

Katastrofiluontoisten työtaturmien tutkintajärjestelmä
Työpaikkakuolemantapausten tutkinta

Tapaturmavakuutuslaitosten Liitto

Bulevardi 28

00120 Helsinki

Puhelin 19251

Käsittelijä; Sakari Seppänen

11.11.1988

1 (5)

17/88 Työntekijän kuolemaan johtanut työtaturma altistuttuaan
selluloosatehtaassa rikkivedylle

1. Tapahtumien kuvaus

1.1. Taustaa

Tehtaalla oli siirrytty valkolipeän suodatuksessa Ecofilterin käyttöön vuoden 1987 lokakuussa (Ecofilterin merkitys ja toiminta prosessissa, liite 1). Laitetoimittaja koulutti vuoden 1987 loppupuolella ja vuoden 1988 alussa tehtaan henkilökunnan suotimen käyttöön, myös ne henkilöt, jotka osallistuivat onnettomuuden tapahtuessa pesuun. Toimittaja oli laatinut ohjeet pesutapahtumaa varten. Koska suodatinsukkien tukkeutuminen tapahtuu suhteellisen harvoin ja koska koulutuksessa oli useampia henkilöitä, kunkin kohdalle oli toistaiseksi osunut vain muutama pesukerta. Arvoidaan menehtyneen varamies N.N:n olleen koulutuksen jälkeen mukana kolmessa pesussa.

1.2. Pesujen valmistelu

Kun valvomossa olevan painemittarin lukeman perusteella oli todettu Ecofilterin olevan puhdistuksen tarpeessa ja aamukokouksessa voitiin osoittaa tehtäviin tarvittavat henkilöt N.N. ja K.K., päätettiin ryhtyä suotimen pesuun. Tehtävästä päätti tuotantopäällikkö yhdessä vuoroinsinöörin, vuoromestarin ja valvomonhoitajan kanssa. Valvomonhoitaja L.L. on tärkeä työryhmän jäsen, sillä Ecofilterin lähellä työskentelevät työntekijät eivät paikaltaan näe mittareita, jotka osoittaisivat suotimessa olevan paineen tai virtauksen määrän. He ovat siksi radiopuhelinyhteydessä valvomoon ja lupa happopesun aloittamiseen onkin tehtaan määräysten mukaan saatava valvomonhoitajalta.

Tavallisuudesta poikkeavaa oli se, että happosäiliö ei ollutkaan tyhjä, kuten sääntöihin kuuluu, vaan sen pohjalla oli nestettä. Tämän todettiin olevan happoa, pH noin 1, ja sisältävän laboratoriomittausten perusteella noin 5 g/l. Tämä neutraloitiin natriumhydroksidilla ja säiliö tyhjennettiin meesan pumppaussäiliöön. Työn teki K.K., N.N. oli tänä aikana syömässä. Työn jälkeen K.K. sulki happopumpun painepuolen venttiilin.

Koska sekä Ecofilterin tyhjennys että happosäiliön tyhjennys tapahtuivat samanaikaisesti, ei Eimcobelt-suodatin toiminut täydellä teholla meesavirtauksen osalta. Tyhjeneminen on siten ollut normaalia hitaampaa. Tämä todettiin valvomon mittarista, joka osoitti virtauksen Ecofilteristä olleen vain noin puolet tavallisesta.

Happosäiliön puhdistamisen jälkeen ruokailusta palannut N.N. ja K.K. valmistivat pesuun tarvittavan hapon normaaliin tapaan. Tämän jälkeen K.K. lähti vuorostaan syömään, noin klo 10.15, ollakseen paikalla happopesun aikana. Hänelle oli täysin selvää, että seuraavaksi tehdään vesipesu. Tästä ei kuitenkaan ollut N.N:n kanssa erityisesti puhetta.

