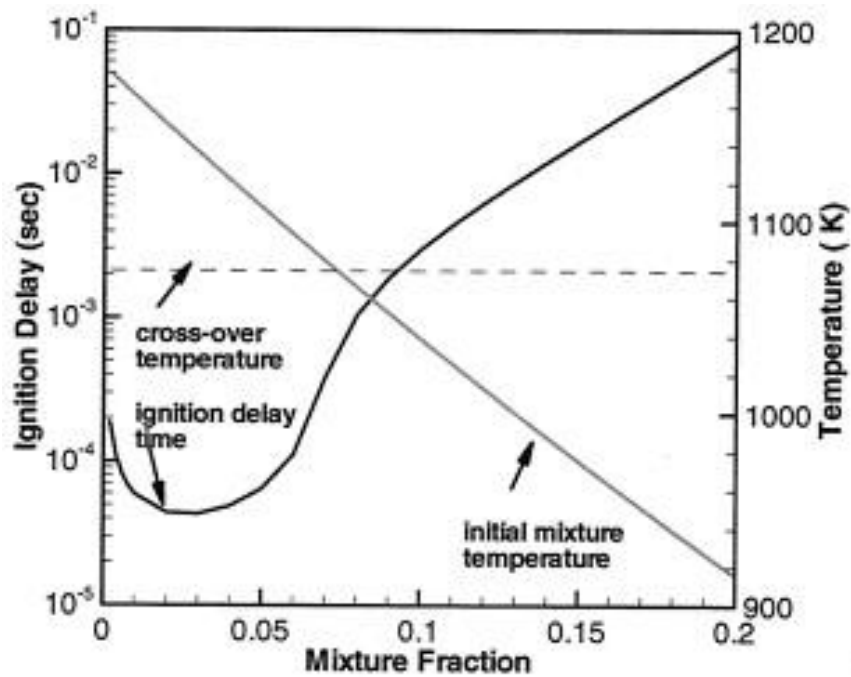
UFL = ylempi syttymisraja, palavan aineen pitoisuus ilmassa [til- %]

p = paine, [MPa] [14]

5.2 Itsestänsyttyminen

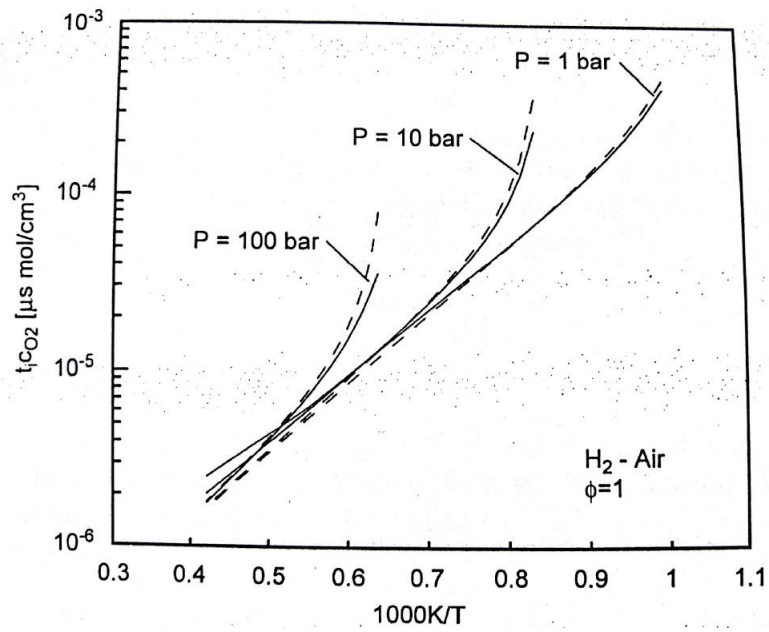
Itsesyttymislämpötilalla (AIT) tarkoitetaan alinta mahdollista lämpötilaa, jolloin polttoaine-ilmaseos syttyy sekä palaminen jatkuu ilman ulkopuolista lämmönlähdettä. Itsestään syttyminen voi johtaa räjähdykseenkin. Tähän liittyvät reaktiot vapauttavat lämpöä sekä kasvattavat systeemin lämpötilaa. [15]

Seuraavassa kuvassa on esitetty itsestään syttymisen viipymäaika homogeenisessä seoksessa eri lämpötilan arvoilla 900 K – 1200 K välillä. Kuvassa katko-viivalla esitetty `cross-over temperature` esittää raja-alueen toisen ja kolmannen syttymisrajan välillä. Tämä tarkoittaa rajaa, jossa syttymisen viipymäaika muuttuu nopeasti. Raja kulkee 1074 K kohdalla.



Kuva 7. Kemiällisen seoksen koostumuksen ja lämpötilan vaikutus syttymisen viipymäaikaan. [17]

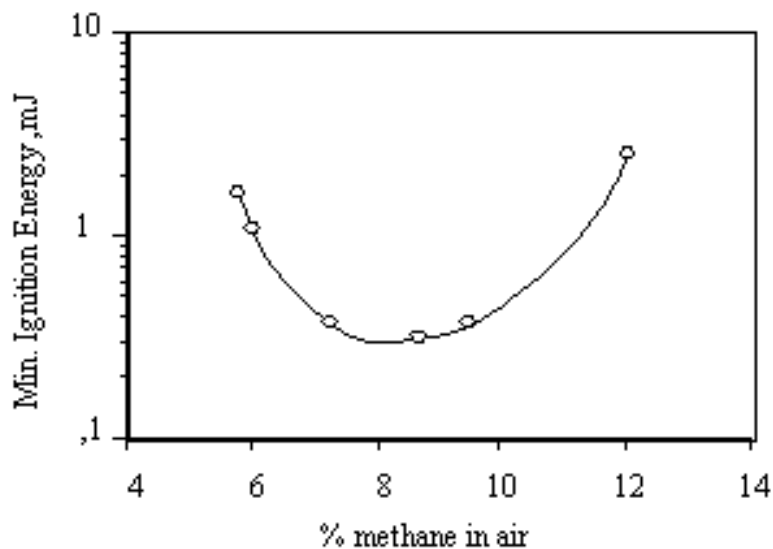
Kuvasta 7 nähdään, että kemiällisen seoksen koostumuksella ja lämpötilalla on suuri vaikutus syttymiseen. Lämpötilan kasvu vaikuttaa suoraan syttymisajan pituuteen. Myös paineen vaikutus on huomattava, jonka vaikutusta esitetään seuraavassa kuvassa eri lämpötilan ja hiilidioksidikonsentraation CO_2 arvoilla.



Kuva 8. Paineikäyrät esitettynä lämpötilan ja CO_2 konsentraation arvoilla. [18]

5.3 Kaasupilven syttymisprosessi

Sytytyslhteeltä vaaditaan riittävää voimaa kaasupilven syttymiseen. Pienin syttymisenergia riippuu polttoaineen konsentraatiosta ja polttoaineen tyypistä.



