



Sammutusjätevedet ja ympäristö

Tuomas Paloposki & Kati Tillander
VTT Rakennus- ja yhdyskuntatekniikka

Kimmo Virolainen & Minna Nissilä
VTT Tuotteet ja tuotanto

Kyösti Survo
Pelastusopisto

ISBN 951-38-6592-4 (URL: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/>)
ISSN 1459-7683 (URL: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/>)

Copyright © VTT 2005

JULKAISIJA – UTGIVARE – PUBLISHER

VTT, Vuorimiehentie 5, PL 2000, 02044 VTT
puh. vaihde 020 722 111, faksi 020 722 4374

VTT, Bergsmansvägen 5, PB 2000, 02044 VTT
tel. växel 020 722 111, fax 020 722 4374

VTT Technical Research Centre of Finland, Vuorimiehentie 5, P.O. Box 2000, FI-02044 VTT, Finland
phone internat. +358 20 722 111, fax + 358 20 722 4374

VTT Rakennus- ja yhdyskuntatekniikka, Kivimiehentie 4, PL 1803, 02044 VTT
puh. vaihde 020 722 111, faksi 020 722 4815

VTT Bygg och transport, Stenkarlsvägen 4, PB 1803, 02044 VTT
tel. växel 020 722 111, fax 020 722 4815

VTT Building and Transport, Kivimiehentie 4, P.O.Box 1803, FI-02044 VTT, Finland
phone internat. +358 20 722 111, fax +358 20 722 4815

VTT Tuotteet ja tuotanto, Tekniikankatu 1, PL 1306, 33101 TAMPERE
puh. vaihde 020 722 111, faksi 020 722 3499

VTT Industriella System, Tekniikankatu 1, PB 1306, 33101 TAMMERFORS
tel. växel 020 722 111, fax 020 722 3499

VTT Industrial Systems, Tekniikankatu 1, P.O.Box 1306, FI-33101 TAMPERE, Finland
phone internat. +358 20 722 111, fax +358 20 722 3499

Tekijä(t) Paloposki, Tuomas, Tillander, Kati, Virolainen, Kimmo, Nissilä, Minna & Survo, Kyösti		
Nimeke Sammutusjätevedet ja ympäristö		
Tiivistelmä <p>Hankkeen tavoitteena oli kartoittaa, arvioida ja pienentää niitä ympäristöhaittoja, joita sammutusjätevesistä saattaa aiheutua teollisuustulipalojen sammuttamisen yhteydessä. Työssä keskityttiin Suomen tilanteeseen sekä lainsäädännön ja muiden viranomaismääräysten että myös tarkasteltavien teollisuuslaitosten osalta.</p> <p>Lainsäädännössä ja viranomaismääräyksissä on sammutusjätevesiä käsitelty varsin suppeasti ja esimerkinomaisesti. Toiminnanharjoittajille asetetut selvilläolovelvollisuus, valintavelvollisuus ja huolehtimisvelvollisuus sisältävät kuitenkin yleisellä tasolla velvollisuuden huolehtia myös sammutusjätevesistä.</p> <p>Sammutusjätevesistä aiheutuvan ympäristövahingon mahdollisuus on tunnistettu sekä hankkeessa mukana olevissa yrityksissä että useimmissa muissakin turvallisuusselvityksissä yrityksissä. Myös pelastuslaitoksissa tiedostetaan sammutusjätevesistä aiheutuvan ympäristövahingon mahdollisuus. Pidemmälle vietyjä arvioita sammutusjätevesien määrästä ja mahdollisten haitallisten aineiden pitoisuuksista sammutusjätevesissä ei ole kuitenkaan läheskään aina tehty. Nämä tiedot olisivat kuitenkin välttämättömiä sammutusjäteveden hallitun talteenoton ja puhdistamisen kannalta (esim. talteenottoaltaiden mitoitus, jätevedenpuhdistamojen mahdollisuudet jne.).</p> <p>Kirjallisuustutkimuksen perusteella arvioitiin karkealla tasolla tulipalon yhteydessä sammutusjätevedeen päätyvien yhdisteiden määriä sekä sammutusjätevesien määriä. Arvioinnin apuna käytettiin yksinkertaisia matemaattisia malleja, jotka esitellään työssä lyhyesti. Tulosten perusteella vaikuttaa siltä, että useimmissa tapauksissa ympäristövaara ei niinkään aiheudu tulipalossa syntyneistä haitallisista yhdisteistä, vaan niistä kemikaaleista, jotka ovat olleet palokohteessa esim. varastoituna tai prosessoitavana jo ennen paloa ja jotka sammutuksen yhteydessä liukenevat tai liettyvät sammutusjätevedeen.</p> <p>Tulipalotilanteessa ensi sijalla ovat ihmishenkien pelastaminen ja palon sammuttaminen. Jos kuitenkin sammutusjätevedet muodostavat tai voivat muodostaa ympäristölle vaaraa, on onnettomuustilanteessa mahdollisimman pian kiinnitettävä huomiota sammutusjätevesien talteenottoon ja ohjailuun. Jos teknisiä mahdollisuuksia ei ole etukäteen mietitty ja ohjeistettu, voivat sammutusjätevesien talteenotto ja käsittely viivästyä tai jäädä kokonaan tekemättä. Sammutusjätevesien hallintaa onkin syytä selvittää teollisuuslaitoksen ja pelastuslaitoksen yhteistyönä. Harjoitusten yhteydessä on myös syytä harjoitella sammutusjätevesien vaarallisuuden arviointia sekä sammutusjätevesien ohjailua ja talteenottoa.</p> <p>Työssä on kehitetty myös kysymyslistat, joiden avulla voidaan suunnitella varautumista sammutusjätevesiin tai tarkistaa jo tehtyjä suunnitelmia. Varautumisessa määritellyt toimintatavat ja ohjeistus liittyvät luontevasti sisäisessä pelastussuunnitelmassa esitettäviin asioihin. Sisäinen pelastussuunnitelma toimii taustatietona myös pelastuslaitoksen ulkoisen pelastussuunnitelman laatimiselle.</p> <p>Jatkotutkimuksen tarpeet ovat monissa tapauksissa laitoskohtaisia, sillä selvitettäviä asioita ovat laitoksessa käytettävät tai varastoitavat kemikaalit ja niiden ominaisuudet, viemäröintiverkosto ja mahdollinen jätevedenpuhdistamo, korkeussuhteet ja maaperän laatu jne. Yleisempää tutkimusta vaatisivat palamisreaktioissa syntyvien yhdisteiden ja niiden määrien arvioinnin tarkentaminen sekä palamisolosuhteiden vaikutuksen selvittäminen.</p>		
Avainsanat fires, fire-fighting water, fire foams, runoff water, waste water treatment, collection, purification, modelling, environmental impacts, chemicals		
Toimintayksikkö VTT Rakennus- ja yhdyskuntatekniikka, Kivimiehentie 4, PL 1803, 02044 VTT		
ISBN 951-38-6592-4 (URL: http://www.vtt.fi/inf/pdf/)	Projektinumero R4SU00626	
Julkaisu-aika Lokakuu 2005	Kieli Suomi, engl. tiiv.	Sivuja 75 s. + liitt. 10 s.
Projektin nimi Sammutusvedet ja ympäristö	Toimeksiantaja(t) Palosuojelurahasto, Suomen Vakuutusyhtiöiden Keskusliitto ry, Borealis Polymers Oy, Dynea Chemicals Oy, Kemira GrowHow Oy, Neste Oil Oy	
Avainnimeke ja ISSN VTT Working Papers 1459-7683 (URL: http://www.vtt.fi/inf/pdf/)	Julkaisija VTT Tietopalvelu, PL 2000, 02044 VTT Puh. 020 722 4404, faksi 020 722 4374	

Published by



Series title, number and
report code of publication

VTT Working Papers 40
VTT-WORK-40

Author(s) Paloposki, Tuomas, Tillander, Kati, Virolainen, Kimmo, Nissilä, Minna & Survo, Kyösti		
Title Fire-fighting water run-off and environment		
Abstract <p>The objectives of this study were to identify, to assess and to decrease the environmental problems caused by fire-water runoff from industrial fires. The work concentrated on the situation in Finland both with regard to laws and other regulations and with regard to the industrial facilities being considered.</p> <p>In legislation and in orders of the authorities there are no specific requirements for controlling and collecting of fire-water runoff. However, in the chemical safety legislation there are general requirements to identify and to be aware of the hazards the chemical substances can cause to people and to environment. If possible the operator should also use chemical substances which are not dangerous or harmful. Generally speaking these requirements also include the demand to control the fire-water runoff.</p> <p>The risks of environmental problems which may be caused by fire-water runoff have been identified both in the companies participating in this study and in fire brigades as well. However, detailed estimates of quantity and composition of fire-water runoff are often missing. This information would be very important for planning and executing collection and treatment of fire-water runoff (e.g. dimensioning of pools for collecting fire-water runoff, operation of waste water treatment plant, etc.).</p> <p>A literature study was carried out to estimate what chemical compounds are generated in fires and could end up in fire-water runoff and to estimate the quantity of fire-water runoff. Simple mathematical models were constructed to assist in this effort and are briefly presented in the report. The results indicate that in most cases the risk is mainly caused by chemical compounds which are being stored and/or processed in the facility and may be released to the fire-water runoff during the fire, not by chemical compounds which are generated in combustion reactions during the fire.</p> <p>During a fire, the first priorities are rescuing people and extinguishing the fire. However, attention must also be paid to the control and collection of fire-water runoff. Technical means for this must be planned before the incident and the operations must also be trained.</p> <p>In this study, a checklist was developed for planning the control and collection of fire-water runoff and for evaluating existing plans. The procedures and guidelines presented in the plans are related to the internal rescue plan, which is also background material for the external rescue plan.</p> <p>The needs for further work are in many cases specific to each facility. Consideration should be given to the chemicals being used in the facility, drainage and waste water treatment plant, elevations and soil characteristics, etc. More general type of research is needed to improve quantitative predictions of chemical compounds being generated in fires and of the effect of burning conditions.</p>		
Keywords fires, fire-fighting water, fire foams, runoff water, waste water treatment, collection, purification, modelling, environmental impacts, chemicals		
Activity unit VTT Building and Transport, Kivimiehentie 4, P.O.Box 1803, FI-02044 VTT, Finland		
ISBN 951-38-6592-4 (URL: http://www.vtt.fi/inf/pdf/)		Project number R4SU00626
Date October 2005	Language Finnish, Engl. abstr.	Pages 75 p. + app. 10 p.
Name of project Sammutusvedet ja ympäristö		Commissioned by Palosuojelurahasto, Suomen Vakuutusyhtiöiden Keskusliitto ry, Borealis Polymers Oy, Dynea Chemicals Oy, Kemira GrowHow Oyj, Neste Oil Oyj
Series title and ISSN VTT Working Papers 1459-7683 (URL: http://www.vtt.fi/inf/pdf/)		Publisher VTT Information Service P.O. Box 2000, FI-02044 VTT, Finland Phone internat. +358 20 722 4404 Fax +358 20 722 4374

Alkusanat

Tämä julkaisu on tutkimushankkeen ”Sammutusjätevedet ja ympäristö” loppuraportti. Hanke on toteutettu vuosina 2004–2005 VTT:n ja Pelastusopiston yhteistyönä. Hanketta ovat rahoittaneet Palosuojelurahasto, Suomen Vakuutusyhtiöiden Keskusliitto ry, Borealis Polymers Oy, Dynea Chemicals Oy, Kemira GrowHow Oyj ja Neste Oil Oyj.

Haluamme esittää kiitoksemme kaikille hankkeen toteuttamisessa auttaneille henkilöille ja yhteisöille.

Tekijät

Sisällysluettelo

Alkusanat.....	5
Symboliluettelo.....	9
1. Johdanto.....	11
1.1 Tausta.....	11
1.2 Tavoitteet ja rajaukset.....	13
2. Haitallisten yhdisteiden muodostuminen tulipalossa.....	14
2.1 Palamisprosessin yksinkertaistettu malli.....	14
2.2 Palamisreaktioissa syntyvien yhdisteiden luokittelu.....	18
2.2.1 Luokitteluperusteet.....	18
2.2.2 Yhdisteiden ryhmät.....	19
2.2.2.1 Pienimolekyyliset hiilivedyt.....	19
2.2.2.2 Osittain hapettuneet pienimolekyyliset hiilivedyt.....	19
2.2.2.3 Aromaattiset hiilivedyt.....	19
2.2.2.4 Osittain hapettuneet aromaattiset hiilivedyt.....	20
2.2.2.5 Polyaromaattiset yhdisteet.....	20
2.2.2.6 Halogenoidut polyaromaattiset yhdisteet.....	21
2.3 Palamisreaktioissa syntyvien yhdisteiden määrien arviointi.....	27
2.3.1 Yleinen laskentakaava.....	27
2.3.2 Palossa tuhoutuvan materiaalin määrän arviointi.....	27
2.3.3 Ominaispäästökertoimet.....	29
3. Tulipalossa muodostuneiden haitallisten yhdisteiden päätyminen sammutusjäteveeteen.....	32
3.1 Yhdisteiden siirtyminen kaasufaasista sammutusjäteveeteen.....	32
3.2 Mittaustuloksia sammutusjätevesien koostumuksesta.....	33
3.2.1 Laboratoriokokeet.....	33
3.2.2 Todellisten tulipalojen sammutusjätevedet.....	36
3.3 Sammutusjätevesien koostumuksen arviointi termodynaamisilla tasapainolaskelmilla.....	38
4. Sammutusjäteveden määrän arviointi.....	40
4.1 Sammutusveden määrä.....	40
4.1.1 Palokunnan suorittama sammutus.....	40
4.1.1.1 Suomalaiset kokemukset.....	40
4.1.1.2 Saksalaiset kokemukset.....	42
4.1.2 Automaattisen sammutuslaitteiston merkitys.....	45

4.2	Sammutusjäteveden määrä	47
5.	Tapahtuneita onnettomuuksia	49
5.1	Ulkomailla tapahtuneita onnettomuuksia	49
5.1.1	Sandoz Chemical Company, Basel, Sveitsi 1986	49
5.1.2	Allied Colloids Chemical Company, South Bradford, Iso-Britannia 1992	49
5.1.3	Plastimet Inc, Ontario, Kanada 1997	50
5.1.4	Langenzenn 1995	51
5.2	Suomessa tapahtuneita onnettomuuksia	52
5.2.1	Oy Esso Ab, Kokkola, 1973	52
5.2.2	Neste Sköldvik 1989	53
6.	Sammutusjätevesiä koskeva lainsäädäntö	54
6.1	Vaarallisten kemikaalien käsittelyn turvallisuutta koskeva lainsäädäntö	54
6.2	Ympäristölainsäädäntö	56
6.3	Pelastuslaki	57
7.	Ennaltaehkäisy ja varautuminen	58
7.1	Riskien arviointi	58
7.2	Tekninen varautuminen	58
7.2.1	Veden käytön hallinta	58
7.2.2	Sammutusjäteveden kokoaminen	59
7.3	Ohjeistus ja harjoitukset	60
8.	Nykyisten käytäntöjen tarkastelu	61
8.1	Käytetty aineisto	61
8.2	TUKES-aineiston perusteella tehty selvitys	62
8.3	Hankkeessa mukana olleet laitokset	63
8.3.1	Kemira GrowHow Oyj, Uusikaupunki	63
8.3.2	Neste Oil Oyj	64
8.3.3	Dynea Chemicals Oy	65
8.3.4	Borealis Polymers Oy	66
8.4	Kysely pelastuslaitoksille	67
9.	Sammutusvaahdot ja niiden ympäristövaikutukset	68
9.1	Sammutusvaahdot	68
9.1.1	Proteiinivaahdotteet (P)	68
9.1.2	Fluoriproteiinivaahdotteet (FP)	68
9.1.3	Kalvovaahdotteet	68
9.1.4	AR-vaahdotteet	69
9.1.5	Synteettiset vaahdotteet	69
9.2	Ympäristövaikutukset	69

10. Yhteenveto 71

Lähdeluettelo 73

Liitteet

Liite A: Esimerkki Henryn lain käytöstä sammutusjätevesien koostumuksen arvioimiseen

Liite B: Sammutusjätevesien mallintamisen ja hallinnan arvioinnin muistilista

Symboliluettelo

A	pinta-ala
b	kerroin yhtälössä (18)
C	konsentraatio
C	kerroin yhtälössä (8)
k	kerroin
m	massa
N	moolimäärä
p	osapaine
p	eksponentti yhtälössä (12)
Q	lämpöenergia
\dot{Q}	paloteho
q	lämpöarvo
q	eksponentti yhtälössä (13)
R	yleinen kaasuvakio (8,314 kJ/kmolK)
r	eksponentti yhtälössä (14)
s	eksponentti yhtälössä (10)
t	aika
V	tilavuus
\dot{V}	vesivirta

v''	vesivuo
α	yhdisteen jakautumista savukaasuihin ja sammutusjäteveten kuvaava suhde
γ	ominaispäästökerroin

Alaindeksit

A	yhdiste A
G	kaasu
g	kasvuaika
i	juokseva indeksi
j	juokseva indeksi
H	Henry
L	neste
P	palossa tuhoutunut
S	sammutus
SJV	sammutusjätevesi
SV	sammutusvesi
T	tuotettu
0	referenssisuure

1. Johdanto

1.1 Tausta

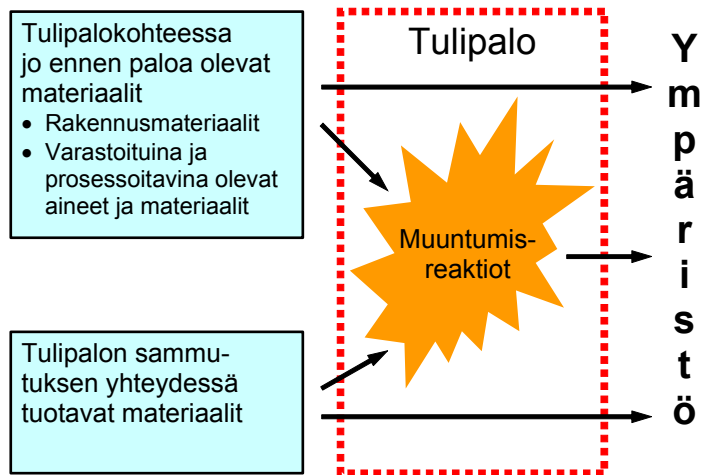
Tulipaloa sammutettaessa osa sammutusvedestä höyrystyy tulipalon synnyttämän kuumuuden vuoksi ja osa imeytyy palokohteen irtaimistoon ja rakenteisiin. Loppuosa on sammutusjätevedettä. Sammutusjätevedet ovat ongelmallisia sen vuoksi, että niiden mukana palokohteen ympäristöön saattaa kulkeutua terveydelle tai ympäristölle vaarallisia kemikaaleja¹. Nämä aineet voivat aiheuttaa merkittäviä ympäristöhaittoja pintavesissä ja maaperässä.