1.3. Rikkivetyonnettomuus

Hälytyskirjoittimen mukaan meesan poistovirtaus Ecofilteristä aleni klo 10.23 normaalitasolta 15 l/s suoraan nolnaan, joten N.N. on silloin sulkenut venttiilin 825-01. Tämän totesi vuoromestari palatuaan valvomoon noin klo 10.25. Valvomohoitaja L.L. ilmoitti kysyessä Ecofilterin alkavan olla valmis (tarkoittaen todennäköisesti tyhjä eli valmis vesipesua varten). Vuoromestarin soittaessa voimalan ohjaajalle, N.N. soitti mukanaan olleella radiopuhelimella valvomoon ja kysyi L.L:ltä lupaa hapotuksen aloittamiseen, johon tämä on kertonut vastanneensa: "Ei, vaan vesipesu". Näyttää siltä, että L.L. ei ollut tietoinen siitä, että suotimessa oli jäljellä paljon valkolipeäpitoista meesaa, muuten olettaisi hänen varoittaneen tästä.

Jostakin syystä N.N. joka tapauksessa avasi Ecofilteristä happosäiliöön vievän venttiilin 845-02, joka sijaitsee keskitasolla, happosäiliön yläpuolella (kuvat 1 ja 3). Tämä on tapahtunut klo 10.31, jolloin happosäiliön pinnan anturi on antanut hälytyksen ja H₂S -mittari antoi ylärajahälytyksen (kuva 2). Emäksisen kalkkimaidon virratessa omalla painollaan happosäiliöön, säiliö kuohui yli ja suuri määrä rikkivetyä vapautui ympäristöön (liite 2). Myöhemässä tutkimuksessa todettiin, että säiliössä jäljellä olleen nesteen pH oli 12,5 eli selvästi emäksinen. Samoin todettiin Ecofilterissä olleen jäljellä noin 30 m³ valkolipeän ja meesan seosta. Säiliön miesluukku aukeni (ks. kuva 1) ja N.N. joutui suoraan rikkivetykaasupilveen. Hän on sulkenut venttiilin heti virheen huomattuaan, pyrkinyt alaspäin portaita pitkin, mutta jäänyt tajuttomana roikkumaan metallikaidetta vasten portaiden puolivälissä. Lähin tie ulos vie juuri portaita alas happosäiliön ohitse.

1.4. Pelastustoimet

Tapaturman uhri löydettiin hyvin nopeasti siksi, että valvomohoitaja ryhtyi tarkkailemaan tilannetta N.N:n puhelinsoiton jälkeen, totesi happosäiliön pinnan laskevan nopeasti ja koetti ottaa yhteyttä radiopuhelimella. N.N. ei kuitenkaan vastannut.

Valvomossa ollut vuoromestari lähti välittömästi tutkimaan tilannetta ja totesi vahingon tapahtuneen, haistoi rikkivedyn hajun ja pyysi radiopuhelimella L.L:ää hälyttämään ambulanssin. Paikalle sattuneiden useampien miesten voimin N.N. nostettiin ulos, hänelle annettiin tekohengitystä ja hoidettiin ambulanssiin.

Pelastustoimet olivat nopeat. Hälytyskeskus sai hälytyksen klo 10.38 ja ambulanssi saapui paikalle klo 10.42. Onnettomuuden uhri menehtyi sairaalassa kaksi vuorokautta myöhemmin.

2. Onnettomuuden syy

Mikä tapahtumaketju todella aiheutti onnettomuuden on vaikea arvoida, mutta kolme vaihtoehtoa on olemassa.

1) N.N. aikoi ryhtyä suotimen vesipesuun, mutta erehtyi venttiileistä

Tätä puoltaa se, että hän ei jäänyt odottamaan työtoverin paluuta, joka on ohjeiden mukaan välttämätöntä. Lisäksi hänellä ei ollut esillä happopesussa tarvittavaa ohjetta, johon merkitään kuittaukset venttiilien asennoista (liite 3). Onnettomuuden jälkeen todettiin venttiilien olevan yleensä sekä vesipesulle että happopesulle sopivissa asennoissa (venttiili 825-01 kiinni, sillä hän sulki sen klo 10.23, venttiili 845-01 oli auki, koska sitä tarvitaan johdettaessa pesuvesi viemäriin). Hänen piti aukaista venttiili 830-01 (kuva 4), jolloin yhteys viemäriin olisi lopullisesti auki, mutta avasikin vahingossa venttiilin 845-02, joka johti Ecofilterin sisälön happosäiliöön.