Kuva 9. Kaasupilven pienin syttymisenergia metaani-ilma seoksella. [15]

Kuvasta 9 nähdään esimerkkinä metaani-ilma seoksen syttyminen. Verrattaessa vedyn ja hapen tapaukseen syttymisenergia on varsin pieni ja kaasupilvi syttyy

herkästi tällaisellakin seoksella. Syttymislähteen ollessa riittävän vahva, kaasupilvi syttyy pilven reunan saavuttaessa syttymislähteen. Syttymislähde saattaa olla myös heikko, jolloin kaasupilvi ei pääse syttymään niin varhaisessa vaiheessa, tällöin vain osa pilvestä voi syttyä. [15]

6 Kaasuräjähdykset

Kaasuräjähdykset voidaan luokitella ympäristöön, jossa räjähdykset tapahtuvat. Kuten esimerkiksi rajoittuneisiin kaasuräjähdyksiin, jotka ovat sattuneet venttiileissä, putkissa, tunneleissa tai kanavissa. Toisena ryhmänä vastaavasti ovat rajoittamattomat kaasuräjähdykset, joita sattuu tehtaissa prosessien yhteydessä. [19]

Kaasuräjähdyksen seuraukset riippuvat siitä, että millainen seos sekä pilvi ilmaan muodostuvat tietyssä ympäristössä. Useissa kaasuräjähdysonnettomuuksissa kaasun vapautuminen ympäröivään tilaan oli alkanut 10–20 min ennen räjähdystä. [19]

Kaasuräjähdykset riippuvat parametrien laajoista arvoista pitäen sisällään lämpötilan, paineen, kaasun tilan ja koostumuksen, syttymislähteet, ympäristön tilan, kaasun turbulentsisuuden, syttymistä edeltävän ajan ja sekoittuneisuuden. Tyypillisesti räjähdys tapahtuu energian vapautuessa kaasufaasiin erittäin lyhyessä ajassa. Vapautumiseen kuluu aikaa vain millisekunteja tai vähemmän. Vapautunut energia saattaa myös laajentaa kaasua hyvin voimakkaasti ja pakottaa sen takaisin ympäröivään kaasuun aiheuttaen suuren paineaallon, joka liikkuu hyvin nopeasti räjähdyspisteestä ulospäin. Kaikki räjähdykset luokitellaan joko detonaatioksi tai deflagraatioksi. Näitä ilmiöitä käydään läpi omana kappaleenaan kemiallisten räjähdystyyppien tarkastelussa.

Räjähdyksessä syntynyt paineaalto sisältää suuren määrän energiaa aiheuttaen suurta vahinkoa ympäristölle. Vahinkojen vaikutuksien ennustaminen vaatii tarkkaa ymmärrystä siitä, miten paineaalto käyttäytyy. Paineaalto saattaa myös kulkea hyvin pitkiä matkoja riippuen juuri räjähdysten sisältämästä energiamäärästä. [14]

6.1 Räjähävä ilmaseos

Kaasuräjähdyksissä vaaditaan siis ilmaan sekoittunut kemikaali/polttoaine, joka muodostaa räjähtävän seoksen esimerkiksi huoneilman kanssa. Tällöin muodostuu ns. kaasupilvi. Ilmaseoksen esiintymisen voidaan katsoa johtuvan monesta eri tekijästä. Tällaisia tekijöitä ovat esimerkiksi ilmaan sekoittuneen palavan aineen pitoisuus, palavan aineen läsnäolo sekä sen määrä, joka ilmaan sekoittuu. Räjähdyksellisessä ilmaseoksessa kaasujen ja höyryjen sekoittumisaste ilmaan on riittävän suuri. Kaasut ovat kuitenkin räjähdyksellisiä ilmaan sekoituessa siinä tapauksessa, että niiden pitoisuudet pysyvät tietyissä raja-arvoissa. [20]

6.2 Räjähdykset

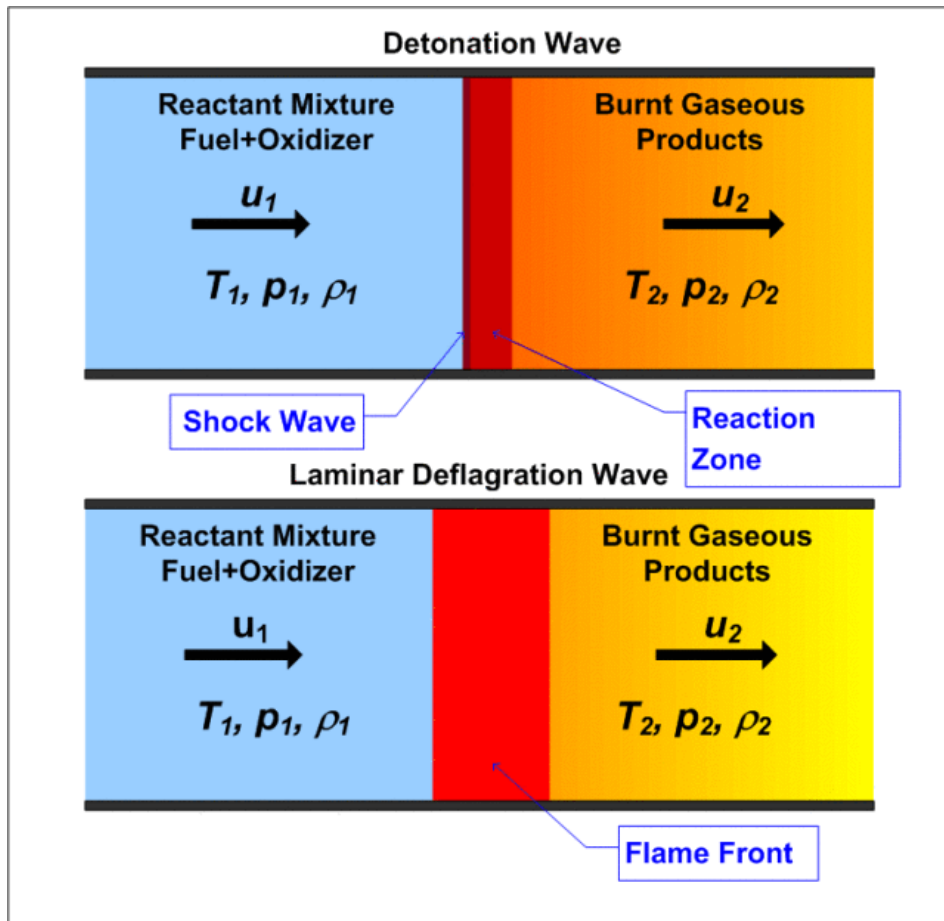
Räjähdykset jaotellaan fyysisiin sekä kemiallisiin räjähdyksityyppeihin. Tässä työssä käsitellään tarkemmin kemiallisiin räjähdyksiin kuuluvia detonaatiota ja deflagraatiota. Tärkeänä ilmiönä käsitellään myös BLEVE.

6.2.1 Detonaatio ja deflagraatio

Kemiallisiin räjähdyksiin luetaan siis detonaatio ja deflagraatio. Nämä kuuluvat heterogeenisiin räjähdyksityyppeihin. Näihin liittyviä tutkimuksia on tehty hyvin paljon kemianteollisuuden ja ennen kaikkea prosessiturvallisuuden alueella.

Detonaatio on hyvin nopea ja voimakas kemiallinen reaktio, jossa vapautuu erittäin suuria määriä lämpö- ja liike-energiaa. Detonaatiota voidaan jo itsessään kutsua räjähdykseksi, koska suurin osa ilmiöistä on juuri räjähdyksiä tai sen aiheuttajia. Tarkemmin kuvailtuna detonaatio tulkitaan ääntä nopeampana palamisprosessina, esimerkiksi putkistoissa tai suljetuissa tiloissa. Detonaatio etenee siis ääntä nopeampana aaltona. Syntyvistä aalloista voidaan mallintaa ohut paineaalto, jota seuraa kemiallinen reaktio polttoaine-hapetin seoksesta vapauttaen ympäristöön hyvin suuria määriä lämpöä ja painetta. Detonaatio tunnetaan vakioilavuusprosessina, koska detonaatio aallot kulkevat ääntä nopeamman nopeuden välityksellä siihen saakka, kunnes neste alkaa laajeta. [21]

Kaikki normaali havaittu palaminen käsittää sekä liittyy deflagraatioon (räjähtävä palo, humahdus). Deflagraatioissa kemialliset reaktiot tapahtuvat ääntä hitaammilla nopeuksilla (vrt. detonaatio).[21]