Sammutusjätevesien mukana ympäristöön mahdollisesti kulkeutuvien vaarallisten kemikaalien alkuperä voi vaihdella kuvassa 1 esitetyn jaottelun mukaisesti:

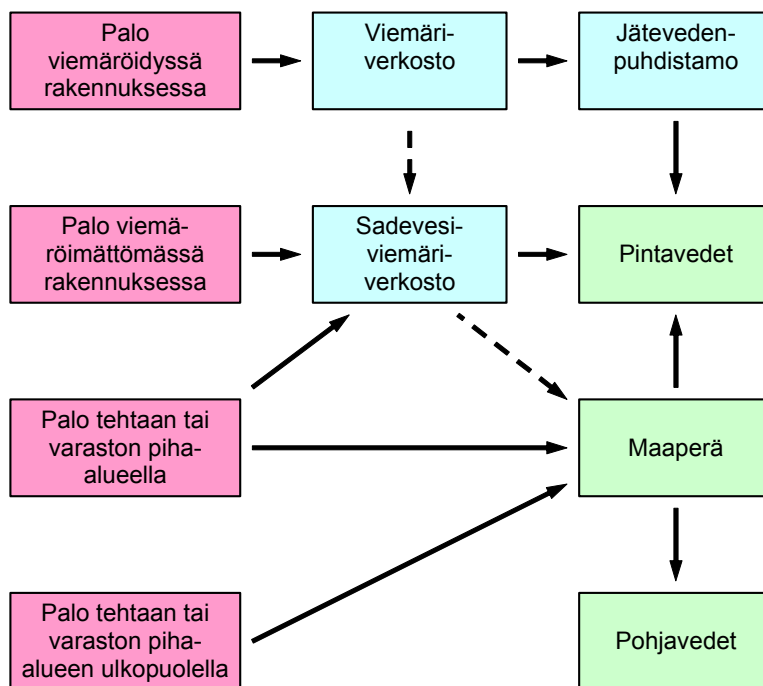
- (a) Käytännössä kaikissa tulipaloissa syntyy palamisreaktioiden tuloksena yhdisteitä, jotka ovat kemikaaliasetuksen määrittelemällä tavalla terveydelle tai ympäristölle vaarallisia ja jotka tulipalon sammutuksen yhteydessä saattavat kulkeutua sammutusjäteveden mukana ympäristöön.
- (b) Palokohteessa on jo ennen paloa saattanut olla terveydelle tai ympäristölle vaarallisia materiaaleja, jotka tulipalon yhteydessä vapautuvat rakenteiden hajoamisen tai esim. pakkausten rikkoutumisen vuoksi. Esimerkkeinä voidaan mainita eräät aiemmin käytetyt vaarallisia kemikaaleja sisältävät rakennusmateriaalit sekä palokohteessa esim. varastoituina tai prosessoitavina olleet vaaralliset kemikaalit tai niitä sisältävät yhdisteet.
- (c) Myös tulipalon sammutuksen yhteydessä käytettävät kemikaalit saattavat olla terveydelle tai ympäristölle vaarallisia.

Myös sammutusjätevesien kulkeutumisreitit ympäristöön vaihtelevat. Palokohteesta ja käytetystä sammutusvesimäärästä riippuen sammutusjätevedet voivat kulkeutua viemäriverkostoon, sadevesiviemäriverkostoon tai suoraan maaperään. Useimmissa tapauksissa sammutusjätevedet päätyvät lopulta pintavesiin, ellei erityistä keräilyä järjestetä. Maaperästä sammutusjätevedet saattavat imeytyä myös pohjaveteen. Tilannetta on hahmoteltu kuvassa 2.

¹ Terveydelle vaaralliset kemikaalit on kemikaaliasetuksessa 12.7.1993/675 jaoteltu erittäin myrkyllisiin, myrkyllisiin, haitallisiin, syövyttäviin, ärsyttäviin, herkistäviin, syöpää aiheuttaviin, perimää vaurioittaviin ja lisääntymiselle vaarallisiin. Asetuksen tekstissä on lisäksi tarkennettu, mitä näillä käsitteillä tarkoitetaan. Ympäristölle vaaralliset kemikaalit ovat asetuksen mukaan aineita ja valmisteita, jotka ympäristöön jouduttuaan voivat aiheuttaa välitöntä tai viivästyntä vaaraa ympäristölle tai sen osalle.



Kuva 1. Sammutusjäteveden mukana ympäristöön kulkeutuvien vaarallisten kemikaalien alkuperä.



Kuva 2. Sammutusjäteveden pääasialliset kulkeutumisreitit erityyppisissä paloissa. Katkoviivoilla kuvatut reitit vastaavat tapauksia, joissa sammutusjäteveden suuri määrä aiheuttaa viemäriverkoston tai sadevesiviemäriverkoston tulvimisen.

1.2 Tavoitteet ja rajaukset

Hankkeen tavoitteena on kartoittaa, arvioida ja pienentää niitä ympäristöhaittoja, joita sammutusjätevesistä saattaa aiheutua teollisuustulipalojen sammuttamisen yhteydessä. Saatuja tuloksia voidaan hyödyntää tulipalojen ennaltaehkäisyssä ja tulipalojen sammuttamiseen varauduttaessa (sammutustekniikka, sammutusjätevesien keräily ja käsittely).

Työssä keskitytään Suomen tilanteeseen sekä lainsäädännön ja muiden viranomaismääräysten että myös tarkasteltavien teollisuuslaitosten osalta. Tilannetta ulkomailla tarkastellaan ainoastaan eräiden onnettomuustapausesimerkkien valossa.

Ympäristölle vaarallisista kemikaaleista keskitytään tarkastelemaan ennen kaikkea sellaisia yhdisteitä, joiden tiedetään syntyvän tavanomaisten aineiden palamisreaktioissa. Tavanomaiset aineet tarkoittavat tässä yhteydessä niitä materiaaleja, jotka koostuvat pääosin orgaanisista polymeereistä. Näin määriteltynä tavanomaisia aineita ovat mm. selluloosapohjaiset materiaalit (esim. puu, puutuotteet, paperi ja pahvi) sekä öljy ja muovit. Sen lisäksi, että Suomessa on runsaasti näitä materiaaleja käsittelevää teollisuutta, ovat ne myös yleisiä rakennusmateriaaleja. Tavanomaisten aineiden palamisreaktioissa syntyvät yhdisteet ovat siis potentiaalinen ongelma kaikissa tulipaloissa, ja niiden merkityksen arviointi sammutusjätevesien kannalta sopii hyvin nyt tehdyn suhteellisen yleisluontoisen työn sisältöön.

Myös sammutuskemikaaleja tarkastellaan lyhyesti tässä työssä.

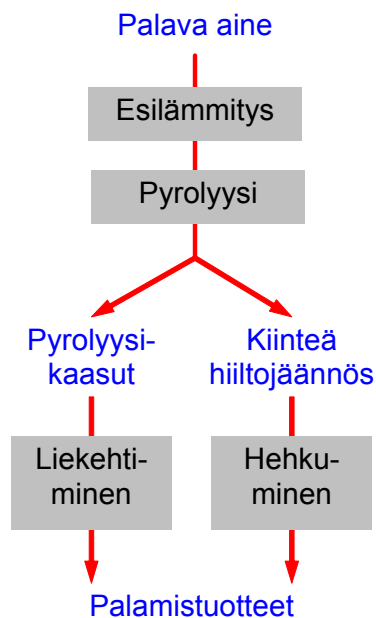
Tässä työssä ei tarkastella erikoiskemikaalien palamisreaktioissa syntyviä yhdisteitä. Erikoiskemikaaleja ovat mm. monet orgaaniset yhdisteet, kuten hyönteis- ja kasvimyrryt, räjähdysaineet ja eräät mm. raskasmetalleja sisältävät epäorgaaniset yhdisteet. Palokohteessa jo ennen paloa olleiden, ympäristölle vaarallisten kemikaalien mahdollista päätymistä sammutusjäteveteen sellaisinaan ilman palamisreaktioihin osallistumista tarkastellaan ainoastaan rajoitetusti. Tätä ongelmakenttää on useimmissa tapauksissa järkevämpää tarkastella laitoskohtaisesti kuin nyt käsillä olevassa suhteellisen yleisluontoisessa työssä. Luvussa 7 kuvataan laitoskohtaisen tarkastelun menettelytapoja.

2. Haitallisten yhdisteiden muodostuminen tulipalossa

2.1 Palamisprosessin yksinkertaistettu malli

Tulipalossa tapahtuvia palamisprosesseja kuvaava malli esitetään kuvassa 3. Palamisprosessi on jaettu neljään vaiheeseen:

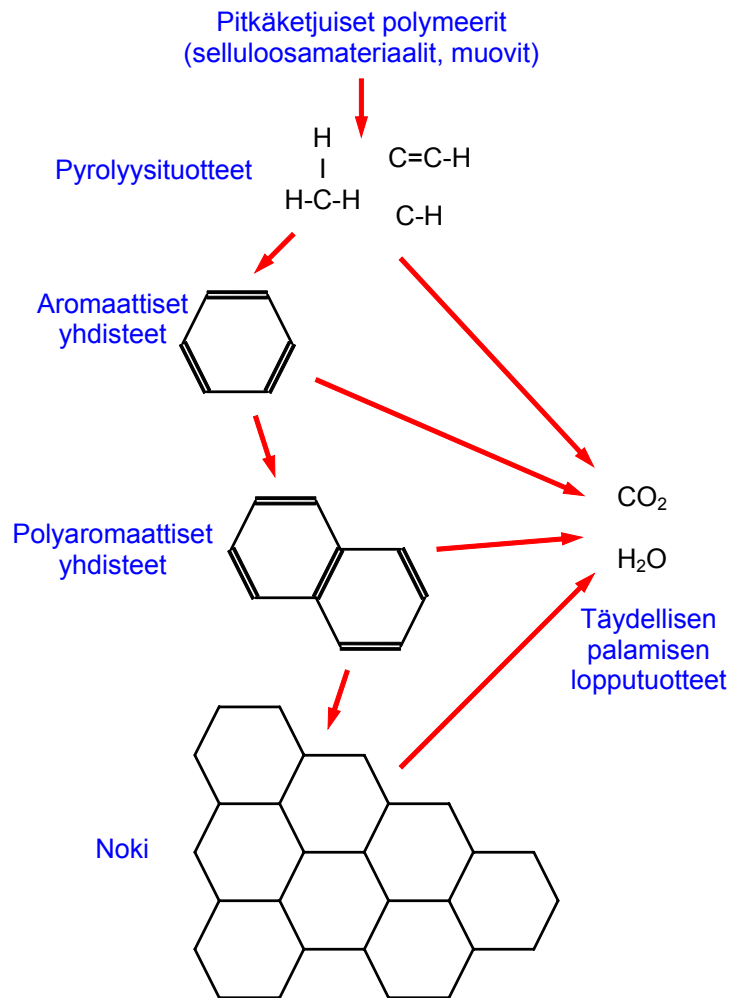
- (a) Esilämmitysvaiheen aikana palavan aineen lämpötila kohoaa; tällöin voi tapahtua kosteuden haihtumista mutta ei vielä varsinaisia kemiallisia reaktioita.
- (b) Pyrolyysivaihe alkaa, kun palava aine on kuumentunut niin korkeaan lämpötilaan, että sen molekyyli rakenne alkaa hajota. Pyrolyysireaktioiden tuloksena syntyy toisaalta pienimolekyylisiä kaasumaisia yhdisteitä ja toisaalta kiinteä hiiltojäännös.
- (c) Pyrolyysikaasut osallistuvat kaasufaasissa tapahtuviin palamisreaktioihin, joiden tunnuspiirre on näkyvä liekki.
- (d) Hiiltojäännös palaa hehkupalona hiiltyneen aineen pinnalla.



Kuva 3. Palamisprosessin yksinkertaistettu malli.

Esitetty malli on pääpiirteissään oikea, kun tarkastellaan puun ja muiden selluloosapohjaisten materiaalien sekä useimpien muovien palamista. Yhteistä näille on se, että ne hiiltävät palaessaan. Jotkin materiaalit eivät pyrolysoitu kuumentuessaan vaan ainoastaan sulavat ja sitten höyrystyvät. Kuvassa 3 esitetty palamismalli on kuitenkin riittävän tarkka useimmissa käytännön kannalta merkittävissä tapauksissa.

Tarkennetaan seuraavaksi palamisprosessin mallia pyrolyysin ja liekehtivän palamisen osalta. Tarkempi malli esitetään kuvassa 4. Palavan aineen oletetaan koostuvan pitkäketjuisista polymeereista; tämä on selluloosamateriaaleille ja muoveille tyypillinen molekyyli rakenne.



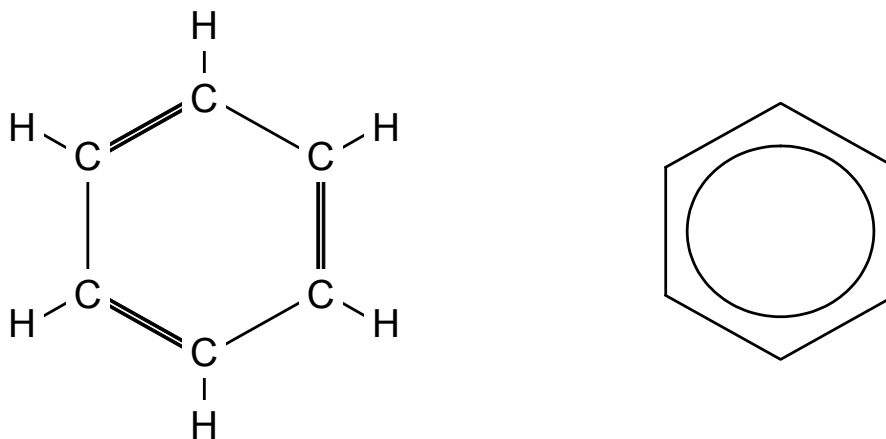
Kuva 4. Pyrolyysin ja liekehtivän palamisen tarkennettu malli.

Tarkastellaan kuvassa 4 esitettyjen yhdisteiden ryhmiä. Pyritään ryhmittelemään yhdisteet karkealla tasolla siten, että se jatkossa helpottaa sammutusjätevesien haitallisuuden arviointia. Ryhmittelyyn palataan tarkemmin kohdassa 2.2.