Tätä vastaan sotee se, että venttiili 844-01 oli avattu. Myöhemmissä tarkistuksissa K.K. on vahvistanut tämän olleen kiinni silloin, kun hän lopetti happosäiliön pesun ennen uuden hapon valmistusta.

2) N.N. aikoi aloittaa happopesun unohtaen vesipesun

Jostakin syystä N.N. unohti vesipesun ja myös sen, että työtoveri on happopesussa tarpeellinen. Hän käänsi venttiilit edellämäinnittuihin asentoihin, sulki Ecofilterin yläpäässä olevista kuudesta pesulohkoihin vievistä venttiileistä viisi, kuten sekä vesi- että happopesussa on tarpeen, ja avasi happopesuun tarvittavan venttiilin 845-02 vakavin seurauksin.

Tätä olettamusta puoltaa se, että N.N. pyysi valvomolta lupaa happopesun aloittamiseen ja ilmeisesti kieltävästä vastauksesta huolimatta ryhtyi tähän.

3) N.N. halusi kokeilla, oliko suodin tyhjä

Tätä varten hän avasi varovasti suotimesta happosäiliöön johtavan venttiilin, mutta virtaus oli liian voimakas.

Tätä vaihtoehtoa vastaan puhuu moni seikka. Ensimmäkin se, että tarkistamiseen olisi ollut vaarattomampiakin keinoja, esimerkiksi viemäriin vievän venttiilin avaaminen. Lisäksi muiden venttiilien kääntäminen vesi- tai happopesuasentoon olisi ollut tässä vaiheessa tarpeeton.

Tehdyt havainnot osoittavat, että edellä mainituista vaihtoehtoista 1) ja 3) putoavat pois ja jäljelle jää kaikista huolimatta todennäköisempänä vaihtoehto 2) eli happopesun aloittaminen ennen Ecofilterin tyhjennystä ja vesipesua.

3. Toimenpiteet vahinkojen ehkäisemiseksi Ecofilterin pesussa

3.1. Toimenpiteiden järjestys

Perussyy ko. onnettomuudessa oli se, että suodin ei ollut tyhjä. Ilman vesipesua olisi tietysti syntynyt silloinkin rikkivetyä, mutta sen määrä olisi pysynyt hallituissa rajoissa.

Toinen syy oli se, että happo valmistettiin ennen kuin Ecofilter oli tyhjennetty ja pesty. Jos kaikki nämä toimenpiteet tehdään peräkkäin, pitenee suotimen pesuaika luonnollisesti, joten riippuu tehtaasta, onko tähän käytännössä mahdollisuutta.

Jos toimitaan järjestyksessä tyhjennys - vesipesu - haponvalmistus, vältetään inhimillisen erehdyksen vaara. Tähän pitäisi pyrkiä.

3.2. Ohjausjärjestelmä

Venttiilien asennot tulisi voida kytkeä ohjausjärjestelmän avulla siten, että niiden avautuminen on mahdollinen vasta vaadittujen ehtojen täytyttyä. Tätä varten on rakennettava ohjelma, jonka parhaiten tehnee laitteiston toimittaja. Venttiilien tulisi olla tyypiltään sellaisia, että niiden kiinniolo ja tiiveys voidaan luotetavasti todeta.

Ennenkuin tällaiset toimenpiteet on saatu aikaan, tärkeimmät venttiilit (käsiteltävässä tapauksessa erityisesti 845-02) on lukittava ja sen avaamiseen tarvitaan paikalla työnjohtoasemassa oleva vastuunalainen henkilö.

3.3. Opastus rikkivedyn vaarallisuudesta

Rikkivedyn suuri vaarallisuus on saatava opastetuksi sen mahdollisen syntymisen vaara-alueella työskenteleville. Jos ilmassa on rikkivetyä yli 700 ppm, tajuttomuus ja sitä seuraava kuolema aiheutuu jo lyhyen ajan, minuuttien sisällä.