Kuva 10. Detonaation ja deflagraation eteneminen. [21]

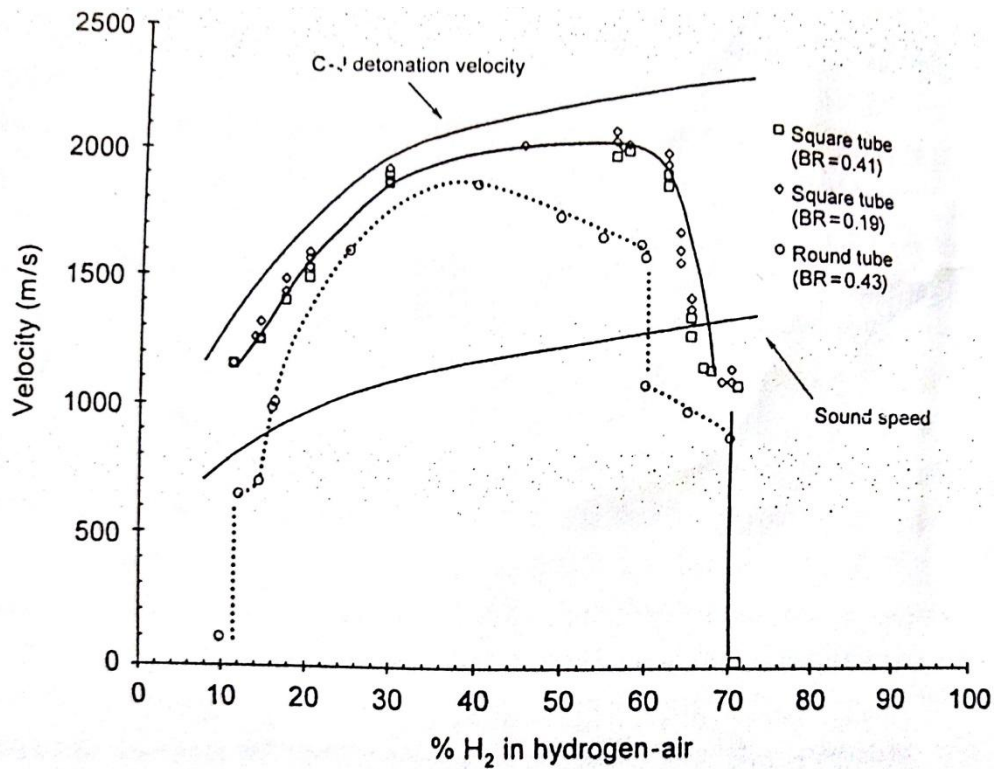
Kuvasta 10 nähdään, että paineaalto kulkee reagoivien aineiden seoksen etupuolella ennen varsinaista reaktiovyöhykettä, jossa kaasumaiset aineet palavat. Vastaavasti deflagraatioissa liekkirintaman vyöhyke on reagoivan seoksen ja palavien kaasumaisten aineiden välissä. Kuvassa T kuvaa lämpötilaa, p painetta, ρ tiheyttä sekä u nopeutta. [21]

Detonaation ja deflagraation ero riippuu reaktion etenemisestä ja paineaallon nopeudesta räjähdyspisteestä, joko yli tai alle äänennopeuden reagoimattomissa kaasuissa. Detonaatiolla reaktio liikkuu ääntä nopeammin ja deflagraatiossa reaktio liikkuu ääntä hitaammalla nopeudella. Deflagraatiossa paineaalto etenee huomattavan kaukana, tapahtuvan reaktion edellä hitaammin kuin äänennopeus. Tarkemmin tarkasteltuna kummassakin ilmiössä on siis kyse paineaallon käyttäytymisestä ja sijainnista suhteessa tapahtuvaan kemialliseen reaktioon. Paineaaltojen aiheuttamat vahingot rajoittuvat detonaatiolla yleensä paikallisiksi ja vastaavasti deflagraatiolla laajemmin levinneiksi. Polttoaine-hapetin seoksen energiasisältö on erittäin suuri sekä detonaatiolle että deflagraatiolle. Detonaatio tuottaa suuremman lämpötilan ja paineen kuin deflagraatio. Detonaatiolla on myös parempi termodynaaminen tehokkuus. [14,21,22]

Vety on erittäin herkkä syttymään ja räjähtämään (detonaatio ja deflagraatio) tietyissä olosuhteissa sekoittuessaan ilman kanssa. Räjähdysvaarat liittyvät käsittelyyn, tuotannollisiin seikkoihin, kuljetukseen ja varastointiin. Hallitsematon vapautuminen prosessin osasta voi johtaa erittäin vakavaan onnettomuuteen. Vapautumisen seurauksena muodostuu tilavuudeltaan erittäin suuri räjähtävä kaasupilvi. Syttymisen seurauksena kehittyy laaja ja erittäin nopea turbulenttinen deflagraatio sekä korkea ylipaine. Tässä tilanteessa detonaatioon siirtymisen voidaan katsoa oletettavasti johtuvan jo muodostuneesta vety-ilma seoksesta, jolloin syntyneen detonaation seurauksena voi aiheutua vakavia räjähdysvahinkoja. [23]

Ilman väliaikainen käyttöönotto on johtanut ongelmiin korkean paineen omaavissa vedyn varastointisäiliöissä. Valtaosa suurista säiliöistä eivät ole suunniteltu sisältämään varastoidun vedyn vakiotilavuuden omaavaa räjähdyspainetta. Tästä syystä aiheutuu riski nopeasti etenevälle liekkirintamalle, jonka seurauksena syntyy deflagraatio sekä tästä edelleen kehittyy detonaatio, erityisesti suuren pituus/halkaisija suhteen omaavissa varastointisäiliöissä. [23]

Seuraavassa kuvassa esitetään optimoitua deflagraation sekä detonaation nopeutta vety-ilma seoksessa erikokoisilla putkilla (halkaisija ja muoto).



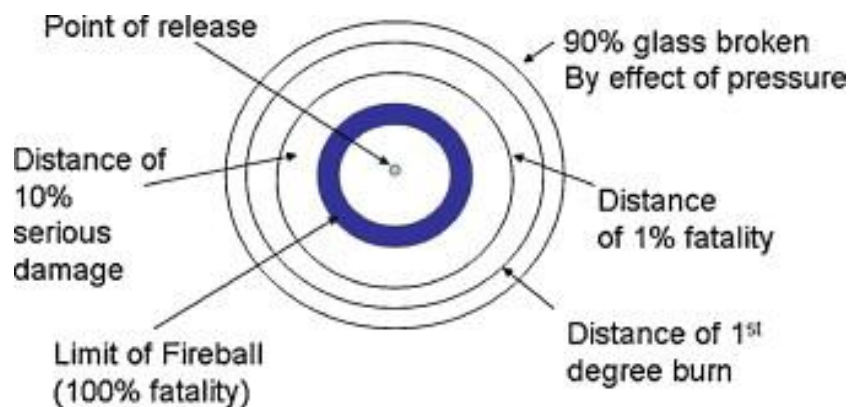
Kuva 11. Putken koon sekä muodon vaikutus detonaatioon ja deflagraatioon. [23]

Kuvasta 11 havaitaan, että alle 13 %:n vety pitoisuudella detonaation nopeus laskee erittäin voimakkaasti. Näillä pitoisuuksilla detonaatio ei ole enää itsensä jatkuva ja leviävä. Detonaation nopeus kuitenkin kasvaa suuremmilla vedyn pitoisuuksilla. Kuvasta havaitaan myös äänennopeuden suhde detonaatioon ja deflagraatioon esitetyissä pitoisuuksissa. [23]