Pyrolyysireaktioissa syntyy yleensä runsaasti alkuperäisen polymeerin rakennusosasia, monomeereja, ja sitä lähellä olevia yhdisteitä; niinpä esim. polyeteenin pyrolyysikaasuissa on havaittu runsaasti alkaaneita ja alkeeneita, ja polystyreenin pyrolyysikaasuissa vastaavasti runsaasti styreeniä (Kallonen 1987, Sklorz 1998). Polyvinyylidikloridin pyrolyysikaasuissa esiintyy runsaasti kloorivetyä (Kallonen 1987).

Tulipalossa pyrolyysi tapahtuu käytännössä aina niin, että happea on saatavilla. Niinpä pyrolyysikaasuissa on havaittu myös hiilivetyjen hapettumistuotteita, mm. aldehydejä, ketoneja, estereitä ja karboksyylihappoja (Kallonen 1987, Sklorz 1998).

Pyrolyysikaasuissa esiintyy myös aromaattisia yhdisteitä, joiden perustyyppi on bentseeni. Kuvassa 5 esitetään bentseenimolekyylin rakenne. Molekyylin ytimenä on aromaattirengas eli kuuden hiiliatomin muodostama rengas, jossa joka toinen hiiliatomien välinen sidos on kaksoissidos². Monet aromaattiset yhdisteet ovat hyvin myrkyllisiä vesieliöstölle, joten niiden pitoisuuksiin sammutusjätevesissä on kiinnitetty huomiota aiemmissa tutkimuksissa (Sklorz 1998, Fowles et al. 2001, Noiton et al. 2001).



Kuva 5. Bentseenimolekyylin rakennekaava. Vasemmalla yksityiskohtainen kuva, oikealla yksinkertaistettu esitys. Molekyylin keskellä kuuden hiiliatomin muodostama rengas, jossa joka toinen hiiliatomien välinen sidos on kaksoissidos.

² Tarkkaan ottaen yhdisteen aromaattisuus määritellään Hückelin säännöllä (Housecroft & Constable 2002), joka on varsin monimutkainen. Tämän työn tavoitteiden kannalta on riittävää antaa yhdisteen aromaattisuuden määräytyä sen mukaan, esiintyykö sen rakenteessa kuvassa 5 esitetty aromaattirengas.

Aromaattisten yhdisteiden esiintyminen pyrolyysikaasuissa on joissain tapauksissa seurausta siitä, että palavan aineen molekyyli rakenne sisältää jo itsessään myös aromaattisia rakenneosia. Aromaattisia yhdisteitä on kuitenkin havaittu pyrolyysikaasuissa myös silloin, kun palavan aineen molekyyli rakenne muodostuu suoraan ketjuisista hiilivedyistä (Kallonen 1987, Sklorz 1998). Pienimolekyylisten yhdisteiden väliset reaktiot tuottavat siis myös aromaattisia yhdisteitä palamisprosessin aikana.

Myös aromaattisten yhdisteiden hapettumistuotteita (mm. fenoli, bentsaldehydi, kresolit ym.) on havaittu pyrolyysikaasuissa (Kallonen 1987, Sklorz 1998).

Pyrolyysikaasuissa esiintyvillä aromaattisilla yhdisteillä on taipumus kasvattaa molekyylikokoaan niin, että syntyy yhdisteitä, joissa on samassa molekyyliässä kaksi tai useampia aromaattisia renkaita. Näitä yhdisteitä kutsutaan polyaromaattisiksi yhdisteiksi. Toisinaan käytetään myös nimitystä polyaromaattiset hiilivedyt (PAH), mutta yleisempi nimitys polyaromaattiset yhdisteet käsittää myös ne yhdisteet, joissa on mukana esim. happiatomeja. Molekyyliin edelleen kasvaessa polyaromaattiset yhdisteet muuntuvat lopulta noeksi, joka on sinällään lähes puhdasta hiiltä. Savukaasussa olevat nokihiukkaset toimivat kuitenkin kondensoitumiskeskuksina, jotka keräävät pinnalleen kaasufaasista lauhtuvia yhdisteitä.

Jos olosuhteet ovat palamisen kannalta ihanteelliset eli jos lämpötila on korkea ja hapensaanti riittävää, pyrolyysikaasujen liekehtivä palaminen tuottaa lopputuotteina lähinnä hiilidioksidia ja vesihöyryä. Tulipaloissa olosuhteet eivät kuitenkaan ole ihanteelliset, joten osa pyrolyysikaasuista jää savukaasuihin joko sellaisenaan tai vain osittain hapettuneina. Nämä yhdisteet päätyvät lopulta ympäristöön joko savukaasujen tai sammutusjätevesien mukana tai nokilaskeumana palokohteen pinnoille.

2.2 Palamisreaktioissa syntyvien yhdisteiden luokittelu

2.2.1 Luokitteluperusteet

Tässä työssä käytetään palamisreaktioissa syntyvien yhdisteiden luokittelun perusteena yhdisteiden molekyyli-rakennetta. Molekyyli-rakenne ei sinänsä ole mahdollisen onnettomuuden seurausvaikutusten kannalta kovinkaan kiinnostava, mutta molekyyli-rakenne on yhteydessä kahteen käytännön kannalta tärkeään seikkaan: siihen, miten suurta haittaa sammutusjätevesien mukana ympäristöön päätyvä yhdiste saattaa aiheuttaa, ja siihen, miten suuri taipumus yhdisteellä on päätyä sammutusjäteveeteen.

Ympäristölle aiheutuvan haitan kouriintuntuvin mittari on yhdisteen akuutti myrkyllisyys. Sitäkin voidaan mitata usealla eri tavalla. Eräs yleisesti käytetty myrkyllisyys-arvo on LD50-arvo suun kautta rotalla. Tämä tarkoittaa sitä yhdisteen määrää rotan painokiloa kohden, joka suun kautta nautittuna aiheuttaa kuoleman 50 %:lle koeläimistä. Toinen yleisesti käytetty myrkyllisyysarvo on LC50-arvo kalalle. Tämä tarkoittaa sitä yhdisteen määrää vesilitraa kohden, joka aiheuttaa 96 tunnin kuluessa kuoleman 50 %:lle ko. vedessä elävistä kaloista. Sammutusjätevesistä ympäristölle aiheutuvan vaaran arvioinnissa on LC50-arvo kalalle luonnollisesti paljon tärkeämpi kuin LD50-arvo suun kautta rotalla, mutta tässä työssä tarkastelun kohteena on myös LD50-arvo suun kautta rotalla, sillä se on esitetty tietolähteenä käytetyissä kansainvälisissä kemikaalikorteissa paljon useammille kemikaaleille kuin LC50-arvo kalalle. On kuitenkin hyvä muistaa, että näiden kahden välillä ei välttämättä vallitse selkeää yhteyttä: on yhdisteitä, jotka ovat paljon vaarallisempia vesieliöstölle kuin nisäkkäille ja päinvastoin (Fowles et al. 2001).

Kolmas kiinnostava myrkyllisyysarvo on LC50-arvo vesikirpulle. Nämä arvot olivat kuitenkin tiedossa vielä harvemmillä kemikaaleilla kuin LC50-arvot kalalle, joten LC50-arvoja vesikirpulle ei esitetä tässä työssä.

Sammutusjäteveden mukana ympäristöön mahdollisesti päätyvien kemikaalien aiheuttama haitta ei välttämättä rajoitu ainoastaan akuuttiin myrkyllisyyteen. Myös kemikaalien mahdollinen biokertyminen sekä vaikutukset mm. perimään ja lisääntymiskykyyn saattavat vaatia tarkasteluja. Näihin kysymyksiin ei pystytä puuttumaan tässä työssä.

Palamisreaktioissa syntyneiden yhdisteiden taipumus päätyä sammutusjäteveeteen määräytyy pitkälti niiden vesiliukoisuuden ja kiehumislämpötilan mukaan. Nämäkin ominaisuudet riippuvat yhdisteen molekyyli-rakenteesta. Yhdisteiden siirtymistä savukaasuista sammutusjätevesiin käsitellään luvussa 3.

2.2.2 Yhdisteiden ryhmät

2.2.2.1 Pienimolekyyliset hiilivedyt

Pyrolyysikaasuissa runsaina esiintyvät pienimolekyyliset alifaattiset hiilivedyt (alkaanit ja alkeenit) eivät vaikuta sammutusjätevesien kannalta kovinkaan merkittäville, sillä näillä yhdisteillä on alhaiset kiehumislämpötilat ja ne liukenevat huonosti veteen. Voidaan olettaa, että ko. yhdisteet pysyvät kaasumaisina myös tulipalon sammutuksen yhteydessä.

2.2.2.2 Osittain hapettuneet pienimolekyyliset hiilivedyt

Osittain hapettuneiden pienimolekyylisten hiilivety-yhdisteiden kiehumislämpötilat ovat paljon korkeampia kuin puhtaiden hiilivetyjen, ja ne myös liukenevat veteen paljon paremmin. Esimerkkeinä tällaisista yhdisteistä esitetään taulukossa 1 metanoli, formaldehydi, asetaldehydi ja asetonit. Näistä metanolia on havaittu runsaasti puun pyrolyysikaasuissa (Kallonen 1987), formaldehydiä polypropeenin pyrolyysikaasuissa (Purser 2002) ja asetaldehydiä ja asetonia sekä puun että polypropeenin pyrolyysikaasuissa (Kallonen 1987, Purser 2002).

On kuitenkin yllättävää, että osittain hapettuneiden pienimolekyylisten hiilivety-yhdisteiden pitoisuuksia ei ole analysoitu niissä tutkimuksissa, joissa on pyritty määrittämään sammutusjätevesien kemiallista koostumusta (Sklorz 1998, Noiton et al. 2001). Myöskään kloorivedyn pitoisuuksia sammutusjätevedessä ei analysoitu näissä tutkimuksissa. Tässä olisi tarvetta jatkotutkimuksille.

2.2.2.3 Aromaattiset hiilivedyt

Esimerkkeinä aromaattisista hiilivedyistä esitetään taulukossa 2 bentseeni, tolueni, etyylibentseeni ja styreeni ja taulukossa 3 ksyleenin kolme isomeeristä muotoa: orto-ksyleeni (o-ksyleeni), meta-ksyleeni (m-ksyleeni) ja para-ksyleeni (p-ksyleeni). Kaikkia näitä on tyypillisesti havaittu sekä puun että muovien pyrolyysikaasuissa (Kallonen 1987, Purser 2002); styreenin pitoisuuksien on havaittu olevan korkeita erityisesti polystyreenimuovien pyrolyysikaasuissa (Kallonen 1987, Sklorz 1998). Taulukoiden 2 ja 3 perusteella havaitaan, että ko. yhdisteiden LC50-arvot kalalle ovat todellakin erittäin alhaisia. Bentseenin, toluenin, etyylibentseenin ja ksyleenin muodostamaan ryhmään

(BTEX-yhdisteet) on kiinnitetty huomiota myös aiemmissa sammutusjätevesien ympäristövaikutuksia käsittelevissä tutkimuksissa (Sklorz 1998, Fowles et al. 2001).

Vertaamalla bentseenin ja toluenin myrkyllisyysarvoja toisiinsa tai bentseenin ja etyylibentseenin myrkyllisyysarvoja toisiinsa havaitaan myös se jo aiemmin mainittu seikka, että LD50-arvot suun kautta rotalla ja LC50-arvot kalalle eivät välttämättä korreloi keskenään. Edelleen havaitaan, että ksyleenin kolmen eri isomeerin välillä on vain vähäisiä eroja fysikaalisissa ominaisuuksissa, kun taas myrkyllisyysarvoissa on jopa kaksinkertaisia eroja. On selvää, että tämäntyyppiset vaihtelut tekevät sammutusjätevesien vaarallisuuden arvioinnin hyvin vaikeaksi.

2.2.2.4 Osittain hapettuneet aromaattiset hiilivedyt

Esimerkkeinä osittain hapettuneista aromaattisista hiilivedyistä esitetään taulukossa 4 fenoli, orto-kresoli ja bentsaldehydi. Kresolilla on ksyleenin tapaan kolme isomeeristä muotoa, joista tässä esitetään tilan säästämiseksi vain yksi. Fenolia, kresoleita ja bentsaldehydiä on näitäkin kaikkia havaittu sekä puun että muovien pyrolyysikaasuissa (Kallonen 1987, Sklorz 1998, Purser 2002). Samaan tapaan kuin alifaattisilla hiilivedyillä on myös aromaattisilla yhdisteillä osittain hapettuneiden yhdisteiden liukoisuus veteen usein parempi kuin pelkkää hiiltä ja vetyä sisältävillä yhdisteillä. Tämä seikka korostaa osittain hapettuneiden yhdisteiden merkitystä sammutusjätevesien ympäristövaikutuksien kannalta. Fenolin liukoisuus veteen on erikoistapaus; alle 65 °C lämpötilassa liukoisuus on rajallinen, mutta lämpötilan ollessa yli 65,3 °C fenoli ja vesi sekoittuvat kaikissa seossuhteissa (Wallace 1996).

2.2.2.5 Polyaromaattiset yhdisteet

Taulukossa 5 esitetään eräitä yksinkertaisimpia polyaromaattisia yhdisteitä. Näiden yhdisteiden molekyyli­massat ovat jo varsin suuret, mikä näkyy mm. korkeina kiehumis­lämpötiloina. Aiempiin taulukoihin verrattuna on huomattava, että helppolukuisuuden vuoksi on sarakkeiden ”höyrynpaine” ja ”liukoisuus veteen” yksiköitä pienennetty tekijällä 10³.

Kvantitatiiviset tiedot polyaromaattisten yhdisteiden myrkyllisyyksistä ovat niukkoja, mutta kansainvälisissä kemikaalikorteissa todetaan naftaleenin olevan myrkyllistä vesieliöille, antraseenin olevan erittäin myrkyllistä vesieliöille ja pyreenin kertyvän ravintoketjussa mm. leviin, nilviäisiin, kaloihin ja äyriäisiin. Antraseenin myrkyllisyyttä kuvaa sen LC50-arvo vesikirpulle, joka on 0,035 mg/l. Bentso(a)pyreenin LC50-arvo

vesikirpulle on 0,05 mg/l, eli se on lähes yhtä myrkyllistä kuin antraseeni, vaikkakaan tästä ei erikseen huomauteta kemikaalikortin ”Ympäristövaikutukset”-osassa.

Vaikka siis polyaromaattisten yhdisteiden liukoisuus veteen on massayksiköissä mitattuna vähäinen, on se myrkyllisyyttä mitattaessa silti merkittävä. Tämä on otettava huomioon vaaran arvioinnissa.

2.2.2.6 Halogenoidut polyaromaattiset yhdisteet

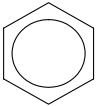
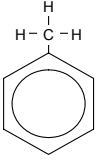
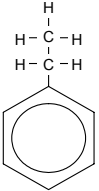
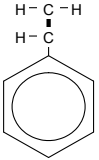
Palamisreaktioiden yhteydessä syntyvien polyaromaattisten yhdisteiden erikoistapauksia ovat halogenoidut polyaromaattiset yhdisteet. Näiden yhdisteiden syntyminen liittyy erityisesti klooria sisältävien materiaalien palamiseen (Holopainen 1993), mutta myös bromattuja palonestoaineita sisältävien materiaalien palamiseen (Sklorz 1998, Simonson et al. 2000).

Erityisenä huolenaiheena ovat olleet polyklooratut dibentso-p-dioksiinit (PCDD) ja dibentsofuraanit (PCDF), jotka ovat erittäin myrkyllisiä ja joilla on taipumuksena rikastua ravintoketjussa korkeimpien eläimien rasvakudoksiin (Holopainen 1993). PCDD/F-yhdisteitä on havaittu sekä todellisten tulipalojen palojätteissä (Wobst et al. 1999) että erilaisten koetulipalojen palojätteissä ja savukaasuissa (Ruokojärvi et al. 2000, Vikelsøe & Johansen 2000). Klooria sisältävien materiaalien taipumus tuottaa PCDD/F-yhdisteitä vaihtelee: Vikelsøe ja Johansen (2000) havaitsivat korkeimmat tuottomäärät pentakloorifenolin palamisessa ja alhaisimmat PVC-muovin palamisessa. PVC-muovin palaessa syntyvien päästöjen osuus PCDD/F-yhdisteiden kokonaispäästöistä on kuitenkin usein arvioitu merkittäväksi (Holopainen 1993); tämä on sikäli ymmärrettävää, että PVC-muovin käyttömäärät ovat valtavan paljon suurempia kuin useimpien muiden klooria sisältävien kemikaalien käyttömäärät (Vikelsøe & Johansen 2000).