Liitteet

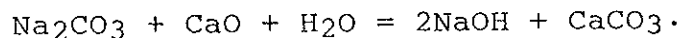
- liitteet 1-3
- kaavio tapahtumista ja niissä vaikuttaneista tekijöistä
- valokuvat 1-4

ECOFILTERIN MERKITYS JA TOIMINTA PROSESSISSA

Sulfaattisellun valmistuksessa käytettävä prosessi koostuu monesta osaprosessista. Tärkeimpänä ja koko menetelmän yleistymiseen ratkaisevasti vaikuttavana osaprosessina on kemikaalien talteenottojärjestelmä. Käytetyt keittokemikaalit muutetaan siinä uudelleen käytettävään aktiiviseen muotoon, joten vain pieni osa niistä joudutaan korvaamaan uusilla make-up kemikaaleilla.

Kun keiton jälkeen talteenotettu, käytetty keittoliuos eli mustalipeä on haihdutettu ja poltettu soodakattilassa, saatu sula liuotetaan veteen, jolloin saadaan viherlipeätä. Tämä sisältää pääasiassa natriumkarbonaattia (Na_2CO_3) ja natriumsulfidia (Na_2S), joista karbonaatti ei sellaisenaan ole vielä aktiivinen keittokemikaali. Se on muutettava natriumhydroksidiksi (NaOH) kaustisoinnin avulla.

Kaustisointi tapahtuu lisäämällä viherlipeään sammuttamatonta kalkkia (CaO), joka reagoi natriumhydroksidin kanssa seuraavasti:



Natriumsulfidin jäädessä ennalleen saadaan siten vesiliuosta, joka sisältää hydroksidia, sulfidia ja tähän liuoksen liukenematonta kalsiumkarbonaattia eli meesaa. Tämä saostuma on poistettava valkolipeästä toisaalta siksi, että se häiritsee keittoa ja toisaalta kalkin uudelleenkäyttöä varten. Kalsiumkarbonaatista saadaan sammuttamatonta kalkkia polttamalla se ns. mesauunissa.

Kalsiumkarbonaattisaostuman poistamiseen valkolipeästä käytetään nykyisin yleisesti tätä toimenpidettä varten kehitettyä suodatinta. Kysymyksessä olevassa tapauksessa suodatin oli A. Ahlström Oy:n Savonlinnan konepajan toimittama Ecofilter, joka on maassamme yleisesti käytössä.

Ecofilterin toiminta

Ecofilter (ks. liite 3) on periaatteessa useita kymmeniä kuutiometrejä tilavuudeltaan oleva säiliö, jossa on useamman sukan muodostama suodatinlaitteisto. Virtaus laitteistoon tapahtuu jatkuvatoimisesti pumppaamalla meesaa sisältävää valkolipeätä suotimen läpi alhaalta ylöspäin. Kirkastunut valkolipeä jatkaa matkaansa valkolipeän pumppaussäiliöön ja saostuma, joka on vielä suspensiona osassa valkolipeätä ohjataan meesapumpun eli kalkkimaitopumpun avulla edelleen suodatettavaksi. Suotimena tässä tapauksessa käytettiin Eimcobelt-suodatinta, jossa meesa erotetaan lopusta valkolipeästä ja molemmat osat viedään uudelleen käytettäväksi.

Ecofilterin sukat tukkeutuvat vähitellen meesaosasta, mikä nähdään virtaukseen tarvittavan paineen kohoamisena. Sukat on tällöin puhdistettava, mikä tapahtuu noin 3 - 6 viikon välein. Suotimen toiminta on tällöin pysäytettävä, se on tyhjennettävä, pestävä vedellä valkolipeäjätteiden ja helposti irtoavan meesan poistamiseksi, minkä jälkeen meesaosaset suodinsukissa liuotetaan happoa käyttäen. Vesi- ja happopesut tapahtuvat vastavirtaan normaaliin suodatustoimintaan verrattuna. Happona käytetään sulfamiinihappoliuosta ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$).

Koska valkolipeä sisältää natriumsulfidia (Na_2S), saa hapon käyttö aikaan rikkivedyn vapautumisen, mikäli sulfidia on vielä jäljellä pestävässä suotimessa. Vähäisiä määriä sitä todennäköisesti aina on, mutta vaaraan on varauduttu sekä hönkäputkien, rikkivetymittareiden avulla että käyttämällä kaksoisniehitystä happopesun aikana. Määräyksiä suodatinnaamareiden käytöstä ei ole pidetty tarpeellisina.