6.3 BLEVE

BLEVE on yksi räjähdystyypeistä ja tämä lyhenne muodostuu sanoista *boiling liquid expanding vapour explosion*. BLEVE aiheutuu suuresta määrästä paineistetusta sekä tulistetusta nesteestä, joka vapautuu ympäristöön äkillisesti (ts. esimerkiksi reaktion hallitsematon karkaaminen). Palava neste on siis säiliössä, jossa vallitsee normaalia ilmanpainetta suurempi paine. Syitä vapautumiseen saattaa olla esimerkiksi prosessissa tapahtuva inhimillinen virhe, ylikuumentuminen tai korrosio. Tapahtumaketjussa voidaan puhua laajenneen höyryn räjähdysmäisestä vapautumisesta sekä kiehuvan nesteen vapautumisesta paineistetusta säiliöstä. [24]

Tämä räjähdystyyppi on monien tuhoisien onnettomuuksien taustalla kemian prosessiteollisuudessa. BLEVE:een liittyy yleensä tuhoisa räjähdysaalto sekä voimakkaita paineaaltoja. Vakavia seurauksia aiheutuu myös mahdollisista lentävistä paineaallon seurauksena rikkoutuneista rakennusmateriaaleista. Tämän lisäksi on erittäin suuri riski tulipallon tai myrkyllisen kaasupilven muodostumiseen. [24]

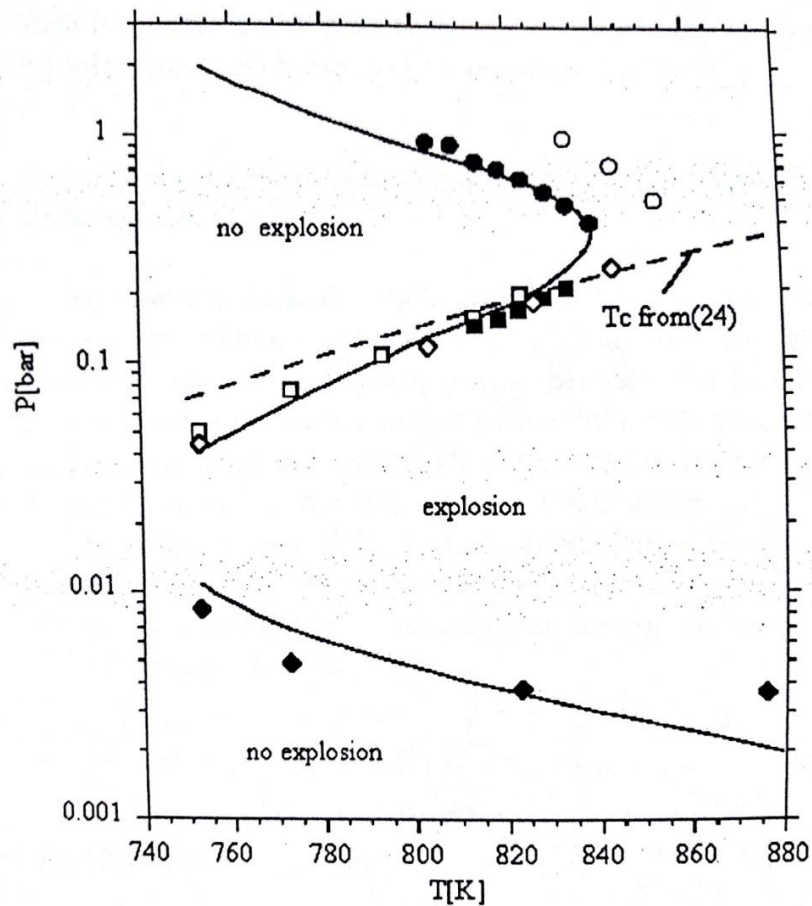


Kuva 12. BLEVEN vaikutukset ja seuraukset. [25]

6.4 Leimahdus- ja räjähdysrajat

Lämpötilan ja paineen olosuhteilla on myös hyvin keskeinen vaikutus räjähdysrajoihin. Syttyminen saattaa kokonaan estyä tai itsestään syttyminen on kemiallisesti estetty. Räjähdys vaatii kuitenkin ilmaan sekoittuneen palavan aineen. Näitä vallitsevia olosuhteita kutsutaan räjähdysrajoiksi eli toisin sanoen pituusrajoja, joiden alueella räjähdys on mahdollinen. Homogeeninen räjähdys esimerkiksi suljetussa säiliössä riippuu useista eri vaikutuksista, kuten lämpöhäviöistä säiliön seinämille sekä myös säiliön mitoista. [26]

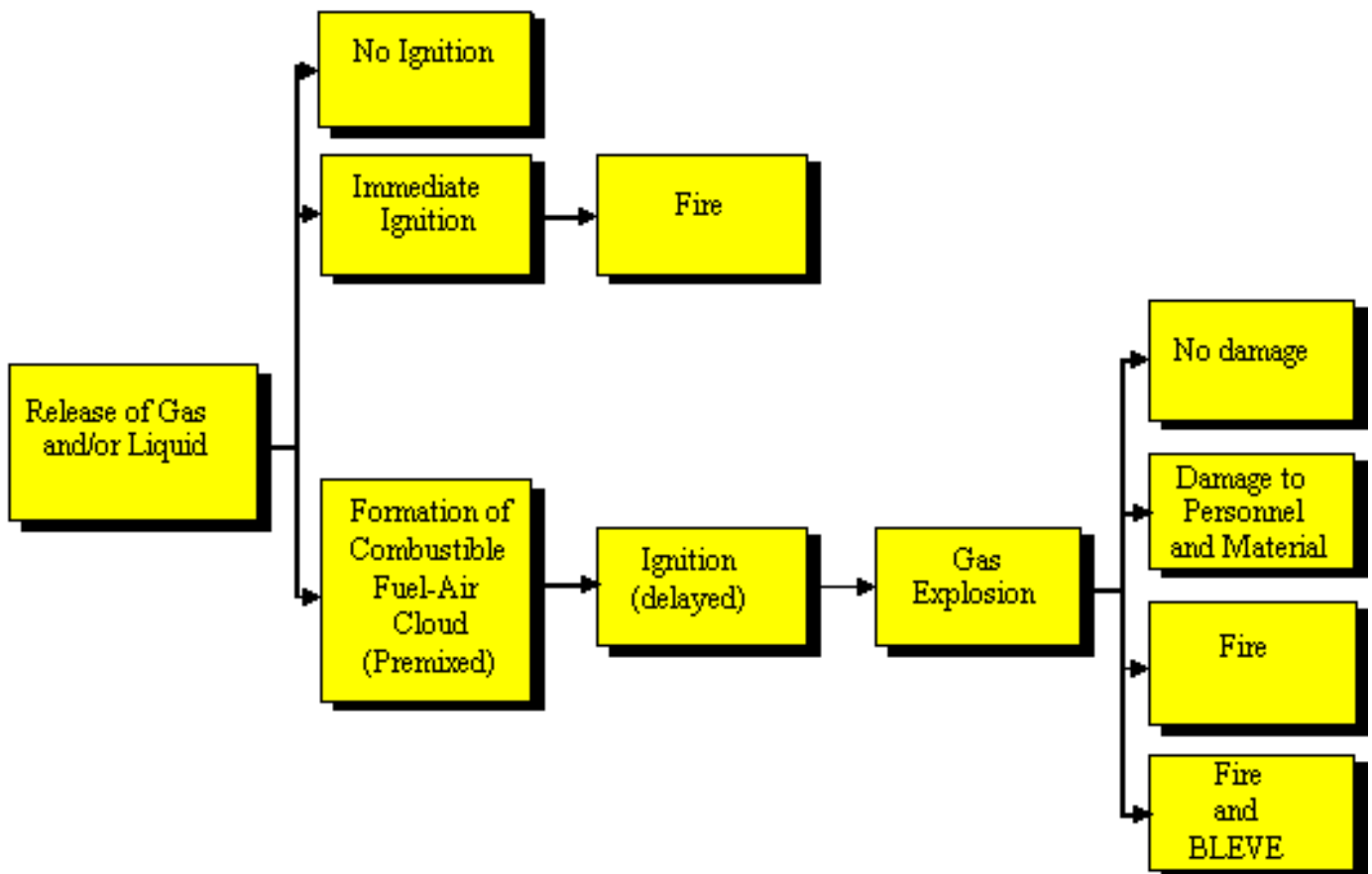
Seuraavassa kuvassa 13 esitetään vety-happi seoksen räjähdysrajoja eri paineiden ja lämpötilojen arvoilla. (tässä tilanteessa on kyseessä pallomainen säiliö)