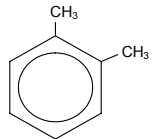
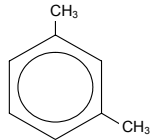
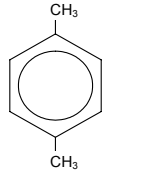
Taulukko 1. Esimerkkejä pyrolyysikaasuissa esiintyvistä pienimolekyylisistä, osittain hapettuneista hiilivety-yhdisteistä. Tiedot otettu WHO:n koordinoiman kansainvälisen kemikaaliturvallisuusohjelman ja EU:n yhteistyöprojektina tuotetuista kansainvälisistä kemikaalikorteista (<http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/>).

Yhdiste	Kemiallinen kaava	Rakenne-kaava	Molekyylimassa [kg/kmol]	Kiehumislämpötila [°C]	Höyrynpaine 20 °C:ssa [kPa]	Liukoisuus veteen	LD50-arvo suun kautta rotalla [mg/kg]	LC50 (96 h) kalalle [mg/l]
Metanoli	CH ₃ OH	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	32,0	65	12,3	sekoittuu	5 600	28 000
Formaldehydi	H ₂ CO	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	30,0	-20		erittäin hyvä		
Asetaldehydi	CH ₃ CHO	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	44,1	20	101	sekoittuu	660	53
Asetoni	(CH ₃) ₂ CO	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	58,1	56	24	sekoittuu	5 800	

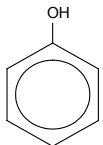
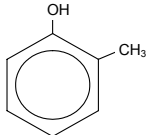
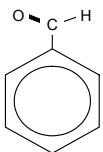
Taulukko 2. Esimerkkejä pyrolyysikaasuissa esiintyvistä aromaattisista hiilivety-yhdisteistä. Tiedot otettu WHO:n koordinoiman kansainvälisen kemikaaliturvallisuusohjelman ja EU:n yhteistyöprojektina tuotetuista kansainvälisistä kemikaalikorteista (<http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/>). Huom. ⁽¹⁾ 20 °C:ssa.

Yhdiste	Kemiallinen kaava	Rakennekaava	Molekyylimassa [kg/kmol]	Kiehumislämpötila [°C]	Höyrinpaine 20 °C:ssa [kPa]	Liuk. veteen 25 °C:ssa [g/l]	LD50-arvo suun kautta rotalla [mg/kg]	LC50 (96 h) kalalle [mg/l]
Bentseeni	C ₆ H ₆		78,1	80	10	1,8	3 300	0,015–15
Tolueeni	C ₆ H ₅ CH ₃		92,1	111	3,8	ei liukene	640	0,02–24
Etyylibentseeni	C ₈ H ₁₀		106,2	136	0,9	0,15 ⁽¹⁾	3 500	32–280
Styreeni	C ₈ H ₈		104,1	145	0,7	0,3	5 000	9,1–25


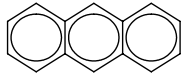
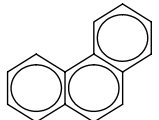
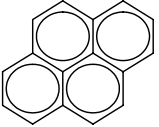
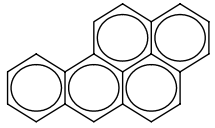
Taulukko 3. Esimerkkejä pyrolyysikaasuissa esiintyvistä aromaattisista hiilivety-yhdisteistä. Tiedot otettu WHO:n koordinoiman kansainvälisen kemikaaliturvallisuusohjelman ja EU:n yhteistyöprojektina tuotetuista kansainvälisistä kemikaalikorteista (<http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/>).

Yhdiste	Kemiallinen kaava	Rakennekaava	Molekyylimassa [kg/kmol]	Kiehumislämpötila [°C]	Höyrinpaine 20 °C:ssa [kPa]	Liuk. veteen 25 °C:ssa [g/l]	LD50-arvo suun kautta rotalla [mg/kg]	LC50 (96 h) kalalle [mg/l]
Orto-ksyleeni	$C_6H_4(CH_3)_2$		106,2	144	0,7	ei liukene		13,5
Meta-ksyleeni	$C_6H_4(CH_3)_2$		106,2	139	0,8	ei liukene	5 000	9,2
Para-ksyleeni	$C_6H_4(CH_3)_2$		106,2	138	0,9	ei liukene	5 000	20,9

Taulukko 4. Esimerkkejä pyrolyysikaasuissa esiintyvistä osittain hapettuneista aromaattisista hiilivety-yhdisteistä. Tiedot otettu WHO:n koordinoiman kansainvälisen kemikaaliturvallisuusohjelman ja EU:n yhteistyöprojektina tuotetuista kansainvälisistä kemikaalikorteista (<http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/>). Huom. ⁽¹⁾ 26 °C:ssa.

Yhdiste	Kemiallinen kaava	Rakennekaava	Molekyylimassa [kg/kmol]	Kiehumislämpötila [°C]	Höyrinpaine 20 °C:ssa [kPa]	Liuk. veteen 25 °C:ssa [g/l]	LD50-arvo suun kautta rotalla [mg/kg]	LC50 (96 h) kalalle [mg/l]
Fenoli	C ₆ H ₅ OH		94,1	182	0,05	kohtalainen	320	5,7–13,5
Orto-kresoli	C ₇ H ₈ O		108,2	191	0,03	25	120	8–24
Bentsaldehydi	C ₆ H ₅ CHO		106,1	179	0,13 ⁽¹⁾	huono	1 300	1,1–11,1

Taulukko 5. Esimerkkejä pyrolyysikaasuissa esiintyvistä polyaromaattisista hiilivety-yhdisteistä. Tiedot otettu fenantreenia lukuun ottamatta WHO:n koordinoiman kansainvälisen kemikaaliturvallisuusohjelman ja EU:n yhteistyöprojektina tuotetuista kansainvälisistä kemikaalikorteista (<http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/>). Fenantreenille ei ole tehty kansainvälistä kemikaalikorttia, ja sen osalta tietolähteenä on käytetty Yhdysvaltojen eri virastojen yhteistyönä toteutettua riskienhallintatietokantaa <http://risk.lsd.ornl.gov/>.

Yhdiste	Kemiallinen kaava	Rakennekaava	Molekyylimassa [kg/kmol]	Kiehumislämpötila [°C]	Höyrinpaine 25 °C:ssa [Pa]	Liuk. veteen 25 °C:ssa [mg/l]	LD50-arvo suun kautta rotalla [mg/kg]	LC50 (96 h) kalalle [mg/l]
Naftaleeni	C ₁₀ H ₈		128,2	218	11	ei liukene	490	
Antraseeni	C ₁₄ H ₁₀		178,2	342	0,08	1,3		
Fenantreeni	C ₁₄ H ₁₀		178,2	340	0,13	n. 1		
Pyreeni	C ₁₆ H ₁₀		202,3	404	0,08	0,14	2 700	
Bentso(a)-pyreeni	C ₂₀ H ₁₂		252,3			< 1 000		

2.3 Palamisreaktioissa syntyvien yhdisteiden määrien arviointi

2.3.1 Yleinen laskentakaava

Tulipalon aikana palamisreaktioissa syntyvien yhdisteiden määrät voidaan periaatteessa laskea siten, että arvioidaan erikseen

- palossa tuhoutuvien materiaalien määrät (kullekin paloon osallistuvalla materiaalille erikseen)
- tarkasteltavana olevien yhdisteiden ominaispäästökertoimet kullekin materiaalille (ominaispäästökertoimella tarkoitetaan syntyneen yhdisteen määrää jaettuna tuhoutuneen materiaalin määrällä).

Tämän jälkeen saadaan syntyvien yhdisteiden määrät lasketuiksi kaavalla

$$m_{T,i} = \sum_j m_{P,j} \cdot \gamma_{i,j} \quad (1)$$

missä siis $m_{T,i}$ on palon aikana syntynyt yhdisteen i massa, $m_{P,j}$ on palossa tuhoutunut materiaalin j massa ja $\gamma_{i,j}$ on yhdisteen i ominaispäästökerroin materiaalin j palaessa.

Ominaispäästökerroin on periaatteessa sama asia kuin kemian tekniikassa yleisemmin käytetty termi saanto. Nimityksen valinnassa näkyy se, että palamisreaktioissa syntyvien yhdisteiden määrien arviointi on usein liittynyt tulipaloista aiheutuvien ympäristöpäästöjen arviointiin. Tähän palataan kohdassa 2.3.3.

2.3.2 Palossa tuhoutuvan materiaalin määrän arviointi

Palossa tuhoutuvan materiaalin määrää voidaan arvioida karkealla tasolla seuraavasti. Oletetaan, että palotehon kasvua syttymisen jälkeen voidaan kuvata ns. t^2 -käyrällä:

$$\dot{Q} = \dot{Q}_0 \left(\frac{t}{t_g} \right)^2 \quad (2)$$

missä \dot{Q} on paloteho, t on aika, t_g on kasvuaikavakio ja \dot{Q}_0 on referenssipaloteho, jonka suuruus on 1 MW.

Syttymisestä ajan hetkeen t kuluvalle jaksolla vapautuu palossa lämpöenergia

$$Q = \int_0^t \dot{Q} dt = \frac{1}{3} \dot{Q}_0 \frac{t^3}{t_g^2} \quad (3)$$

ja jos palavan materiaalin lämpöarvo on q , on ko. jaksolla palaneen materiaalin määrä

$$m_p = \frac{Q}{q} = \frac{1}{3} \frac{\dot{Q}_0 t^3}{q t_g^2} \quad (4)$$

Havainnollistetaan esitettyjä yhtälöitä esimerkkilaskelmalla. Oletetaan, että palavan materiaalin lämpöarvo on 20 MJ/kg ja että palon kasvuaikavakio on 150 s (kyseessä on siis nopeasti kasvava palo). Tarkastellaan tilannetta puolen tunnin kuluttua syttymisestä. Yhtälön (2) perusteella saadaan palotehoksi

$$\dot{Q} = (1 \text{ MW}) \left(\frac{1800 \text{ s}}{150 \text{ s}} \right)^2 \approx 140 \text{ MW} \quad (5)$$

ja yhtälön (4) perusteella saadaan tuhoutuneen materiaalin määräksi

$$m_p = \frac{1 \text{ MW} \cdot (1800 \text{ s})^3}{3 \cdot 20 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \cdot (150 \text{ s})^2} \approx 4300 \text{ kg} \quad (6)$$

Esitetty laskelma voidaan toistaa muillakin numeroarvoilla ja laskelmassa voidaan hahmottaa ottaa huomioon myös se seikka, että paloteho ei pysty kasvamaan loputtomiin yhtälössä (2) esitettyllä tavalla vaan jossain vaiheessa paloteho joko tasaantuu tai alkaa hiipua. Lisäksi laskentaa voidaan tarkentaa arvioimalla erikseen palokohteen kunkin materiaalin osallistuminen paloon. Tällaiset laskelmat on syytä tehdä tapauskohtaisesti, sillä silloin voidaan numeroarvojen valinnassa ottaa huomioon ko. kohteen erityispiirteet.

Esimerkkilaskelman tulokset tuovat esiin sen merkittävän seikan, että palamisreaktioissa tuhoutuvat materiaalmäärät ovat usein hämmästyttävän pieniä. Nyt tarkasteltu tulipalo on sekä paloteholtaan että kestoajaltaan jo varsin vakava, mutta palaneen materiaalin määrä on silti vain n. 4 000 kg. Tällä asialla on merkitystä siinä vaiheessa, kun arvioidaan palamisreaktioissa syntyvien yhdisteiden määriä. On siis huomattava, että pilalle menevät materiaalmäärät voivat kyllä sinänsä olla hyvinkin suuria, mutta kyse on tällöin usein siitä, että palaminen on tapahtunut ohuessa pintakerroksessa, jonka vaurioituminen riittää pilaamaan koko materiaalierän.

2.3.3 Ominaispäästökertoimet

Ominaispäästökertoimien arvot on perinteisesti määritetty siten, että tutkittavia materiaaleja poltetaan hallitusti laboratorikokeissa ja analysoidaan kokeen aikana syntyneiden savukaasujen sekä savukaasun mukana kulkeutuvien hiukkasten määrä ja koostumus. Näiden tulosten on ajateltu olevan yleistettävissä todellisiin tulipaloihin. Ominaispäästökertoimien arvot vaihtelevat kuitenkin suuresti olosuhteista riippuen: mm. palamislämpötila ja palamiseen käytettävissä olevan hapen määrä vaikuttavat merkittävästi ominaispäästökertoimiin. Laskelmiin tulee sen vuoksi aina liittymään huomattava epävarmuus.

Esimerkkejä savukaasuanalyysiin perustuvista ominaispäästökertoimien arvoista annetaan taulukossa 6 (Sklorz 1998). Näissä kokeissa kuumennettiin erilaisia muovilaatuja standardin DIN 53436 mukaisessa laboratoriuunissa. Muovilaadusta ja uunin lämpötilasta riippuen muovit joko syttyivät palamaan liekillä tai ainoastaan pyrolysoituivat kuumuuden vaikutuksesta. Pääosa kokeista tehtiin siten, että uuniin ruiskutettiin myös sammutusvettä, josta muodostunut sammutusjätevesi kerättiin talteen ja analysoitiin siihen liuenneiden yhdisteiden selvittämiseksi; näistä kokeista saatuihin tuloksiin palataan kohdassa 3.2.1. Taulukossa 6 annetut ominaispäästökertoimet on kuitenkin saatu kokeista, joissa muoveja ei sammutettu vedellä.

Taulukon 6 kokeissa on koemateriaalina ollut palosuojattu polystyreenivaahtomuovi. Kahdessa alimmassa uunin lämpötilassa (450 °C ja 600 °C) ko. muovi ainoastaan pyrolysoitui ilman liekkiä, mikä näkyy pyrolyysikaasujen, erityisesti styreenikaasun, korkeina ominaispäästökertoimina. Korkeimmassa lämpötilassa (750 °C) muovi paloi liekehtimällä. Tällöin pyrolyysikaasut suurimmalta osaltaan tuhoutuivat palamisreaktioissa, mikä näkyy siinä, että ominaispäästökertoimet olivat tyypillisesti 1...2 kertaluokkaa pienempiä kuin alhaisemmissa lämpötiloissa. Analysoitujen yhdisteiden määrät olivat kaiken kaikkiaan varsin alhaisia: aromaattisille yhdisteille ominaispäästökertoimet olivat tyypillisesti suuruusluokkaa 10^{-2} ... 10^{-4} (10 mg/g...0,1 mg/g) ja polyaromaattisille yhdisteille suuruusluokkaa 10^{-3} ... 10^{-5} (1 mg/g...0,01 mg/g).

Ominaispäästökertoimien voimakas riippuvuus palamisolosuhteista on havaittu myös lukuisissa muissakin tutkimuksissa (Kallonen 1987, Tewarson 2002). Vaarallisten yhdisteiden ominaispäästökertoimet ovat tyypillisesti alhaisimmillaan silloin, kun palamislämpötila on korkea ja hapensaanti on riittävää. Näiden havaintojen pohjalta on kehitetty ”antaa palaa pois” -taktiikka eli APP-taktiikka. Tällöin perusajatuksena on se, että valtoimenaan palavan tulipalon kehittämä korkea lämpötila tuhoaa suurimman osan palamisreaktioissa syntyvistä haitallisista yhdisteistä ja palon synnyttämät, ylöspäin nousevat konvektiovirtaukset kuljettavat palamistuotteet korkealle ilmakehään, missä ne sekoittuvat ja laimenevat tehokkaasti. Suomessa nämä näkökohdat ovat vaikuttaneet

mm. Keimolan rengaspalon sammutustaktiikan valinnassa (Korteniemi 2004). Saksassa on jopa ehdotettu, että joissain tilanteissa saattaisi ympäristön kannalta paras ratkaisu olla se, että sammutuksesta luovuttaisiin kokonaan ja tulipaloon syötettäisiin lisähapetta joko ilmapuhaltimilla tai happilansseilla (Melchers et al. 2004).

Taulukko 6. Palosuojatun polystyreenivaahdon savukaasuista analysoitujen yhdisteiden ominaispäästökertoimia (Sklorz 1998). Kokeissa vaihdeltu uunin lämpötilaa. Kahdessa alimmassa lämpötilassa (450 °C ja 600 °C) muovi ainoastaan pyrolysoitui ilman liekkiä, mikä näkyy erityisesti styreenikaasun korkeina ominaispäästökertoimina. Korkeimmassa lämpötilassa (750 °C) muovi paloi liekehtimällä; tällöin pyrolyysikaasujen ominaispäästökertoimet olivat tyypillisesti 1...2 kertaluokkaa pienempiä kuin alhaisemmissa lämpötiloissa. Käytetty yksikkö (mg/g) kuvaa syntyneen yhdisteen määrää suhteessa palaneen materiaalin määrään.