Ecofilterin pesun suoritus

Pesutapahtuma vaatii usean tunnin ajan suunnilleen seuraavasti:

tyhjennys	vaihtelee
vesipesu	1 tunti
happopesu	3 tuntia
uusi vesipesu	1 tunti
yhteensä yli	6 tuntia.

Tänä aikana valkolipeän tarve korvataan säiliössä olevalla valkolipeällä tai käytetään vaihtoehtoista menetelmää, esim. Eimco-suodatinta. Pesuun tarvittava happoliuos valmistetaan aina erikseen juuri pesua varten. Tämä vaatii lisäaikaa tunnin verran.

Ecofilterin pesusta laitteen valmistaja on antanut erikoisohjeet tietäen toimenpiteen vaarallisuuden. Niistä ilmenee toimenpiteiden järjestys, jonka mukaan ensin pysäytetään suodatustoiminta, sitten tyhjennetään suodin alakautta meesan pumppaus-säiliöön. Seuraavaksi ryhdytään valmistamaan pesuhappoa. Tässä mainitaan erikseen, että vuoromestarin on tarkistettava, että säiliö on tyhjä ennen kuin hapon valmistus voidaan aloittaa. Kuumen, noin $70\text{ }^{\circ}\text{C}$:n hapon ollessa happosäiliössä tapahtuu Ecofilterin vesipesu ylhäältä alaspäin. Suotimen sektorien erillisipesuun kiinnitetään huomiota. Työ on siten aktiivista toimintaa, joka jatkuu tunnin ajan. Käytetty vesi johdetaan viemäriin.

Tämän jälkeen määrätään asettamaan ja tarkistamaan Ecofilterin venttiilit happopesun tarkistuslistan mukaisiin asentoihin ja käsketään merkitsemään tarkistettut venttiilit listaan, joka tulee siten olla esillä.

Itse happopesu tapahtuu, kuten vesipesukin, ylhäältä alaspäin. Koska happoa on vain osa (5 m^3) koko suotimen tilavuudesta (70 m^3), happoa joudutaan kierrättämään pesun aikana useampaan kertaan.

Kun hapon pumppaus on lopetettu, annetaan hapon valua happosäiliöön. Venttiilit käännetään vesipesuasentoon ja uusitaan vesipesu. Käytetty vesi ajetaan suoraan kanaaliin. Suotimen venttiilit käännetään tuotantoajoasentoon ja tarkistetaan sekä merkitään asianomaiseen listaan. Ecofilterin käyttö voidaan aloittaa.

Happosäiliössä oleva happo neutraloidaan emäksellä (NaOH) siten, että pH nousee yli arvon 7. Emäksen johtamista varten on yhde natriumhydroksidilinjaan. Neutraloitu happo eli hapon natriumsuolaa sisältävä liuos johdetaan meesalinjaa pitkin Eimco-suotimelle, jolloin se tulee uudelleen käyttöön. Itse happosäiliö ja happoputkisto pestään hyvin vedellä ja jätetään tyhjäksi seuraavaa käyttöä varten.

ARVIO KEHITTYNEEN RIKKIVEDYN MÄÄRÄSTÄ

Koska reaktio valkolipeän ja sulfamiinihapon välillä tapahtui erittäin nopeasti ja suurin osa haposta kiehui ylitse lattialle ja siitä viemäriin, ei tarkkaa arviota voi tehdä. Eräin oletuksin saadaan kuitenkin selville vapautuneen rikkivedyn maksimimäärä. Tällöin on lähdettävä sulfamiinihapon määrästä, joka oli tiedossa.

Sulfamiinihappoa, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ oli kaikkiaan 550 kg. Tämä vastaa $550 / 97 = 5670$ moolia.