Kuva 13. Happi-vetyseoksen räjähdysrajoja paineen ja lämpötilan eri arvoilla. [26]

6.5 Syntymekanismit

Seuraavassa kuvassa havainnollistetaan tapahtumaketjua kaasun mahdollisesta vapautumisesta seurauksiin saakka. Kaasun hallitsematon vapautuminen vaarantaa työturvallisuuden esimerkiksi prosessitiloissa. Tästä syystä havainnoimiseksi on asennettava kaasunilmaisimet.



Kuva 14. Kaasuräjähdykseen johtavia syitä ja seurauksia. [25]

Kaaviosta havaitaan, että kaasuräjähdykset vaativat aina kaasun tai nesteen (kaasuuntuva) vapautumisen jostakin lähteestä. Vapautumisesta huolimatta syttyminen saattaa estyä esimerkiksi riittämättömästä syttymiseen vaadittavasta energiasta. Toisena mahdollisuutena on välitön syttyminen, joka johtaa tulipalloon. Kaaviosta katsottuna kolmas mahdollisuus on räjähtävän ilmaseoksen muodostuminen kaasun vapautumisen seurauksena. Tästä seuraa syttyminen,

mutta se saattaa olla viivästynyt. Syttyminen aiheuttaa lopulta kaasuräjähdyksen, jolla on monia eri vaikutuksia kuten pienet vahingot, vahingot ihmisille ja ympäristölle, tulipalo tai BLEVE.

6.6 Onnettomuudet ja riskit

6.6.1 Riskit poikkeamatilanteissa

Poikkeamatilanteita on monenlaisia, on sekä suunniteltuja että odottamattomia. Mahdollisen räjähdysvaaran aiheuttavaa kaasuseosta saattaa päästä sisätiloihin mm. säiliöistä, reaktoreista, putkistoista tai prosessilaitteista. [27]

Kaasuräjähdyksessä voi saada alkunsa esimerkiksi vuotavasta putkesta. Kuvassa 1 on esitetty prosessilaitoksen putkistoa, jossa virtaa kaasua. Vuotanut kaasu tai nesteestä haihtunut höyry muodostavat kaasuräjähdyksenvaarantapauksessa, kun kaasu on palavaa tai se on muodostunut johonkin suljettuun tilaan, kuten esimerkiksi huoneeseen prosessilaitoksen sisätiloissa tai esimerkiksi suljettuun varastosäiliöön. [27]



Kuva 15. Kaasun mahdollisia vuotokohtia putkilinjoissa. [27]

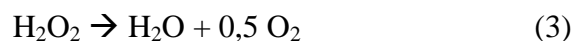
Kuvan 15 perusteella voidaan todeta kaasun leviämisestä aiheutuneiden vaaratilanteiden olevan riippuvainen kyseessä olevan kaasun ominaisuuksista sekä tehtaan rakenteista ja mahdollisista vuotokohtien kokoluokista.

Mahdollisen kaasuräjähdyksen riski saattaa kuitenkin olla vaikeasti havaittavissa, koska tilassa ei normaalisti ole räjähdysvaaraa ja tilaa ei ole liitetty kaasunvalvontajärjestelmän piiriin. Vety aiheuttaa vapautuessaan suuren onnettomuusriskin. Ilmaan vapautuessaan vedyllä on taipumus reagoida kiivaasti hapen kanssa räjähdysmäisesti. Klooriin verrattaessa kyseessä on lähes identtinen tapahtumaketju. [27,28]

SOVELTAVA OSA

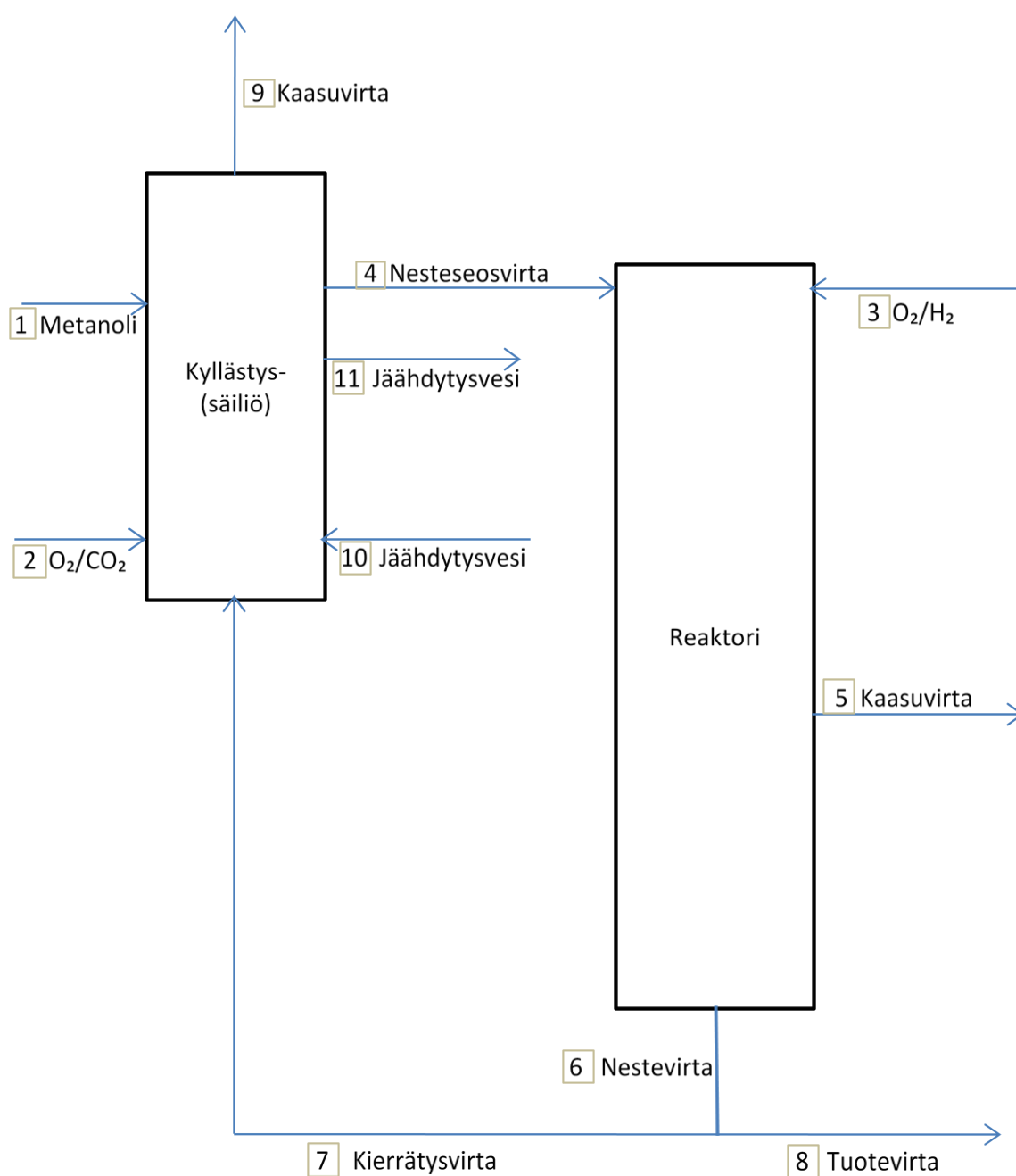
7 Mikroreaktori laboratoriossa vetyperoksidin H₂O₂ valmistukseen