	Uunin lämpötila		
	450 °C	600 °C	750 °C
Yhdiste	Ominaispäästökertoimet [mg/g]		
<i>Aromaattisia hiilivetyjä</i>			
Bentseeni	0,48	> 10	1,5
Tolueeni	6,4	> 14	0,83
Etyylibentseeni	2,6	8,9	0,12
Styreeni	> 130	> 170	3,6
<i>Osittain hapettuneita aromaattisia yhdisteitä</i>			
Fenoli	0,88	6,1	0,54
Kresolit yhteensä	–	0,28	–
Bentsaldehydi	19	28	0,93
<i>Polyaromaattisia yhdisteitä</i>			
Naftaleeni	≈ 0,01	0,41	0,40
Antraseeni	≈ 0,02	0,05	≈ 0,01
Fenantreeni	0,16	0,41	0,16
Pyreeni	–	≈ 0,01	≈ 0,01

> : Yhdisteen määrä savukaasuissa on ylittänyt korkeimman analysoitavissa olevan pitoisuuden.

≈ : Yhdiste havaittu savukaasuissa, mutta pitoisuus ollut kvantitatiivista määritysrajaa alhaisempi.

Ympäristölle aiheutuvan vaaran arviointia varten tulisi taulukko 6 laajentaa käsittämään kaikki erilaiset paloon osallistuvat materiaalit ja kaikki niistä palamisen aikana syntyvät yhdisteet. Lisäksi tulisi arvioinnissa ottaa huomioon palamisolosuhteiden vaikutus syntyvien yhdisteiden määrään, yhdisteiden myrkyllisyydessä ja muussa haitallisuudessa ilmenevät erot sekä yhdisteiden päätyminen sammutusjätevesiin ja niiden mukana eri kohteisiin ympäristössä. On selvää, että tämä on epärealistisen laaja tavoite, ja käytännössä joudutaan tyytymään eriasteisiin yleistyksiin.

Karkeimmasta päästä ovat sellaiset kokonaiskartoitukset, joissa pyritään arvioimaan kokonaisen maan kaikista tulipaloista vuositasolla aiheutuvat ympäristöpäästöt. Tällöin joudutaan valitsemaan joukko tyypillisiä materiaaleja, joille esitetään keskimääräiset ominaispäästökertoimet eikä palamisolosuhteiden vaihteluita oteta lainkaan huomioon. Tällaisia kokonaiskartoituksia on viime vuosina tehty sekä Ruotsissa (Persson & Simonson 1998, Blomqvist et al. 2002) että Suomessa (Tillander et al. 2004). Esimerkkejä Suomen tilanteen kokonaiskartoituksessa käytetyistä ominaispäästökertoimista esitetään taulukossa 7. Tässä taulukossa mainitut haihtuvat orgaaniset yhdisteet tarkoittavat lähinnä kohdassa 2.2.2.3 esitettyjen aromaattisten yhdisteiden tyyppisiä yhdisteitä.

Tarkasteltaessa esim. yksittäisen teollisuuslaitoksen tulipaloista ympäristölle aiheutuvia vaaroja voidaan paloon osallistuvat materiaalit ja palamisolosuhteet todennäköisesti arvioida ainakin jossain määrin yksityiskohtaisemmin. Niinpä myös ominaispäästökertoimet saatetaan pystyä arvioimaan tarkemmin kuin maakohtaisissa kokonaiskartoituksissa.

Taulukko 7. Tulipaloista ilmakehään Suomessa aiheutuvien päästöjen kokonaiskartoituksessa käytettyjä ominaispäästökertoimia (Tillander et al. 2004).

Paloon osallistuva materiaali	Ominaispäästökertoimet [mg/g]				
	Haihtuvat orgaaniset yhdisteet	Poly-aromaattiset hiilivedyt	Polyklooratut dioksiinit ja furaanit	Hiukkaset	Kloorivety
Polyeteeni	5	0,02	$1 \cdot 10^{-7}$	80	0
Polystyreeni	15	0,02	$1 \cdot 10^{-7}$	200	0
PVC-muovi	30	0,02	$2 \cdot 10^{-6}$	100	320
Öljy	10	0,02	$1 \cdot 10^{-7}$	40	0

3. Tulipalossa muodostuneiden haitallisten yhdisteiden päätyminen sammutusjäteveeteen

3.1 Yhdisteiden siirtyminen kaasufaasista sammutusjäteveeteen

Kirjallisuudessa esitetyt mittaustulokset näyttävät tukevan sellaista arviota, että palamisreaktioissa syntyneillä yhdisteillä on kaksi pääasiallista mekanismia, joiden välityksellä ne saattavat siirtyä savukaasuista sammutusjäteveeteen. Tilannetta havainnollistetaan kuvassa 6:

- Yhdisteet, joiden vesiliukoisuus on korkea, saattavat liueta suoraan kaasufaasista sammutusjäteveeteen. Esimerkkinä voidaan mainita kohdassa 2.2.2.4 esiteltyt osittain hapettuneet aromaattiset hiilivedyt.
- Yhdisteet, joiden kiehumislämpötila on korkea, saattavat savukaasujen jäähtyessä kondensoitua nokihiukkasten pinnalle ja päätyä sitten sammutusjäteveeteen nokihiukkasten mukana. Esimerkkinä voidaan mainita kohdassa 2.2.2.5 esiteltyt polyaromaattiset yhdisteet.

Yhdisteet, joiden kiehumislämpötila on alhainen ja vesiliukoisuus alhainen näyttäisivät sen sijaan ensisijaisesti pysyvän kaasufaasissa. Yhdisteet, joiden kiehumislämpötila on korkea ja vesiliukoisuus korkea, eivät tyypillisesti ole palamisreaktioiden tuotteita.

Liukoisuus veteen		
<i>Alhainen</i>	<i>Korkea</i>	
Kondensoituu nokihiukkasten pinnalle ja huuhtoutuu noen mukana sammutusjäteveeteen	Ei yleensä synny palamisreaktioiden tuloksena??	<i>Korkea</i>
Pysyy kaasumaisena, ei päädy sammutusjäteveeteen	Liukenee suoraan kaasufaasista sammutusjäteveeteen	<i>Kiehumislämpötila</i> <i>Alhainen</i>

Kuva 6. Palamisreaktioissa syntyvien yhdisteiden päätyminen sammutusjäteveeteen.

3.2 Mittaustuloksia sammutusjätevesien koostumuksesta

3.2.1 Laboratoriokokeet

Sklorz (1998) on pyrkinyt selvittämään erilaisten muovien paloissa syntyvien sammutusjätevesien koostumusta laboratoriokokeiden avulla. Tutkittavia muoveja oli neljä: kaksi eri polystyreenilaatua (toinen oli palosuojattu ja toinen palosuojaamaton), polyeteeni ja akryylinitriili-butadieeni-styreeni. Muovinäytteet poltettiin DIN 53436 -uunissa eri lämpötiloissa (300 °C, 450 °C, 600 °C, 750 °C). Uuniin oli tehty joukko muutoksia, joista merkittävin oli sammutusveden syöttömahdollisuus. Savukaasut ja sammutusjätevedet kerättiin talteen ja niiden kemialliset koostumukset analysoitiin. Sammutusjätevesille tehtiin myös joukko myrkyllisyystestejä, joilla pyrittiin arvioimaan ko. sammutusjätevesien vaarallisuutta jätevedenpuhdistamojen kannalta.

Vaikka Sklorzin koeohjelma olikin hyvin perusteellinen, jäivät useat merkittävät asiat vielä tutkimuksen ulkopuolelle. Uuniin syötettävä ilmamäärä oli kaikissa näissä kokeissa stökiometrasta ilmantarvetta korkeampi eli palamisreaktiot tapahtuivat runsashappisissa olosuhteissa. Happirajoitteisessa palossa syntyvät yhdisteet ja niiden päätyminen sammutusjätevedeen vaatisivat erillisen tutkimuksen. Sklorz ei kerro, miten pitkälle palaminen oli edennyt sammutuksen alkaessa; tämä todennäköisesti vaihteli poltettavasta materiaalista ja uunin lämpötilasta riippuen, ja lisäksi tämän seikan vaikutus samoin kuin sammutustavan vaihtelut yleensä olisivat tärkeä tutkimuskohde. Lisäksi voidaan DIN 53436 -uunissa polttaa vain hyvin pieniä näytteitä: Sklorzin kokeissa näytemäärä koetta kohden oli 5 g. Näistä rajauksista huolimatta Sklorzin raportti on hyvin merkittävä tietolähde.

Esimerkkejä Sklorzin mittaustuloksista esitetään taulukossa 8. Tässä siis koetekniikka oli muuten samanlainen kuin niissä kokeissa, joiden tuloksia esitettiin aiemmin taulukossa 6, mutta nyt palava näyte myös sammutettiin vedellä. On huomattava, että tarkasteltavana ovat ominaispäästökertoimet (vrt. kohta 2.3) eli yhdisteiden määrät sammutusjätevedessä on suhteutettu palaneen aineen massaan eikä sammutusjäteveden tai savukaasun määrään.

Taulukossa 8 esitetyt kolme kemiallisten yhdisteiden ryhmää ovat käyttäytyneet varsin eri tavoin. Aromaattiset hiilivedyt ovat päätyneet lähes kokonaisuudessaan savukaasuihin ja vain vähäisessä määrin sammutusjätevedeen. Osittain hapettuneista aromaattisista yhdisteistä fenoli ja kresolit ovat päätyneet lähes kokonaisuudessaan sammutusjätevedeen ja bentsaldehydi on jakautunut suunnilleen tasan savukaasujen ja sammutusjäteveden välille. Polyaromaattisten yhdisteiden jakautuminen savukaasujen ja sammutusjäteveden välille vaihtelee.

Taulukko 8. Palosuojatun polystyreenivahtomuovin savukaasuista ja sammutusjätevesistä analysoitujen yhdisteiden ominaispäästökertoimia (Sklorz 1998). Kokeissa vaihdeltu uunin lämpötilaa. Alemmassa lämpötilassa (600 °C) muovi ainoastaan pyrolysoitui ilman liekkiä; korkeammassa lämpötilassa (750 °C) muovi paloi liekehtimällä. Käytetty yksikkö (mg/g) kuvaa syntyneen yhdisteen määrää suhteessa palaneen materiaalin määrään, ei suhteessa savukaasun tai sammutusjäteveden määrään.

Yhdiste	Uunin lämpötila 600 °C		Uunin lämpötila 750 °C	
	Määrä savukaasussa [mg/g]	Määrä sammutusjätevedessä [mg/g]	Määrä savukaasussa [mg/g]	Määrä sammutusjätevedessä [mg/g]
<i>Aromaattisia hiilivetyjä</i>				
Bentseeni	5,3	0,02	1,7	0,04
Tolueeni	8,8	0,04	0,56	≈ 0,03
Etyylibentseeni	1,8		0,08	
Styreeni	190	1,3	4,5	0,32
<i>Osittain hapettuneita aromaattisia yhdisteitä</i>				
Fenoli	0,12	3,9	≈ 0,02	0,76
Kresolit yhteensä	0,03	0,22		
Bentsaldehydi	5,6	5,2	0,40	0,48
<i>Polyaromaattisia yhdisteitä</i>				
Naftaleeni	1,5	0,13	0,54	0,04
Antraseeni	0,05		0,01	0,03
Fenantreeni	0,55	0,05	0,12	0,32
Pyreeni	0,01		0,01	≈ 0,01

≈ : Yhdiste havaittu, mutta pitoisuus ollut kvantitatiivista määrittämissä alhaisempi.

Käyttötymisessä havaittuja eroja voidaan selittää yhdisteiden kiehumislämpötilan ja vesiliukoisuuden avulla seuraavasti. Taulukosta 2 nähdään, että tarkasteltavana olevien aromaattisten yhdisteiden kiehumislämpötilat ovat alhaisia ja liukoisuus veteen huono. Nämä yhdisteet pysyvät ensisijaisesti kaasumaisessa olomuodossa. Taulukosta 4 nähdään, että tarkasteltavana olevien osittain hapettuneiden aromaattisten yhdisteiden liukoisuus veteen on huomattavasti parempi ja nämä yhdisteet päätyvät tämän vuoksi

helpommin sammutusjäteveteen. Taulukosta 5 nähdään, että tarkasteltavana olevien polyaromaattisten yhdisteiden liukoisuus veteen on kylläkin vielä huonompi kuin aromaattisilla yhdisteillä, mutta toisaalta näiden yhdisteiden kiehumislämpötilat ovat selvästi korkeampia kuin muilla tässä tarkastelluilla yhdisteillä, joten ne ilmeisesti lauhtuvat savukaasuissa esiintyvien nokihiukkasten pinnalle savukaasun jäähtyessä ja päätyvät sitten sammutusjäteveteen noen mukana.

Sklorzin mukaan voidaan tarkasteltujen yhdisteiden jakaantumista savukaasujen ja sammutusjäteveden välille arvioida kvantitatiivisesti liuosten termodynamiikan avulla. Tähän palataan kohdassa 3.3.

Taulukoita 6 ja 8 vertailemalla voidaan myös arvioida sammutuksen vaikutusta palamisessa syntyvien yhdisteiden määriin. Tarkastellaan esimerkkinä bentseenin määriä kokeissa, joissa uunin lämpötila oli 750 °C. Taulukosta 6 havaitaan, että bentseenin määrä savukaasuissa oli 1,5 mg/g. Tällöin siis näytettä ei sammutettu vedellä, eli kaikki palamisessa syntynyt bentseeni jäi savukaasuihin. Taulukosta 8 havaitaan, että bentseenin määrä savukaasuissa oli 1,7 mg/g ja sammutusjätevedessä 0,04 mg/g. Bentseenin kokonaismäärä oli siis tässä tapauksessa 1,74 mg/g. Ero bentseenin kokonaismäärissä näiden kahden kokeen välillä on niin pieni, että sitä voidaan pitää käytännössä merkityksettömänä. Vastaava laskelma voidaan toistaa kaikille taulukoissa 6 ja 8 esitetyille yhdisteille, ja johtopäätös on se, että kokonaismäärät ovat kaikissa tapauksissa kutakuinkin samoja. Näissä kokeissa sammutus ei siis vaikuttanut palamisessa syntyvien yhdisteiden kokonaismääriin. Tätä johtopäätöstä ei voi kuitenkaan yleistää koskemaan edes kaikkia Sklorzin tutkimia tapauksia, sillä ko. raportissa esitetään tuloksia polttokokeista ilman vesisammutusta ainoastaan palosuojatulle polystyreenille. Lähinnä voidaan arvioida, että näissä kokeissa palaminen oli käytännössä edennyt loppuun saakka ennen sammutusveden syöttämistä. Ilmeisesti sammutusvesi ei siis varsinaisesti sammuttanut paloa vaan ainoastaan jäähdytti savukaasuja ja samalla keräsi itseensä vesiliukoisia yhdisteitä ja nokihiukkasia.

Yleisesti ottaen voisi arvioida, että sammutuksella on hyvinkin merkittävä vaikutus palamisessa syntyvien yhdisteiden määriin (vrt. kohdassa 2.3.3 mainittu ”antaa palaa pois” -taktiikka). Tämä olisi eräs jatkotutkimuksen kannalta merkittävä aihe.

Sklorz teki myös laajoja mittauksia laboratoriokokeissa tuotettujen sammutusjätevesien myrkyllisyydestä. Ainoastaan akryylinitriili-butadieeni-styreenin poltosta syntyneiden sammutusjätevesien havaittiin alentavan selvästi jäteveden biologiseen puhdistamiseen käytettävien bakteerien toimintakykyä. Merkittävimmiksi yhdisteiksi tässä suhteessa arvioitiin sammutusjäteveteen päätyneet syaanivety ja lyhytketjuiset alifaattiset nitrilit.

3.2.2 Todellisten tulipalojen sammutusjätevedet

Edellisessä kohdassa selostettuun tutkimukseen (Sklorz 1998) sisältyi myös Langenzennin varastopalon yhteydessä (ks. kohta 5.1.4) kerättyjen sammutusjätevesinäytteiden ja jokivesinäytteiden koostumuksen ja myrkyllisyyden analysointi. Näissä näytteissä havaittiin samoja yhdisteitä kuin laboratoriossakin tehtyjen polttokokeiden sammutusjätevesissä sekä lisäksi yhdisteitä, joiden arvioitiin syntyneen puun ja muiden selluloosaa sisältävien materiaalien palamisreaktioissa. Lisäksi havaittiin merkittäviä määriä palokohteessa varastoituna olleita kemikaaleja, mm. puhdistusaineita ja hajusteita. Palamisreaktioissa syntyneiden yhdisteiden pitoisuudet olivat kauttaaltaan yhdestä kahteen kertaluokkaa alhaisempia kuin laboratorioskokeissa mitatut pitoisuudet, ja sammutusjätevesien myrkyllisyyden arvioitiinkin johtuneen pääasiallisesti siitä, että palokohteessa varastoidut kemikaalit olivat jo sellaisenaan myrkyllisiä bakteereille. Sklorzin arvion mukaan ko. sammutusjätevesinäytteet tulisi laimentaa n. 50-kertaiseen vesimäärään ennen kuin ne olisivat turvallisia jätevedenpuhdistamon biologisen toiminnan kannalta.