Valkolipeän keskimääräinen koostumus oli seuraava:

NaOH	70 g/l	Na_2O :na	=	$2 \times 70 / 62 = 2,26$	mol/l
Na_2S	40 "	"	=	$40 / 62 = 0,65$	"
Na_2CO_3	17 "	"	=	$17 / 62 = 0,27$	"

Nämä toimivat valkolipeässä emäksinä siten, että neutraloitaessa pH-arvoon 7 kuluttaa NaOH oman moolimääränsä happoa, Na_2S kaksinkertaisen moolimäärän ja Na_2CO_3 reagoi vain bikarbonaattitasolle kuluttaen oman moolimääränsä happoa.

Siten 1 litra valkolipeätä vastaa alkalina $2,26 + 2 \times 0,65 + 0,27 = 3,83$ moolia.

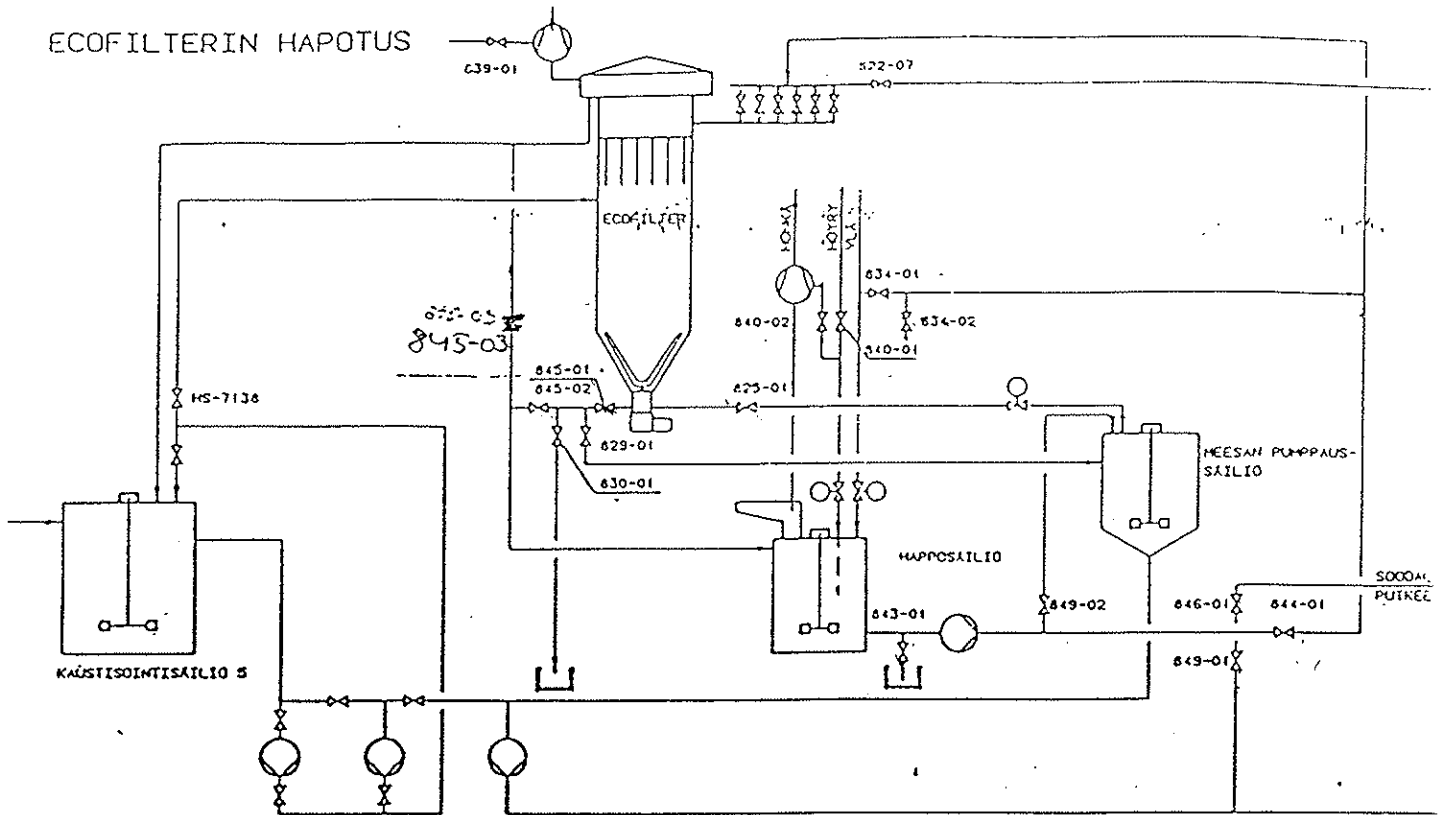
Jokaisesta neutraloidusta valkolipeälitrasta vapautuu rikkivetyä siihen saakka, kunnes pH on 7. Määrä on $0,65$ moolia H_2S / $3,83$ moolia emästä.