Lappeenrannan Teknillisen Yliopiston LUT Kemian tuote- ja prosessikehityksen laboratoriossa on mikrorakenteinen reaktori vetyperoksidin valmistukseen. Tässä soveltavassa osassa on tarkoitus tutkia riskejä, joita liittyy reaktorin käyttöön sekä kyseisen prosessin suorittamiseen reaktorissa. Tämän soveltavan osan tarkoituksena on tutkia näitä riskejä rakenne- ja prosessisuunnittelun sekä operoinnin kannalta. Laboratoriossa on tutkittu reaktoria ja siellä tehdään siihen liittyvää kehitystyötä vetyperoksidin suorasynteesiin liittyen. Suorasynteesiin liittyvät reaktiot (4 reaktiota) ovat seuraavanlaisia:



Reaktiossa (1) osa vedystä reagoi hapen kanssa muodostaen vetyperoksidia (H₂O₂) sekä osa vedystä reagoi hapen kanssa muodostaen vettä (2). Reaktiossa (3) vetyperoksidi pyrkii edelleen hajoamaan vedeksi ja hapeksi. Sekä reaktiossa (4) vetyperoksidi reagoi jäljelle jääneen vedyn kanssa ja syntyy vettä. Katalyyttiä tarvitaan, jotta saadaan H₂O₂ reaktio tapahtumaan mahdollisimman hyvin. [29]

Seuraavassa kuvassa 16 esitetään vetyperoksidin suorasyntheseen käytettävän koelaitteiston lohkokaavio. Kyseisen prosessin (bench-mittakaavaan) virtauskaavio on esitetty liitteessä IV. (Prosessiin liittyvä virtauskaavio on saatu LUT:n prosessitekniikan laboratoriosta henkilöltä Warin Ratchananusorn)



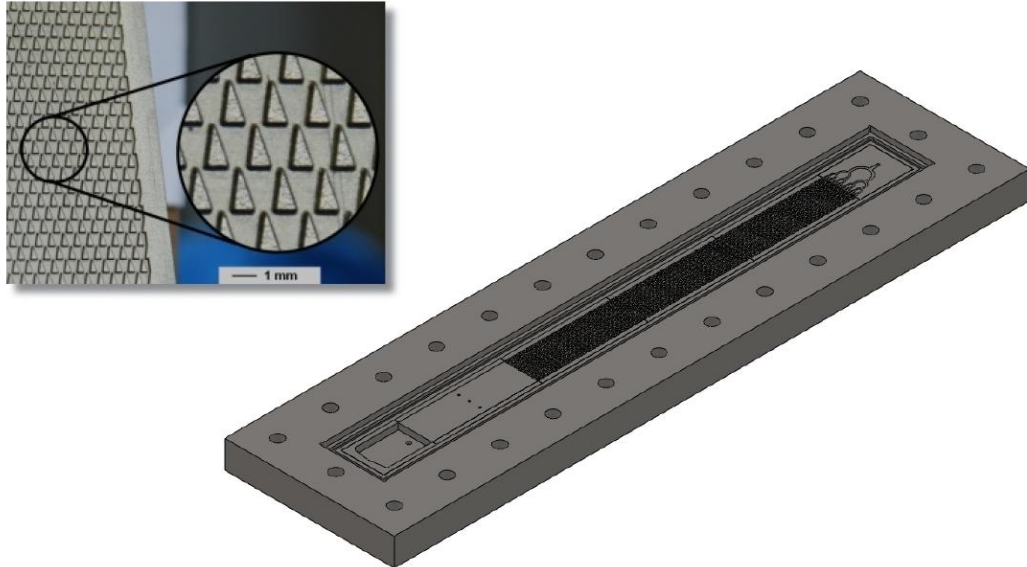
Kuva 16. Vetyperoksidin suorasyntheseen suunnitellun laitteiston lohkokaavio.

Vetyperoksidin suorasynteesiprosessissa happi- ja vetykaasu ovat suorassa yhteydessä toisiinsa. Kuitenkin suora kontakti vältetään sitomalla kyllästys-säiliössä olevaan metanoliin happea (virta 2) ennen reaktoriin (VE-101) syöt-tämistä (virta 4). Kyllästyssäiliöstä poistuu myös kaasua, joka sisältää rea-goimattoman hapen sekä hiilidioksidia. Nesteseosvirrassa 4 on siis metanolia, johon on sidottu happea. Metanolin käytöllä liuottimena on keskeinen etu, sillä sen avulla voidaan määrittää myös tuotetun veden määrä suorasynteesin aikana. Reaktoriin tullut nesteseosvirta siirtyy sekoituselementtien lävitse, joissa syöttökaasu vety ja happi (virta 3) sekoittuu reaktoriin tulleeseen vir-taan (virta 4).

Reaktorissa (VE-101) käytetään katalyyttinä palladiumia tai platinaa. Reakto-riin tuleva kaasu on koostumukseltaan 5 % vetyä ja loput happea. Reaktorissa vety ja happi reagoivat muodostaen katalyyttien avulla vetyperoksidia (nes-te). Syöttökaasuna (virta 3) käytetty vety siirtyy kokonaisuudessaan nestefaa-siin. Happikaasu erottuu kaasufaasiin, jolloin nesteeseen muodostuu kuplia. Kaasuvirralla 5 poistetaan reaktorissa oleva kaasu (happikuplat). Nestevirta 6 sisältää valmista tuotetta, joka otetaan ulos reaktorista tuotevirtana (virta 8) sekä suurin osa nestevirrasta (virta 6) palautetaan kierrätysvirralla 7 takaisin prosessiin (kyllästyksen). [30]

Ohessa esitetty kuva 16 havainnollistaa laboratoriossa olevaa mikrorakenteis-ta reaktoria. Mikroreaktorin turvallisuusnäkökulmia esitetään kappaleessa 7.1.