Wieneke (1997) tutki Wuppertalin kaupungissa ja sen lähiympäristössä vuosina 1990–93 tapahtuneiden tulipalojen sammutusjätevesiä. Tulipalotapauksia oli kaikkiaan 35, mutta sammutusjäteveden kemiallinen koostumus analysoitiin vain kuudessa tapauksessa ja silloinkin vain kvalitatiivisesti. Havaitut yhdisteet olivat pääosin samoja kuin Sklorzinkin tutkimuksissa: useimmiten löytyi aromaattisia yhdisteitä (mm. tolueenia, etyylibentseeniä ja fenolia) sekä polyaromaattisia yhdisteitä (mm. naftaleenia, antraseenia ja fenantreenia). Kuten edellä on esitetty, näiden yhdisteiden voi olettaa ainakin osittain syntyneen palamisreaktioissa. Sammutusjätevesistä löytyi lisäksi yhdisteitä, joiden voisi arvella olevan paloon osallistuneiden materiaalien ainesosia, kuten esim. muovien pehmentiminä käytettyjä ftalaatteja. Wieneke ei kuitenkaan itse esitä arvioita sammutusjätevesissä havaittujen yhdisteiden alkuperästä.

Noiton et al. (2001) analysoivat viidestä todellisesta tulipalosta kerättyjen sammutusjätevesinäytteiden koostumusta. Tulipaloista yksi oli henkilöauton palo ja neljä rakennuspaloja. Rakennuspaloissa palokohteet olivat hedelmäkauppa, urheiluvälinekauppa, autokorjaamo ja omakotitalo. Suurimmat haitallisten yhdisteiden pitoisuudet esiintyivät autopalon, hedelmäkaupan palon ja autokorjaamopalon sammutusjätevesissä. Esimerkkejä näiden palojen sammutusjätevesien analyysituloksista esitetään taulukossa 9. Tässä taulukossa ei esitetä osittain hapettuneiden aromaattisten yhdisteiden pitoisuuksia, sillä näitä yhdisteitä ei tarkasteltu Noitonin et al. tutkimuksessa.

Taulukosta 9 havaitaan, että autopalon sammutusjätevesissä esiintyi korkeita aromaattisten yhdisteiden pitoisuuksia. Noiton et al. arvioivat, että ko. yhdisteet eivät olisi syntyneet palamisreaktioissa vaan olisivat peräisin autossa olleesta bensiinistä. Myös-

kään autokorjaamopalon sammutusjätevesissä havaittu fenantreeni ei Noitonin et al. mukaan syntynyt palamisreaktioissa vaan oli peräisin autokorjaamon jäteöljysäiliöstä. Merkittävimmät palamisreaktioissa syntyneet haitalliset yhdisteet olisivat tämän mukaan ilmeisesti hedelmäkaupan palon sammutusjätevesissä havaitut polyaromaattiset yhdisteet.

Taulukko 9. Sammutusjätevesien arvioitu kokonaismäärä sekä eräiden analysoitujen yhdisteiden pitoisuudet sammutusjätevedessä Noitonin et al. (2001) tutkimuksesta valituissa kolmessa palotapauksessa.

Palokohde	Auto	Hedelmäkauppa	Autokorjaamo
Sammutusveden arvioitu kokonaismäärä	0,2 m ³	3,6 m ³	> 6 m ³
Yhdiste	Pitoisuus [g/ m ³]		
<i>Aromaattisia hiilivetyjä</i>			
Bentseeni	0,25	0,045	
Tolueeni	0,73	0,013	
Etyylibentseeni	0,22	0,004	
Styreeni	0,50	0,044	
<i>Polyaromaattisia yhdisteitä</i>			
Naftaleeni		0,05	
Antraseeni			
Fenantreeni		0,017	18
Pyreeni			

Noiton et al. esittivät myös laskelman siitä, kuinka paljon ko. tutkimuksessa tarkasteltuja sammutusjätevesiä tulisi laimentaa vedellä, jotta niitä voitaisiin pitää yhdysvaltalaisten ja kanadalaisten kriteerien mukaan turvallisina vesieliöstölle. Autokorjaamopalon sammutusjätevedet tulisi tämän laskelman mukaan laimentaa 45 000-kertaisesti, jotta fenantreenipitoisuus laskisi hyväksyttävälle tasolle, autopalon sammutusjätevedet tulisi laimentaa lähes 400-kertaisesti, jotta tolueenipitoisuus laskisi hyväksyttävälle tasolle, ja hedelmäkaupan palon sammutusjätevedet tulisi laimentaa lähes 50-kertaisesti, jotta polyaromaattisten yhdisteiden pitoisuudet laskisivat

hyväksyttävälle tasolle. Autokorjaamopalossa myös sammutusvesimäärät olivat suuremmat kuin muissa tarkastelluissa paloissa, joten ko. sammutusjätevesiin on täytynyt liittyä merkittävä ympäristövahingon mahdollisuus. Raportissa ei kuitenkaan kerrota sammutusjätevesien käsittelystä eikä ympäristön tilasta ennen paloa ja palon jälkeen.

Noiton et al. tarkastelivat orgaanisten yhdisteiden lisäksi myös eri metallien pitoisuuksia sammutusjätevesissä. Ympäristön kannalta haitallisimpia olivat korkeat sinkki- ja kuparipitoisuudet: esim. nyt tarkastelluissa autopalossa, hedelmäkaupan palossa ja autokorjaamopalossa näiden metallien pitoisuudet olisivat vaatineet sammutusjätevesien laimentamista n. 100-kertaisesti. Sinkki ja kupari ovat yleisiä materiaaleja rakennuksissa ja erilaisissa koneissa ja laitteissa, joten niillä saattaa olla yleisesti ottaen merkittävä osuus sammutusjätevesien haitallisuudessa.

3.3 Sammutusjätevesien koostumuksen arviointi termodynaamisilla tasapainolaskelmilla

Sammutuksen aikana sammutusvesi ja savukaasut ovat kosketuksissa toisiinsa, joten savukaasuissa esiintyvät yhdisteet liukenevat ainakin jossain määrin sammutusveteen. Liukenemisprosessi saattaa olla hyvinkin tehokas erityisesti silloin, kun sammutusvesi tuodaan pieninä pisaroina esim. käytettäessä sumusuihkua, sillä pisaroiden suuri pinta-ala takaa tehokkaan kosketuspinnan savukaasun ja veden välille. Jos liukenemisprosessi on riittävän tehokas, voidaan olettaa, että savukaasuissa esiintyvät yhdisteet ovat termodynaamisessa tasapainossa sammutusveteen liuenneiden yhdisteiden kanssa. Tämä saattaa antaa mahdollisuuden sammutusjäteveden koostumuksen kvantitatiiviseen arviointiin.

Liustasapainon laskentaan voidaan soveltaa Henryn lakia, jolle on useita vaihtoehtoisia esitystapoja. Tässä noudatetaan Sanderin (1999) esitystapaa.

Henryn lain mukaan on nestefaasin ja kaasufaasin välillä termodynaamisen tasapainon vallitessa seuraava yhteys:

$$\frac{C_{A,L}}{P_{A,G}} = k_H \quad (7)$$

missä $C_{A,L}$ on yhdisteen A pitoisuus nestefaasissa, $p_{A,G}$ on yhdisteen A osapaine kaasufaasissa, ja k_H on Henryn kerroin, jonka arvo riippuu lämpötilasta. Henryn kertoimen numeroarvoja eri yhdisteille sekä tietoja niiden lämpötilariippuvuudesta on esitetty mm. lähteissä Sander (1999) ja Yhdysvaltojen ympäristönsuojeluviraston (EPA) Internet-sivuilla osoitteessa <http://www.epa.gov/athens/learn2model/part-two/onsite/esthenry.htm>.

Pitoisuuksille ja osapaineille on käytössä lukuisia eri yksiköitä, joista liuostasapainon laskennassa ehkä yleisimmin käytetyitä ovat pitoisuuden yksikkönä mol/dm³ ja osapaineen yksikkönä atm. Tällöin Henryn kertoimen yksiköksi saadaan mol/(dm³·atm). Kirjallisuudessa annettuja lukuarvoja käytettäessä on syytä kiinnittää huomiota yksiköihin ja niiden välisiin muunnoksiin sekä siihen, että joissain lähteissä Henryn kertoimeksi nimitetään yhtälössä (7) määritellyn suureen käänteislukua.

Suoraviivaisin tapa yhtälön (7) soveltamiseen olisi seuraava:

1. Arvioidaan palaneiden materiaalien määrät ja syntyneiden savukaasujen kokonaismäärä ottaen myös jollain tavalla huomioon savukaasujen sekoittuminen ympäröivän ilman kanssa ja siitä aiheutuva laimeneminen.
2. Arvioidaan tarkasteltavana olevien yhdisteiden ominaispäästökertoimet.
3. Lasketaan tarkasteltavana olevien yhdisteiden kokonaismäärät savukaasuissa yhtälön (1) avulla. Suhteuttamalla nämä savukaasun kokonaismäärään voidaan edelleen laskea tarkasteltavana olevien yhdisteiden osapaineet.
4. Arvioidaan sammutusjäteveden määrä ja lämpötila ja arvioidaan Henryn kertoimen arvo ko. lämpötilassa.
5. Lasketaan tarkasteltavana olevien yhdisteiden konsentraatiot sammutusjätevedessä käyttäen yhtälöä (7).

Esitetty laskentamenetelmä toimii sellaisenaan silloin, kun tarkasteltavana olevat yhdisteet liukenevat sammutusjäteveteen niin vähäisessä määrin, että niiden osapaineet kaasufaasissa eivät käytännössä muutu. Jos tarkasteltavana olevat yhdisteet ovat hyvin vesiliukoisia, joudutaan laskennassa ottamaan huomioon myös se seikka, että yhdisteen liuetessa veteen sen molekyylien määrä kaasufaasissa pienenee, jolloin myös yhdisteen osapaine pienenee. Tällöin laskenta saatetaan joutua tekemään iteratiivisesti.

On luonnollisesti selvää, että tässä esitetyn laskentamenetelmän käyttö on varsin vaikeaa ja tuloksiin täytyy suhtautua varauksellisesti. Laskennan lähtötietoihin liittyy suuri epävarmuus, ja lämpötilat ja eri yhdisteiden pitoisuudet varmasti vaihtelevat tulipalon eri vaiheissa sekä ajallisesti että paikallisesti. Myös laskelman perustana oleva olettaus termodynaamisesta tasapainotilasta on vaikea todentaa. Liitteessä A esitetään kuitenkin esimerkinomaisesti, kuinka aiemmin siteeratussa Sklorzin (1998) tutkimuksessa esitettyjä koetuloksia voidaan analysoida Henryn lain avulla.

4. Sammutusjäteveden määrän arviointi

Sammutusjätevesien määrän arvioiminen edellyttää arviota ensinnäkin siitä, kuinka paljon sammutusvettä tarvitaan tulipalon sammuttamiseen, ja tämän lisäksi siitä, kuinka suuri osuus sammutusvedestä muodostaa sammutusjätevettä. Sammutusveden määrän arviointia käsitellään kohdassa 4.1. Sammutusjätevedeksi päätyvän osuuden arviointia käsitellään kohdassa 4.2.

4.1 Sammutusveden määrä

4.1.1 Palokunnan suorittama sammutus

4.1.1.1 Suomalaiset kokemukset

Tulipalotilanteessa palokunta tekee paikalle saavuttuaan selvityksen, jolla tarkoitetaan sammutusletkujen, sammutusautojen ja mahdollisen lisäveden saattamista toimintavalmiuteen. Sammutusautossa on tyypillisesti 2–3 m³ vettä valmiina. Palokunnan käyttämissä säiliöautoissa on yleensä 8–12 m³ vettä. Pitemmälle kehittynyttä isompaa paloa ei saada sammumaan näillä vesimäärillä, joten lisäveden järjestäminen on välttämätöntä. Teollisuuskohteissa lisävesi saadaan tavallisesti palovesiverkostosta. Palovesiverkoston palovesiasemasta tai palopostista sammutusvesi kuljetetaan palopaikalle letkujohdolla.

Palovesiverkoston runkojohdon koosta ja käytettävästä paineesta riippuu, kuinka paljon vettä palopostista on saatavissa. Isompien palopostien (300 mm runkojohto) vesivirrasta saadaan vettä käyttöön noin 60 l/s (3,6 m³/min). Teollisuuslaitoksissa voi olla huomattavasti suurempiakin paloposti- ja vesiasemajärjestelyjä. Palovesiverkoston käyttöpaine on yleensä niin alhainen, että palovesiaseman syöttö kytketään sammutusautoon, jonka pumpulla paine kohotetaan riittäväksi.

Perussammutuskytkennässä vesi johdetaan (sammutusauton) pumpun jälkeen pääjohtoa pitkin jakoliittimelle, josta voidaan ottaa useita työjohtoja, joiden päissä ovat suihkuputket. Pääjohto on yleensä 76 mm:n letkujohtoa. Työjohtoina käytetään yleensä enintään 51 mm:n letkujohtoa, erityiskohteissa myös 76 mm:n letkujohto voi olla käytössä. Suihkuputket ovat tavallisesti yhdistelmäsuihkuputkia, joista saadaan valittua tilanteen mukaan joko suorasuihku tai sumusuihku.

Sammutusauton pumpun vesivirta vaihtelee merkistä ja mallista riippuen ja on noin 30–60 l/s (1,8–3,6 m³/min). Suurpainepumpuilla varustetuissa autoissa vedentuotto voi olla jopa 6 m³/min. Täydellä vedensyötöllä sammutusauton vesimäärä ei riittäisi kuin noin minuutiksi ja säiliöautostakin vain muutamaksi minuutiksi. Käytännössä suihkupaine suihkuputkessa on noin 600 kPa ja vesivirta alle 10 l/s (0,6 m³/min). Tällaista suihkuputkea yksi palomies pystyy käyttämään ja hallitsemaan paineesta johtuvan rekyyliliikkeen.

Vesitykkeitä käyttämällä vesisuihkun vesivirtaamaa voidaan kasvattaa voimakkaasti. Vesitykissä suihkuputki on alustassaan kiinni, joten veden aiheuttama rekyyli voi olla huomattavastikin suurempi kuin mitä sammuttaja jaksaisi käsin pidellä.

Tulipalon sammuttamiseen on useita menetelmiä, joita käytetään tyypillisesti yhtäaikaaisesti. Suorassa sammutuksessa vesisuihku kohdistetaan suoraan palavaan aineeseen. Tällöin palokohteeseen osunut vesi kuumenee (ja höyrystyy) ja samalla jäädyttää palavaa ainetta tehokkaasti, jolloin lämmöntuotto ja pyrolyysikaasujen muodostuminen vähenevät. Lisäksi vesi erottaa palavaa ainetta ja hapetta toisistaan tukahduttaen paloa.

Epäsuora sammutus tarkoittaa palotilan jäädyttämistä joko sumuttamalla vettä kuumaan ilmatilaan tai valelemalla vedellä kuumentuneita palotilan pintoja. Tällöin tapahtuva veden höyrystyminen sitoo lämpöä voimakkaasti, ja palaminen varsinaisessa palokohteessa hidastuu. Epäsuorasta sammutuksesta on hyötyä erityisesti silloin, kun palotila on ainakin osittain suljettu, jolloin lämpö ei pääse vapaasti purkautumaan ja hapen vähyys rajoittaa palamista.

Palavan kohteen sammutus voi perustua myös palavan aineen ja ilman hapen eristämiseen toisistaan erilaisilla sammutteilla, joista käytetyimpiä ovat erilaiset sammutusvaahdot. Sammutusvaahdot valmistetaan vedestä, vaahdotteesta ja ilmasta erityisellä vaahtolaitteistolla. Vaahdotteen ja veden sekoittaminen ja vaahdon valmistuminen tapahtuvat mekaanisesti siten, että vaahtolaitteiston läpi virtaava työjohdon vesi imee vaahdotetta veden mukaan, laitteiston päässä oleva suutin sekoittaa nesteeseen ilmaa ja muodostuu vaahtoa.