Siten 5670 moolia happoa tarvitsee valkolipeätä 1480 l ja pystyy teoreettisesti vapauttamaan $0,65 / 3,83 \times 5670$ mol = 962 moolia H_2S .

1 grammamooli rikkivetyä ottaa normaalioloissa tilavuuden 22,4 l. Siten kokonaistilavuus, joka sekoittui tehdasilmaan oli 21,5 m³. Kun pitoisuus 1000 ppm aiheuttaa syvän tajuttomuustilan, tällainen pitoisuus jakautuisi näin ollen yli 20.000 m³:n tilavuuteen. Tehdastiloissa se merkitsisi aluetta 20 x 20 x 50 m³.

Näin suuri ei H₂S-päästö voinut olla, sillä Ecofilterin alakerrassa olevan rikkivetyanturin lukema oli muuttunut ylärajahälytyksestä normaalialueelle (40 ppm) kymmenen minuutin aikana. Kuitenkin rajoitetussa tilassa lähellä happosäiliötä pitoisuus on oletettavasti ollut useamman tuhannen ppm:n suuruinen.

VENTTIILIKÄSKELY OHJEET MUKAANPAIKALLA



A. ENNEN HAPON PUMPPAUKSEN ALOITUSTA ECOFILTTERILLE TARKISTA JA KUITTAA SEURAAVAT VENTTIILIT:

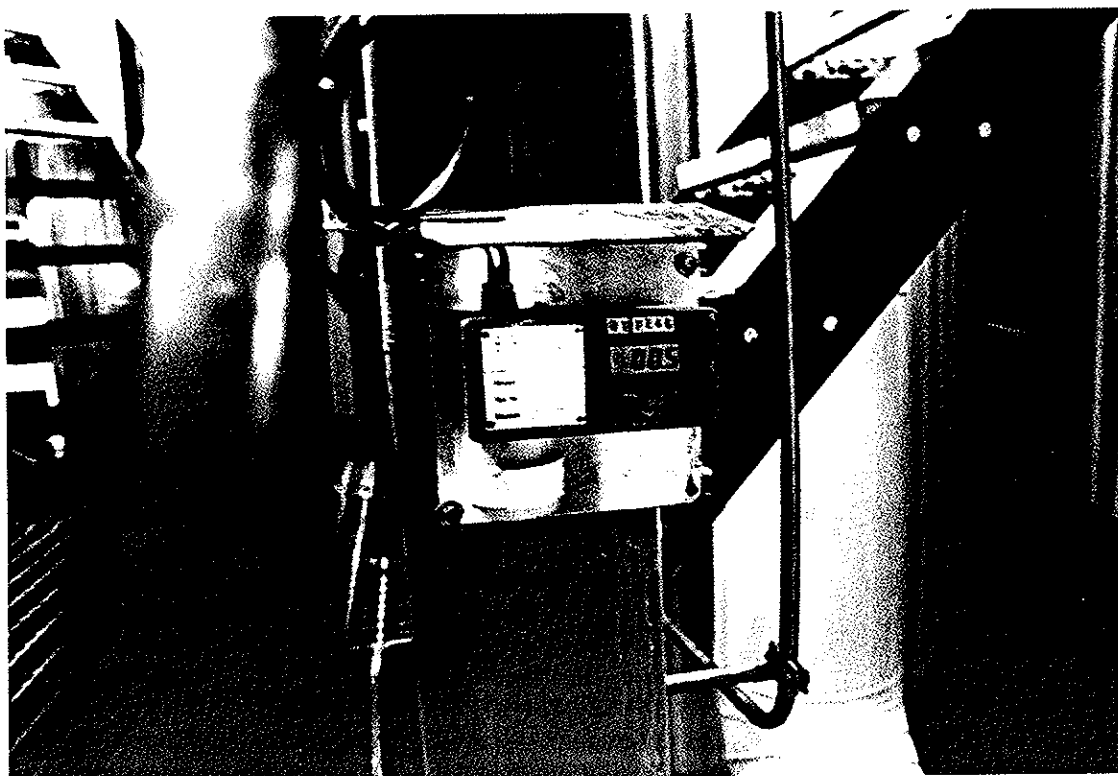
HAPPOPUMPULLA	AUKI	KIINNI
	844-01	843-01
		849-01
		846-01
ECOFILTTERIN YLÄPÄÄ	AUKI	KIINNI
	845-03	834-01
	839-01	834-02
		822-07
		HS-7138
ECOFILTTERIN ALAPÄÄ	AUKI	KIINNI
	845-01	830-01
	845-02	829-01
	840-01	825-01
	840-02	845-02