Microreactor for hydrogen peroxide direct synthesis



Lappeenranta University of Technology

Kuva 17. Vetyperoksidin valmistukseen suoraan syntetisoitavalla suunniteltu koelaitteisto. [30]

7.1 Riskien kartoittaminen ja minimointi

Vetyperoksidin valmistukseen suoraan syntetisoitavalla liittyy monia riskejä sekä myös mahdollisuuksia verrattuna perinteiseen teolliseen antrakiniini menetelmään. Viitaten tekstissä aiemmin kerrottuun, happi ja vety muodostavat keskenään räjähdysvaarallisia seoksia erittäin laajalla pitoisuusalueella. Turvallisuusongelmien vuoksi menetelmän käyttöä teollisessa mittakaavassa ei esiinny. Teollisen käytön mahdollistamiseksi eteen on tehtävä laajaa tutkimustyötä laboratorioissa pienissä mikrokokoluokan reaktoreissa, joissa vahingot jäävät minimaalisiksi onnettomuuden sattuessa. Tutkimustyöllä pyritään kartoittamaan tarkasti mahdolliset prosessin riskitekijät. Seuraavassa kappaleessa käsitellään kyseisiä riskejä rakenne- ja prosessisuunnittelun näkökulmasta sekä operoinnin kannalta. [30]

7.1.1 Rakenne- ja prosessisuunnittelu

Vetyperoksidin valmistukseen suorasynteesillä sekä siinä esiintyviä mahdollisia riskejä tarkastellaan rakenne- ja prosessisuunnittelun kautta. Suunnitteluvaihe on keskeinen ja merkittävä osa hyvin toimivaa ja turvallista prosessia. Hyvällä suunnittelulla saavutetaan tae turvallisuudesta sekä taloudellisuudesta. Reaktorin rakennesuunnittelussa on otettava huomioon kestävyys pahimman mahdollisen ylipaineen varalta. Reaktoreihin liittyvä suunnittelu on yleensä hyvin kriittistä, koska reaktorissa tapahtuu kemiallisia muutoksia ja näiden yhteydessä saattaa vapautua hyvinkin suuria energiamääriä. Suorasynteesissä muodostunut vetyperoksidi (H_2O_2) pyrkii kiivaasti hajoamaan vedeksi ja hapeksi. Tämä aiheuttaa ongelmia turvallisuuden kannalta. Suorasynteesiin laboratoriossa käytettävän reaktorin virrat sekä tilavuus ovat kokoluokaltaan niin pieniä, että vahingot rajoittuvat erittäin pienelle alueelle. [10,29]

Prosessissa vallitsevat olosuhteet on otettava huomioon materiaalivalinnoissa. Materiaalien tulee kestää lämpötilan ja paineen muutokset sekä kemikaalit. Instrumentointiratkaisuissa yksinkertaisuus katsotaan eduksi. Prosessisuunnittelussa suunnittelijan tulee myös selvittää kriittisiä rajoja reaktioille ja kemikaaleille. Tärkeää on esimerkiksi tässä tapauksessa selvittää räjähdysrajoja, koska vedyn ja hapen seoksella pitoisuusrajat ovat laajalla alueella. Mikroreaktoria käyttö rajataan kuitenkin turvalliselle alueelle vahinkojen estämiseksi. [10,30]

Mikroreaktorin turvallisuusetu on hyvin huomattava. Turvallisuusetua saavutetaan nimenomaan suurella mekaanisella kestävyydellä suhteessa tilavuuteen, pienet kanavamitat ja pieni reaktiutilavuus.

7.1.2 Operointi

Riskejä käydään läpi myös operoinnin näkökulmasta. Suorasynteesissä olevat nestevirrat ovat niin pieniä, ettei tästä aiheudu turvallisuusriskiä käyttäjälle. Operoinnin kannalta riskitekijä piilee metanolissa, jonka mahdollisesti muodostuvien höyryjen hengittäminen on vaarallista terveydelle ja sitä on vältettävä. Kaasuvuodot ovat yleensä vaikeasti havaittavissa ja kaasu saattaa ominaisuuksista riippuen kerääntyä yhteen paikkaan, esimerkiksi johonkin osaan prosessialueesta. Kaasun kerääntyminen (kirjallisuusosassa esitetyn tiedon pohjalta) saattaa myös aiheuttaa räjähdysvaaran. Prosessitilaan on tästä syystä järjestettävä hyvä ilmanvaihto (ilmanvaihtokanavat, sekä poisto- ja tuloilma). Operointia tarkasteltaessa on syytä myös asentaa tilaan jonkinlainen kaasuilmaisinallaiteisto takaamaan operaattorin turvallisuus.

Aiemmin todettiin virtojen olevan todella pieniä, joten mahdollinen räjähdysvoima jää hyvin pieneksi. Operaattorin kannalta kuitenkin saattaisi olla hyödyllistä asettaa jokin turvaetäisyys laitteistoon ja suojata reaktori esimerkiksi jonkinlaisella läpinäkyvällä levyllä (esimerkiksi akryylilevy). Operoinnin turvallisuuden kannalta erilaisten lämpötila- ja paineanturien asentaminen saattaisi olla hyödyllistä. Tällöin prosessiolosuhteiden seuraaminen tarkasti olisi mahdollista.

8 Omat päätelmät ja yhteenveto

Kemianteollisuudenprosessit aiheuttavat lähes poikkeuksetta onnettomuusriskin, joilla saattaa olla hyvinkin vakavat seuraukset. Tässä kandidaattityössä tarkasteltiin räjähdysvaarallisten seosten käsittelyä reaktorissa, esimerkkitapauksena happi ja vety. Kirjallisuusosassa perehdyttiin kaasuräjähdysiin liittyvään terminologiaan sekä käsiteltiin räjähdysrajoja sekä erilaisia räjähdystyyppejä.

Tämän työn soveltavassa osassa tarkastelu rajattiin laboratoriossa olevaan mikroreaktoriin, jossa käytetään suorasynteesiä vetyperoksidin valmistukseen. Kyseiseen menetelmään liittyy turvallisuusriskejä vedyn ja hapen seoksen vuoksi, joka on erittäin räjähdysherkkä laajoilla pitoisuusalueilla. Pitoisuusalueet laajalla alueella asettavat turvallisuushaasteita. Painetta kasvattamalla päästään mahdollisesti työskentelemään turvallisemmin.

Kirjallisuusosan pohjalta soveltavassa osassa selvitettiin turvallisuusnäkökohtia rakenne- ja prosessisuunnittelun sekä operoinnin kannalta. Reaktorissa on pitkiä ja kapeita putkia ja näin ollen pinta-ala on suuri. Tämä vaikuttaa positiivisesti lämmön- ja aineensiirtoon.