Vaahdot ovat osoittautuneet tehokkaiksi sammutteiksi erityisesti nestepalojen sammutuksessa. Sammutusvaikutus perustuu kolmeen tekijään. Ensinnäkin vaahto estää palavan aineen höyrystymistä, jolloin palavien kaasujen määrä vähenee. Lisäksi vaahto vettä sisältävänä lämpiää ja osittain höyrystyy ja hajoaa, jolloin palavan nesteen lämpötila laskee ja höyrystyminen vähenee. Lopullisena tavoitteena on eristää palava aine ja ilman happi toisistaan kokonaan niin pitkäksi aikaa, ettei syttymistä tapahdu vaahtokerroksen hävittyä. Pitkälle kehittyneen ja voimakkaasti kuumentuneen palavan

nesteen säiliön itsesytyminen uudelleen on hyvin mahdollista, mikäli vaahtokerroksen säilymisestä riittävän pitkään ei huolehdita.

Vaahtojen ympäristövaikutuksia käsitellään luvussa 9.

4.1.1.2 Saksalaiset kokemukset

Wieneke (1997) on esittänyt yhteenvedon saksalaisista kokemuksista, jotka sammutusjäteveden määrän arvioinnin osalta perustuvat pääasiassa Hampurin palokunnan vuosina 1987–88 analysoimiin 312 teollisuustulipaloon sekä Schweitzerin kirjallisuustutkimuksessa vuonna 1991 analysoituihin 132 tulipaloon. Seuraavan esityksen lähtökohtana ovat Wieneken päätulokset.

Hampurin palokunnan kokemuksen mukaan sammutusveden tarve riippuu palavan alueen pinta-alasta seuraavalla tavalla:

$$V_{SV} = CA \quad (8)$$

missä V_{SV} on sammutusvesimäärä, A on palavan alueen pinta-ala ja C on verrannollisuuskerroin, jonka arvo on $1,5 \text{ m}^3/\text{m}^2$. Yhtälö (8) on voimassa, kun palavan alueen pinta-ala on välillä $2 \text{ m}^2 < A < 2\,400 \text{ m}^2$.

Schweitzerin mukaan yhtälö (8) on voimassa, kun $A < 1\,600 \text{ m}^2$, mutta palavan alueen pinta-alan ollessa suurempi kuin $1\,600 \text{ m}^2$ tulee verrannollisuuskertoimen C arvoksi asettaa $2,5 \text{ m}^3/\text{m}^2$. Näin muutettu yhtälö on Schweitzerin mukaan voimassa kun palavan alueen pinta-ala on pienempi kuin $20\,000 \text{ m}^2$.

Kuvassa 7 esitetään yhtälö (8) sekä Hampurin palokunnan esittämässä muodossa että Schweitzerin ehdottamalla tavalla muutettuna.

Wieneken yhteenvetoraportissa on esitetty edellä mainittuihin tutkimuksiin perustuen myös joitakin sammutusvesivuon numeroarvoja. Sammutusvesivuo määritellään yhtälöllä

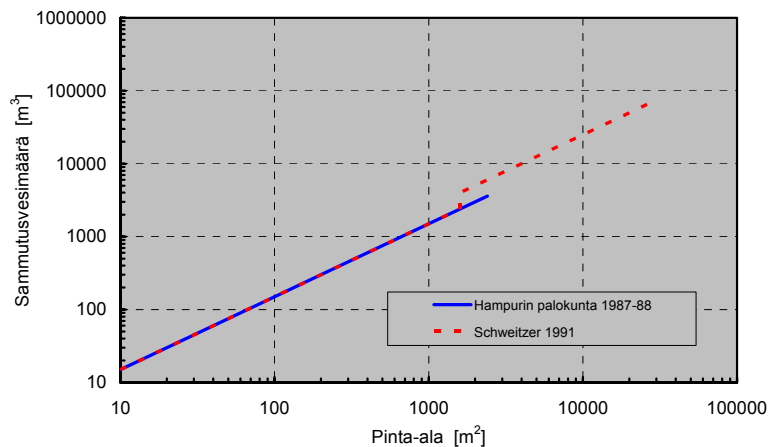
$$\dot{v}_{SV}'' = \frac{\dot{V}_{SV}}{A} \quad (9)$$

missä \dot{V}_{SV} on sammutusvesivirta ja A on palavan alueen pinta-ala. Oletetaan jatkoa varten, että sammutusvesivuon ja palavan alueen pinta-alan välillä vallitseva yhteys on muotoa

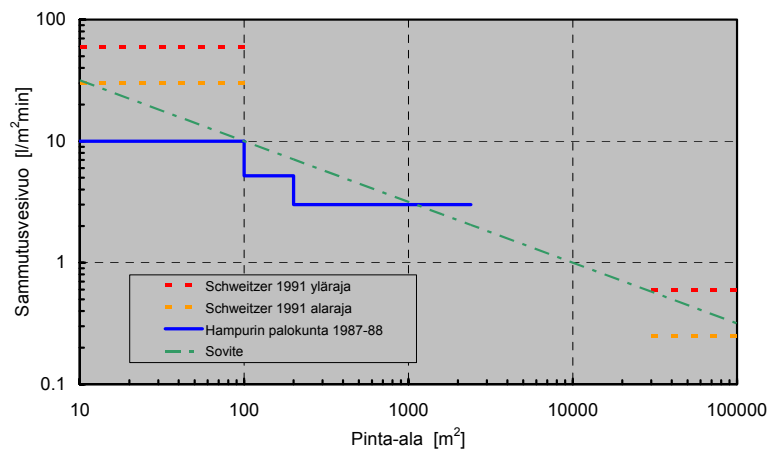
$$\dot{v}_{SV}'' = C_1 A^s \quad (10)$$

missä verrannollisuuskertoimen C_1 ja eksponentin s arvoja ei vielä tunneta.

Kuvaan 8 on piirretty Wieneken esittämät numeroarvot sekä niihin sovitettu yhtälön (10) tyyppinen funktio. Funktion sovituspärametrieni arvot ovat tässä tapauksessa $C_1 = 100 \text{ (l/min)} \cdot \text{m/m}^2 = 0,1 \text{ (m}^3/\text{min)} \cdot \text{m/m}^2$ ja $s = -0,5$. Esitetty funktio näyttäisi soveltuvan varsin hyvin, mutta samalla on myös muistettava, että kyseessä on vasta suuruusluokkien hahmottaminen.



Kuva 7. Teollisuustulipalojen sammutukseen tarvittu sammutusvesimäärä palavan alueen pinta-alan funktiona kahdessa saksalaisessa tutkimuksessa esitettyjen tulosten mukaan.



Kuva 8. Teollisuustulipalojen sammutukseen tarvittu sammutusvesivuo palavan alueen pinta-alan funktiona kahdessa saksalaisessa tutkimuksessa esitettyjen tulosten mukaan sekä tuloksiin sovitettu yhtälön (10) tyyppinen korrelaatiokaava.

Pyritään seuraavaksi kehittämään yksinkertainen matemaattinen malli yhtälön (8) tueksi. Oletetaan, että tarvittava sammutusvesimäärä voidaan laskea yhtälöllä

$$V_{SV} = \dot{V}_{SV} t_S \quad (11)$$

missä \dot{V}_{SV} on sammutusvesivirta ja t_S on sammutukseen tarvittava aika. Todellisuudessa sammutusvesivirta vaihtelee ajan funktiona, ja yhtälö (11) tulisi tämän vuoksi korvata integraalilausekkeella. Nyt ei kuitenkaan pyritä näin tarkkaan kuvaukseen vaan oletetaan, että yhtälössä (11) esiintyvä sammutusvesivirta on jonkinlainen keskiarvo koko sammutuksen ajalta.

Sammutusvesivirran ja sammuttamiseen tarvittavan ajan riippuvuudet eri tekijöistä eivät ole tiedossa, mutta oletetaan, että ne riippuvat palavan alueen pinta-alasta A seuraavilla tavoilla:

$$\dot{V}_{SV} = \dot{v}_{SV}'' A = C_1 A^s \cdot A = C_1 A^p \quad (12)$$

$$t_S = C_2 A^q \quad (13)$$

missä siis $p = s + 1$. Sijoittamalla yhtälöt (12) ja (13) yhtälöön (11) saadaan siis sammutusveden kokonaismääräksi

$$V_{SV} = \dot{V}_{SV} t_S = C_1 A^p \cdot C_2 A^q = C A^r \quad (14)$$

missä $C = C_1 C_2$ ja $r = p + q$. Saatu yhtälö on sama kuin Hampurin palokunnan kokemuksiin perustuva yhtälö (8), kun asetetaan $r = 1$.

Nyt voidaan ratkaista yhtälöissä (12) ja (13) esiintyvien parametrien numeroarvot. Käytetään verrannollisuuskertoimen C numeroarvona Hampurin palokunnan kokemuksiin perustuvaa arvoa $1,5 \text{ m}^3/\text{m}^2$, joka siis vaikuttaisi oikealta, kun palavan alueen pinta-ala on pienempi kuin $1\,600 \text{ m}^2$. Saadaan seuraavat tulokset:

$$p = s + 1 = -0,5 + 1 = 0,5 \quad (15)$$

$$q = r - p = 1 - 0,5 = 0,5 \quad (16)$$

$$C_2 = \frac{C}{C_1} = \frac{1,5 \text{ m}^3/\text{m}^2}{0,1 (\text{m}^3/\text{min}) \cdot \text{m}/\text{m}^2} = 15 \frac{\text{min}}{\text{m}} \quad (17)$$

Näin on siis saatu kehitetyksi yhtälöt tulipalon sammuttamiseen tarvittavalle ajalle, sammutusvesivirralle, sammutusvesivuolle ja sammutusvesimäärälle palavan alueen pinta-alan funktioina. Yhtälöön (17) voidaan sijoittaa verrannollisuuskertoimen C numeroarvoksi myös $2,5 \text{ m}^3/\text{m}^2$, joka siis on Schweitzerin mukaan oikea, kun palavan alueen pinta-ala on suurempi kuin $1\,600 \text{ m}^2$ mutta pienempi kuin $20\,000 \text{ m}^2$. Tällöin saadaan kertoimen C_2 arvoksi 25 min/m .

Kehitetyt yhtälöt ja niissä esiintyvien parametrien numeroarvot on koottu taulukkoon 10. Yhtälöiden antamiin tuloksiin palataan kohdassa 4.2.

Taulukko 10. Sammutuksen parametreja kuvaavat yhtälöt ja niiden kertoimien numeroarvot saksalaisiin kokemuksiin perustuen. Palavan alueen pinta-ala A voi näitä yhtälöitä käytettäessä vaihdella välillä $2 \text{ m}^2 \dots 20\,000 \text{ m}^2$.

Suure	Yhtälö	Parametrien arvot
Sammutusvesivirta	$\dot{V}_{SV} = C_1 A^p$	$C_1 = 0,1 \text{ (m}^3/\text{min)} \cdot \text{m}/\text{m}^2$ $p = 0,5$
Sammutusvesivuo	$\dot{v}_{SV}'' = C_1 A^s$	$C_1 = 0,1 \text{ (m}^3/\text{min)} \cdot \text{m}/\text{m}^2$ $s = -0,5$
Sammutusvesimäärä	$V_{SV} = C A^r$	$C = 1,5 \text{ m}^3/\text{m}^2$, kun $A < 1\,600 \text{ m}^2$ $C = 2,5 \text{ m}^3/\text{m}^2$, kun $A > 1\,600 \text{ m}^2$ $r = 1,0$
Sammutusaika	$t_s = C_2 A^q$	$C_2 = 15 \text{ min/m}$, kun $A < 1\,600 \text{ m}^2$ $C_2 = 25 \text{ min/m}$, kun $A > 1\,600 \text{ m}^2$ $q = 0,5$

4.1.2 Automaattisen sammutuslaitteiston merkitys

Automaattisen sammutuslaitteistojen eli sprinklerilaitteistojen mitoitus perustuu kokemusperäisiin sääntöihin. Suomessa sovelletaan rakennuksiin asennettavien sprinklerilaitteistojen mitoituksessa CEA:n mitoitusohjetta (Anon. 2004), johon Suomen Vakuutusyhtiöiden Keskusliitto ry on tehnyt lisäyksiä ja täsmennyksiä, joilla on muun muassa pyritty ottamaan huomioon maamme paikalliset erityisolosuhteet. Mitoitusohje

kattaa ne järjestelmät, joissa ainoastaan palon välittömässä läheisyydessä olevat, riittävän lämpötilan vaikutuksen alaisiksi joutuneet sprinklerit laukeavat; mitoitusohje ei siis kata aluelaukaisujärjestelmiä.

Mitoitusohjeessa kohteet jaetaan sprinkleriluokkiin, joita ovat kevyt (LH), normaali (OH) ja raskas (HH). Normaali sprinkleriluokka on jaettu neljään ryhmään (OH1...OH4). Raskas sprinkleriluokka on jaettu tuotantokohteisiin (HHP) ja varastointikohteisiin (HHS), jotka on kumpikin vielä jaettu neljään ryhmään (HHP1...HHP4 ja HHS1...HHS4). Varastointikohteet on edelleen luokiteltu varastointitavan mukaan (ST1...ST6).

Taulukossa 11 esitetään yhteenveto sprinkleriluokille LH, OH ja HHP käytetyistä mitoitusperusteista. Sprinkleriluokan HHS mitoitusperusteet on tässä jätetty pois tilan säästämiseksi, sillä varastointitavoissa esiintyvät erot tuovat mitoitukseen enemmän vaihtelua. Luokkien HHP ja HHS mitoitusperusteet ovat karkeasti ottaen kuitenkin lähellä toisiaan.

Taulukossa 11 mainittu koko järjestelmän mitoitusala on se suurin ala, jolla oletetaan sprinklereitä laukeavan tulipalossa. Havaitaan, että käytetyt vesivuon tiheydet ja koko järjestelmän mitoitusalat vastaavat suunnilleen kuvassa 8 esitettyjä arvoja. Tämä on loogista, sillä tulipalon sammuttamiseen tarvittava vesimäärä ei varmaankaan riipu siitä, tuleeko vesi sprinklereistä vai palokunnan ruiskuista. Sprinklerilaitteiston etuna on kuitenkin se, että jo yhden tai muutaman sprinklerin laukeaminen saattaa rajoittaa palon kehittymistä hyvin tehokkaasti. Tällöin kaikki mitoitusalan sprinklerit eivät välttämättä edes laukea. Yksittäisten sprinklerien virtaamat ovat suhteellisen pieniä, ja niinpä myös sammutusveden kokonaismäärä saattaa tällaisessa tapauksessa jäädä pieneksi. Aiemmissa sammutusjäteveden ympäristövaikutuksia käsitelleissä tutkimuksissa onkin sprinklausta suositeltu tehokkaana keinona ympäristövahinkoriskin pienentämiseen (Wilson 1995, Wieneke 1997, Beale 1998, Fowles et al. 2001).

Arvioitaessa sammutusjäteveden kokonaismäärää ja haitallisuutta kohteissa, jotka on varustettu automaattisella sammutuslaitteistolla, tulee tehdä arvioita mm. palon syttymisestä ja kehittymisestä, paloon osallistuvista materiaaleista, sprinklerien laukeamisista ja tämän vaikutuksesta paloon sekä palokunnan saapumiseen tarvittavasta ajasta ja vesimäärästä, jonka palokunta käyttää palon sammuttamiseen. Nämä arviot on tarkoituksenmukaista tehdä kohdekohtaisesti.

Taulukko 11. Sprinklerilaitteistojen mitoitusperusteet Suomessa.

Kohteen sprinkleri- luokka	Pienin vesivuon tiheys [l/m ² min]	Yksittäisen sprinklerin mitoitus		Koko järjestelmän mitoitus			
		Suurin suojausala [m ²]	Suurinta suojausalaa vastaava mitoitus [l/min]	Märkäasennus tai ennakkolaukaisuasennus		Kuiva-asennus tai kuiva/märkäasennus	
				Mitoitusala [m ²]	Mitoitus- virtaama [l/min]	Mitoitusala [m ²]	Mitoitus- virtaama [l/min]
LH	2,25	21	47	84	225	ei sallittu	
OH1	5,0	12	60	72	375	90	725
OH2	5,0	12	60	144	725	180	1 100
OH3	5,0	12	60	216	1 100	270	1 800
OH4	5,0	12	60	360	1 800	ei sallittu	
HHP1	7,5	9	68	260	2 300	325	2 900
HHP2	10,0	9	90	260	3 050	325	3 800
HHP3	12,5	9	113	260	3 800	325	4 800
HHP4	harkinnan mukaan			harkinnan mukaan			

4.2 Sammutusjäteveden määrä

Wieneke (1997) on suositellut, että sammutusjäteveden määräksi arvioidaan puolet sammutusveden määrästä. Laskelmissa voidaan siis käyttää yhtälöä

$$V_{SV} = bV_{SV} \quad (18)$$

missä verrannollisuuskertoimen b arvo on 0,5. Sijoittamalla tämä lauseke yhtälöön (8) voidaan laskea sammutusjätevesien määrä palavan alueen pinta-alan funktiona:

$$V_{SNV} = bCA = b'A \quad (19)$$

missä $b' = bC = 0,5 \cdot 1,5 \text{ m}^3/\text{m}^2 = 0,75 \text{ m}^3/\text{m}^2$, kun palavan alueen pinta-ala on pienempi kuin $1\,600 \text{ m}^2$, ja $b' = bC = 0,5 \cdot 2,5 \text{ m}^3/\text{m}^2 = 1,25 \text{ m}^3/\text{m}^2$, kun palavan alueen pinta-ala on suurempi kuin $1\,600 \text{ m}^2$.