B. NEUTRALOIDUN HAPON SIIRTO

AUKI	KIINNI
849-01	843-01
849-02	843-01
	846-01

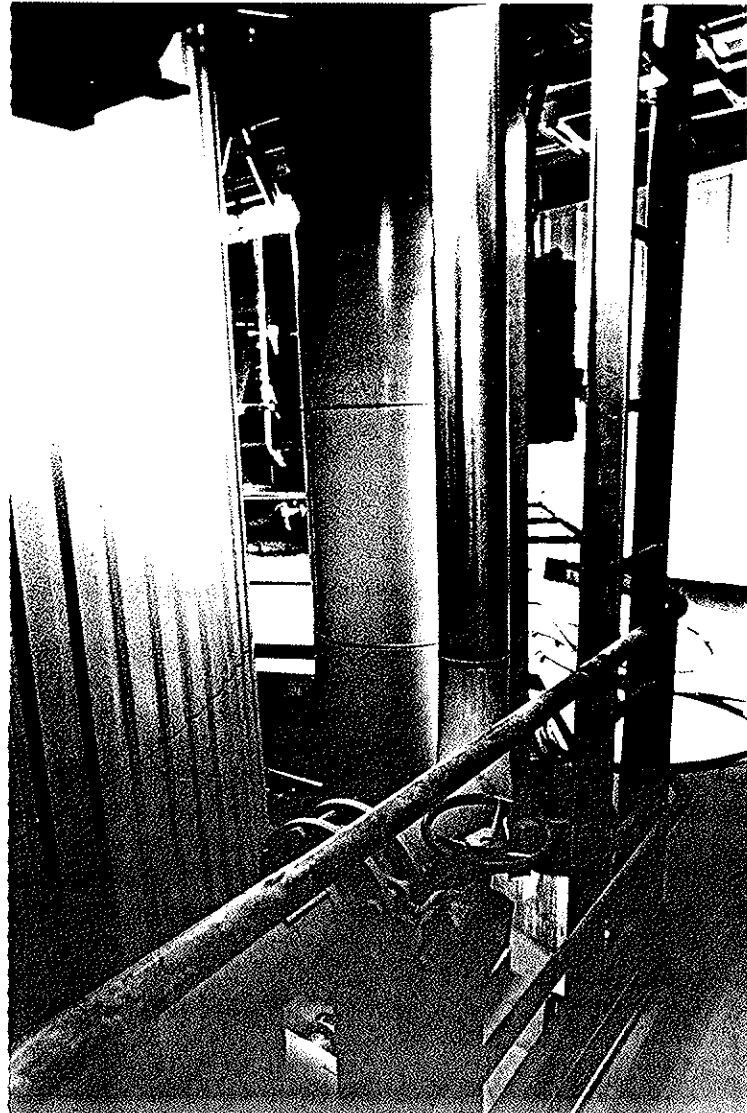


Kuva 1. Yleiskuva, venttiilit, miesluukku



Kuva 2. H₂S-mittari

Kuva 3. Venttiili 845-02



Kuva 4. Venttiili 830-01 alhaalla