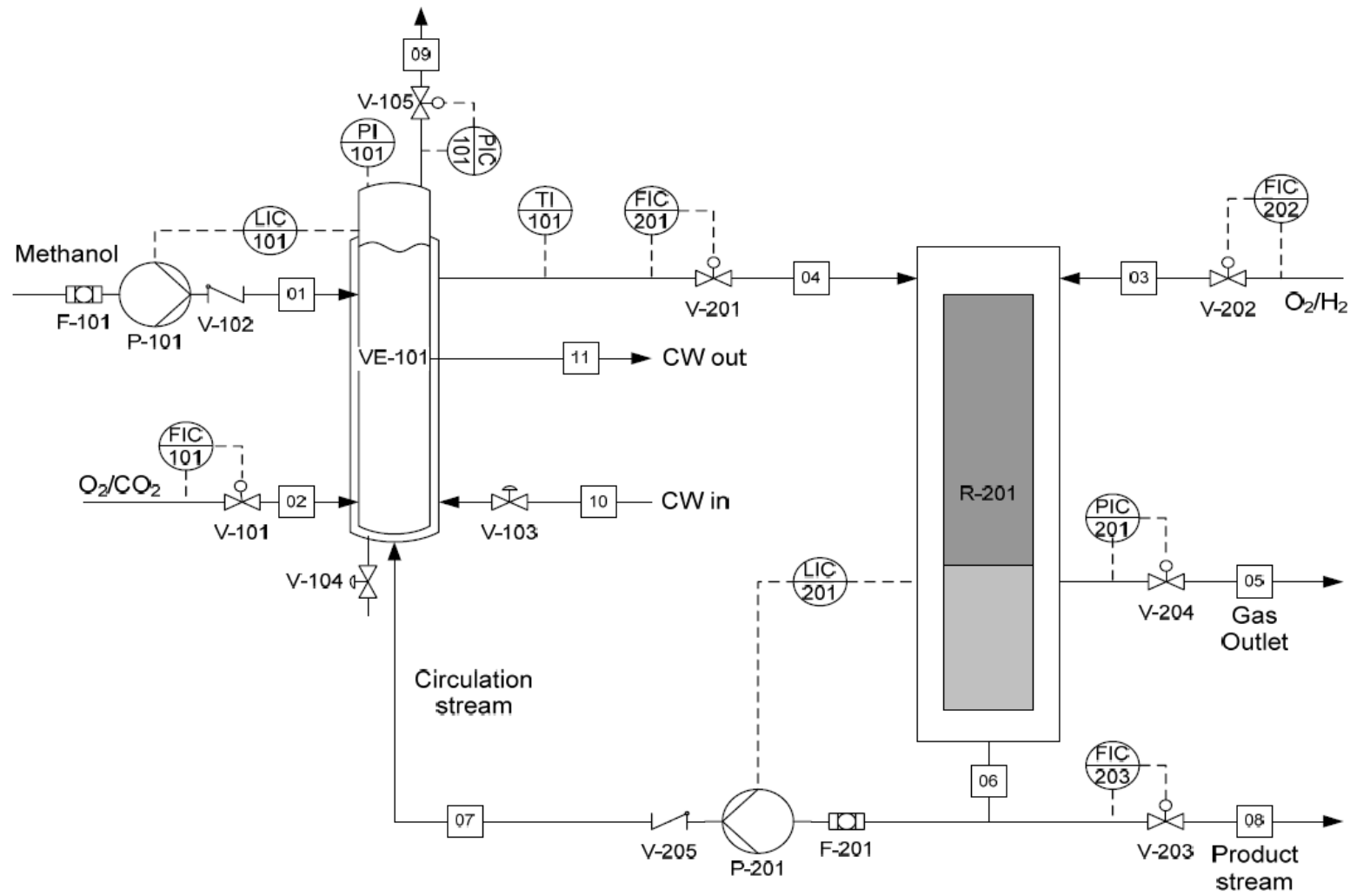
Mikroreaktorin käytöllä saavutetaan siis huomattavaa turvallisuusetua. Reaktorin pienillä kanavamitoilla räjähdysreaktion kulku vaikeutuu. Mahdollisen räjähdysten sattuessa räjähdysvoima jää kuitenkin melko pieneksi ja suojaus on varsin helppoa esimerkiksi kovilla plekseillä. Turvallisuus- sekä hyötynäkökulmiin nojautuen mikroreaktorin käyttö on siis varsin edullista perinteiseen reaktoriin verrattuna. Prosessiturvallisuudella on erittäin suuri merkitys ja tämän alueen haasteiden, poikkeamien ja ongelmakohtien vuoksi tutkimuksia pitää jatkaa sekä kehittää turvallisuuden maksimoimiseksi.

Lähteet

1. [Online] [Viitattu: Heinäkuu 10, 2013.] <http://www.ttl.fi/ova/happi.html>.
2. [Online] [Viitattu: Heinäkuu 10, 2013.] <http://www.ttl.fi/ova/vety.html>.
3. [Online] [Viitattu: 5. Kesäkuu 2013.]
<http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/aineistot/kaasut/vety.html>.
4. Schröder V., Molnarne M., *Flammability of gas mixtures Part 1: Fire potential*. 2005, Journal of Hazardous Materials A121, s. 37-44.
5. Krottscheck A., et.al., *Pulp Bleaching, Handbook of pulp*, Volume 2, Weinheim : Wiley - Vch, 2006. s. 609 - 932.
6. [Online] [Viitattu: 10. Heinäkuu 2013.] <http://www.wisegeek.org/what-is-hydrogen-peroxide.htm>.
7. [Online] [Viitattu: 10. Heinäkuu 2013.] <http://ttl.fi/ova/vetypero.pdf>.
8. Riistamaa K. ja (Toim.), et.al., *Suomen kemianteollisuus*, Tampere : Chemas Oy, 2003, s. 200 - 215.
9. Luhtanen R., *Räjähdyksivaaralliset aineet, painelaitteet*, Helsinki : Edita Prima Oy, 2003, s. 216, 259 - 263.
10. VTT, Prosessien vaarojen käsittely ja riskienhallinta -kurssi, Tampere, Luentomateriaali, Koivisto, R.
11. Kletz T., *Hazop and Hazan*. Rugby : Institution of Chemical Engineers, 1999, s. 1.
12. [Online] [Viitattu: 15. Marraskuu 2013.] <http://www.acutech-consulting.com>.
13. Haverila M., et.al., *Teollisuustalous*, 5. painos, Tampere : Tammer-Paino Oy, 2005, s. 484.
14. Green D.W., Perry R.H., *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, McGraw-Hill, 2008, 23-8.

15. Sinnott R.K., Towler C., *Coulson & Richardson's Chemical Engineering Design*, Vol.6, Fifth edition, Oxford : Butterworth-Heinemann, 2009.
16. Piqueras C.M., Carcia-Serna J., Corero M.J., *Estimation of lower flammability limits in high-pressure systems. Application to the direct synthesis of hydrogen peroxide using supercritical and near-critical CO₂ and air as diluents*, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2011, s. 33-40.
17. Chen J.H., Echehki T., Direct numerical simulation of autoignition in non-homogenous hydrogen-air mixtures, *Combustion and Flame*, 2003, s. 169-191.
18. Forman A.W., Detailed and reduced chemistry for hydrogen autoignition, *Journal of Loss prevention in the Process Industries* 21, 2008, s. 131-135.
19. Furness A., Mockett M., *Introduction of fire safety management*, first edition, 2007, s. 130-135.
20. Mäkelä A., *Laite- ja työturvallisuus H₂S - tiloissa*, Lappeenrannan teknillinen Yliopisto, Lahti, 2009, Diplomityö.
21. [Online] [Viitattu: Heinäkuu 8, 2013.] <http://propulsiontech.wordpress.com/on-pdes>.
22. [Online] [Viitattu: Marraskuu 15, 2013.] <http://processoperations.com/FireExplode/FE Chp04.htm>.
23. Hoi Dick Ng., Lee John H.S., *Comments on explosion problems for hydrogen safety*, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2008, s. 136-146.
24. Abbasi T., Abbasi S.A., The boiling liquid expanding vapour explosion (BLEVE): Mechanism, consequence, assessment, management, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, s. 489-519.
25. [Online] [Viitattu: Marraskuu 5, 2013.] <http://www.britannica.com/EBchecked/media/925/Explosion-limits-of-a-hydrogen-oxygen-mixture>.
26. Parikh J.K., Chakrabarti U.K., Applying HAZAN methodology to hazmat transportation risk assessment, *Process Safety and Environmental Protection*, 2012, s. 368-375.

27. [Online] [Viitattu: Helmikuu 20, 2013.] <http://seisokki.vtt.fi/opas-v2.pdf>.
28. *Kemikaalit ja työ, selvitys työympäristön kemikaaliriskeistä*. Työterveyslaitos. Helsinki, 2005, s. 133.
29. Kolehmainen E., Turunen I., Direct synthesis of hydrogen peroxide in microreactors. *Toimitettu julkaisuun: Russian journal of Chemical Engineer*, 2011, s. 71-77, saatavissa:
<http://link.springer.com/article/10.1134%2FS1070363212120304>.
30. Ratchananusorn W., *Tiedoksianto sähköpostilla*. Syyskuu 10, 2013.
31. *GexCon-Gas explosion handbook*. [Online] [Viitattu: Marraskuu 3, 2013.] <http://www.gexcon.com/article/handbook-content>.
32. Yongfeng L., Pucheng P., Asymptotic analysis on autoignition and explosion limits of hydrogen-oxygen mixtures in homogenous systems, *International Journal of Hydrogen Energy* 31, Elsevier Ltd., 2006, s. 639-647.



Kuva 18. Vetyperoksidin suorasynteesin virtauskaavio. [30]