Käyttämällä taulukossa 10 esitettyjä yhtälöitä sekä yhtälöä (19) voidaan laskea palon sammuttamiseen tarvittava aika, sammutusvesivirta, sammutusvesivuo, sammutusveden määrä ja sammutusjäteveden määrä. Tulokset on koottu taulukkoon 12. Vaikuttaa siltä, että palavan alueen pinta-alan ollessa pieni ovat arvioidut lukuarvot korkeahkoja: 10 neliömetrin laajuisen tulipalon sammuttamiseen ei varmaankaan kovin usein tarvita tunnin sammutusaikaa ja 15:tä kuutiometriä sammutusvettä. Oleellista on kuitenkin se, ovatko lukuarvot kohdallaan suurten tulipalojen ollessa kyseessä, sillä niiden sammutusjätevedet ovat paljon suurempi huolenaihe kuin pikkutulipalojen sammutusjätevedet. Kun parempaakaan tietoa ei ole, on taulukkoa 10 pidettävä parhaana käytettävissä olevana arviointikeinona. Taulukon merkittävin viesti on se, että sammuttamiseen tarvittava aika ja vesimäärä ja syntyvä sammutusjäteveden määrä kasvavat hyvin suuriksi, jos paloa ei saada hallintaan jo varhaisessa vaiheessa.

Taulukko 12. Tulipalon sammuttamiseen tarvittava aika, sammutusvesivirta, sammutusvesivuo ja sammutusvesimäärä sekä syntyvä sammutusjätevesimäärä palavan alueen pinta-alan funktiona. Sarakkeiden lukuarvot eivät täysin vastaa toisiaan pyöristysvirheiden vuoksi.

Palavan alueen pinta-ala [m ²]	Sammuttamiseen tarvittava aika [h]	Sammutusvesivirta [m ³ /min]	Sammutusvesivuo [l/min/m ²]	Sammutusvesimäärä [m ³]	Sammutusjätevesimäärä [m ³]
10	1	0,3	30	15	8
100	3	1	10	150	80
1 000	10	3	3	1 500	800
10 000	40	10	1	25 000	13 000

Wieneke on myös tehnyt yhteenvedon saksalaisissa määräyksissä esitettyistä sammutusjätevesien varastointikapasiteettia koskevista vaatimuksista. Nämä vaatimukset näyttävät olevan varsin samansuuntaisia yhtälön (19) antamien tulosten kanssa.

5. Tapahtuneita onnettomuuksia

5.1 Ulkomailta tapahtuneita onnettomuuksia

5.1.1 Sandoz Chemical Company, Basel, Sveitsi 1986

Yksi kemianteollisuuden merkittävistä tulipaloista syttyi kemikaalivarastossa Baselissa vuonna 1986 (Van Donkelaar 1995, Fowles et al. 2001). Syttynyt kemikaalivarasto sisälsi yli 1 300 tonnia erilaisia kemikaaleja, kuten hyönteismyrkkyjä ja elohopeayhdisteitä. Lisäksi palon aikana osa kemikaaleista reagoi lämpöön tai veden ja hapen kanssa ja aiheutti jossain tapauksissa jopa suurempaa vaaraa kuin alkuperäiset tuotteet.

Tulipalo kasvoi mittavaksi ja sammutustyöt kestivät useita tunteja. Palo oli liian suuri vaahdolla sammutettavaksi, minkä vuoksi palokunta joutui käyttämään suuria määriä vettä (24 m³/min). Kemikaalivarasto sijaitsi hyvin lähellä Rein-jokea, ja on arvioitu, että muutaman tunnin sammutuksen aikana Rein-jokeen pääsi jopa 10 tonnia kemikaaleja. Joen lisäksi myös maaperä saastui vakavasti. Pohjaveden havaittiin saastuneen jopa 14 m syvyydellä sekä maaperän noin 10 000 m² alueella. Suuri osa saastuneesta pohjavedestä saatiin pumpattua pois, mutta maaperän saastumisen vuoksi pohjaveden saastumisriski säilyi myös pumppauksen jälkeen (Fowles et al. 2001).

Mittavat ympäristövaikutukset pääsivät syntymään, sillä laitoksen varautuminen sattuneen kaltaisiin onnettomuuksiin oli puutteellista. Kohteessa oli varastoitu vaarallisia, ominaisuuksiensa vuoksi toistensa kanssa yhteensopimattomia kemikaaleja liian lähelle toisiaan, mikä mahdollisti niiden sekoittumisen. Lisäksi kohteen sprinklaus oli riittämätön. Kemikaalivarasto sijaitsi riskialttiisti lähellä Rein-jokea, eikä kohteessa tästä huolimatta ollut varauduttu estämään sammutusvesien valumista jokeen esim. padotuksilla tai muilla toimenpiteillä (Fowles et al. 2001).

5.1.2 Allied Colloids Chemical Company, South Bradford, Iso-Britannia 1992

Vuonna 1992 syttyi suuri tulipalo Allied Colloidsin varastossa South Bradfordissa. Allied Colloids valmistaa pääasiassa talous- ja jäteveden puhdistuksessa sekä paperien, maalien, tekstiilien ja maatalouskemikaalien valmistuksessa käytettäviä polymeereja (Wilson 1995).

Palon sammutuksessa käytettiin yli 18 000 m³ vettä kolmen tunnin aikana eli keskimäärin 100 m³/min (Wilson 1995, Sargent et al. 1996, Fowles et al. 2001). Varastoidut tuotteet reagoivat veden kanssa jähmettyen ja tukkien viemärit, minkä vuoksi suuri määrä sammutusjätevettä ei päässyt sitä kautta alueelta pois vaan päätyi läheiseen jokeen. Palopaikka oli pienen mäen päällä, josta suuri määrä sammutusjätevettä valui rinnettä pitkin alas ja teki useat muutkin tuotantoalueet käyttökelvottomiksi.

Syntyneen tulipalon sammutuksen aiheuttamien suurten ympäristövahinkojen yhdeksi syyksi arvioitiin sprinklauksen puute. Mikäli kohde olisi ollut sprinklattu, sammutusjätevettä olisi syntynyt vähemmän, ja siten sen aiheuttama vahinko olisi jäänyt pienemmäksi. Nyt paloa ei saatu alkuvaiheessa hallintaan ja myös palokunnan vedensaannissa oli vaikeuksia (Wilson 1995, Fowles et al. 2001).

Tulipalon jälkeen Allied Colloids teki useita toimenpiteitä varautuakseen onnettomuuksiin jatkossa. Alueelle rakennettiin vesisäiliö (27 x 27 x 7 m), johon mahtuu noin 4 600 m³ vettä sammutustarkoituksiin (Sargent et al. 1996) ja joka voidaan täyttää nopeudella 8 m³/min (Fowles et al. 2001). Alueelle on lisäksi rakennettu 3 km pitkä putkisto vesipostein ja uusi viemäröintisyteemi, joka on suunniteltu siten, että sadevedet ja prosessijätteet eivät sekoitu keskenään. Lisäksi alueen matalimpaan kohtaan on rakennettu sammutusjätevesien keräilyssäiliö, joka on jaettu seitsemään osaan ja johon mahtuu yhteensä 4 500 m³ vettä. Sammutusjätevesisäiliön tilavuus suunniteltiin siten, ettei se koskaan täyty kuin puolilleen (Wilson 1995).

Onnettomuuden jälkeen alueelle rakennetussa uudessa varastossa paloturvallisuuteen on pyritty keskittymään huolellisesti. Uuden varaston kohdalla kiinnitettiin huomiota erityisesti esimerkiksi patoamisjärjestelyihin sekä siihen, millaisia tuotteita voidaan varastoida samoissa tiloissa. Lisäksi rakennus sprinklattiin (Fowles et al. 2001, Anon 1994).

5.1.3 Plastimet Inc, Ontario, Kanada 1997

Vuonna 1997 Kanadassa sijaitsevassa tuotantolaitoksessa syttyi tulipalo, jossa kaikki kohteessa olleet 400 tonnia kiinteää PVC-muovia tuhoutui useita päiviä kestäneen palon aikana

Palon sammutustoimenpiteiden seurauksena sammutusjätevesiä pääsi pintavesiin sekä maaperään palopaikan läheisyydessä. Myös lähistöllä asuvat ihmiset saivat oireita. Kloorivedyn (HCl) lisäksi palossa vapautui useita myrkyllisiä kemikaaleja, kuten bentseeniä, dioksiineja ja furaaneja, polyaromaattisia hiilivetyjä sekä metalleja. Sammutusjätevesistä suurin huoli kohdistui niiden sisältämiin metalleihin, haihtuviin orgaanisiin

yhdisteisiin (VOC) sekä polyaromaattisiin hiilivetyihin (PAH). Paikalla tehdyt kokeet osoittivat, että vaikka joidenkin metallien pitoisuus sammutusjätevedessä oli korkea, niiden pitoisuus pintavesissä oli laimentumisen johdosta selvästi alhaisempi. Kemikaalien pitoisuuksien seuranta osoitti, että pintavesien pitoisuudet palautuivat normaaleiksi muutaman päivän kuluessa onnettomuudesta (Fowles et al. 2001).

5.1.4 Langenzenn 1995

Palokohde oli varastorakennus, joka sijaitsi Langenzennissa Saksassa. Rakennuksen kokonaistilavuus oli 5 500 m³, ja se koostui neljästä palo-osastosta. Palo syttyi 15.12.1995 klo 1:30 yöllä ja levisi syttymisosastosta rakennuksen katon kautta kahteen muuhun osastoon. Syttymisosastossa oli varastoituina pesuaineita ja hajusteita (n. 10 tonnia) ja kahdessa muussa palaneessa osastossa paperia ja pahvia (useita satoja tonneja) sekä erilaisia muoveja (n. 840 tonnia). Palon saaminen hallintaan kesti noin neljätoista tuntia, jona aikana sammutusvettä käytettiin enimmillään 400 m³/h (6,7 m³/min).

Palon aikana sammutusjätevesi kertyi aluksi varastorakennuksen ympärillä olevaan notkelmaan ja virtasi siitä viemäreitä myöten kunnalliselle jätevedenpuhdistamolle. Noin kymmeneltä aamulla sammutusjätevesi oli täyttänyt notkelman ja alkoi tulvia n. 50 m etäisyydellä virtaavaan Zenn-jokeen. Tulvimista pyrittiin estämään vallituksilla ja myös jätevedenpuhdistamolle vievä viemäri linja suljettiin. Vallitukset pettivät kuitenkin uudestaan illalla, ja uusi annos sammutusjätevettä virtasi Zenn-jokeen. Sammutusjätevesi tuhosi jätevedenpuhdistamon biologisen puhdistusprosessin koko bakteerikannan ja aiheutti kahden päivän katkon puhdistamon toimintaan. Zenn-joessa sammutusjätevesipäästö tuhosi koko kalakannan 20 km matkalta.

Sklorz (1998) tutki Langenzennin palosta kerättyjen sammutusjätevesinäytteiden koostumusta ja biologisia vaikutuksia (ks. kohta 3.2.2). Lisäksi Sklorz teki laboratorioskokeita, joissa analysoitiin muovien poltosta syntyviä sammutusjätevesiä (ks. kohta 3.2.1). Sklorzin johtopäätös oli se, että tässä tapauksessa merkittävin haitta ympäristölle aiheutui siitä, että osa palokohteessa varastoituina olleista pesuaineista ja hajusteista liukeni sellaisinaan sammutusjäteveteen. Palamisreaktioissa syntyneiden yhdisteiden myrkyllisyydellä oli ilmeisesti myös jonkin verran merkitystä.

5.2 Suomessa tapahtuneita onnettomuuksia

5.2.1 Oy Esso Ab, Kokkola, 1973

Oy Esso Ab:n öljyvarastoalueelle Kokkolassa vuonna 1973 syttynyt tulipalo kesti 45 tuntia ja hävitti suuren osan tuontivarastosta. Palossa tuhoutui erilaisia palavia nesteitä noin 10 800 m³.

Palo syttyi varaston pumppuhuoneessa ja poltti auki pumppaamon mineriittikaton. Paloa yritettiin sammuttaa käyttäen 750 kg jauhetta, kuitenkin siinä onnistumatta (Anon. 1973). Palon sammutukseen käytettiin myös vaahtoa (Santala 1973). Kun pumppaamon ovi avattiin, sinne valuneet polttonesteet virtasivat ovesta ulos ja syttyivät saman tien. Sammuttajien ainut vaihtoehto oli perääntyä ja keskittyä palon rajoittamiseen sekä sammutusveden hankintaan puolen kilometrin päästä merenrantalaiturilta (Anon. 1973).

Öljyvarastoalueella olevat I ja II luokan palavan nesteen (nykyinen luokittelu: erittäin helposti syttyvä F+, helposti syttyvä F ja syttyvä R10) säiliöt oli betonivallitettu. Tämä vallitus ei kuitenkaan kaikkialla kestänyt palon rasitusta ja nesteet pääsivät valumaan ulos vallituksen sisältä. Valuva bensiini ja petroli sekä myöhemmin myös raskaammat öljytuotteet pääsivät leviämään alueelle, jonne tehtiin palon aikana uusia lisävallituksia käyttäen hiekkaa, soraa sekä savea (Santala 1973). Palon leviyttyä ensin betonivallituksen laajuiseksi sekä vallien murruttua levisi vieläkin suuremmalle alueelle (Anon. 1973). Palokohteen vieressä sijaitsevat III luokan palavan nesteen (nykyisin ei luokittelua) säiliöt oli ympäröity lähes kokonaan maavallilla. Tämä vallitus oli kuitenkin liian matala, ja säiliöiden jäähdytykseen käytetty vesi kerääntyi järveksi vallitilaan. Kun betonivallituksen pettäessä tähän vallitilaan pääsi lisäksi yli 2,5 milj. litraa korkeaoktaanista bensiiniä koko ”järvi” jouduttiin vaahdottamaan ja pitämään vaahdon peitossa. Uhkana oli palavien nesteiden valuminen vallin reunojen yli mereen. Tämän estämiseksi hiekkavallia korotettiin ja vahvistettiin lapiovoimin meren puolelta onnettomuuden aikana. Tästä huolimatta nesteet pääsivät virtaamaan muutamaan otteeseen vallien yli (Santala 1973).

Kokkolassa onnettomuustilanteeseen oli varauduttu mm. suojavallein. Kahta öljysäiliötä lukuun ottamatta varasto oli ympäröity maa- tai teräsbetonisuojavallein. Ilman vallitusta sammutusjätevedet sekä palavat nesteet olisivat valuneet maaperään sekä 200 m etäisyydellä olevaan mereen. Varastoalueen viemäröinti oli varustettu kolmiosaisella mekaanisella öljynerottimella, jonka ansiosta öljyä ei päässyt mereen viemärien kautta. Maaperään joutuneen öljyn määrästä ei ollut tietoa, mutta ainakaan välitöntä pohjaveden saastumista ei tuolloin havaittu (Rönkkömäki 1973).

Onnettomuuden jälkeen todettiin, että tällaisen palon sammutuksessa riittävän sammutusveden ja vaahtonesteiden saanti on ehdottoman välttämätöntä. Näistä kumpikaan ei kaikissa kohteissa ainakaan tuolloin ollut itsestään selvää (Santala 1973).

5.2.2 Neste Sköldvik 1989

Nesteen Sköldvikin öljynjalostamolla syttynyt säiliöpalo sai alkunsa häiriötilanteen vuoksi säiliön katolle päässeen isoheksaanin syttymisestä. Säiliön tilavuus oli 30 000 m³ ja syttymishetkellä säiliössä oli isoheksaania noin 22 000 m³.

Tulipalossa paloi noin 15 000 m³ isoheksaania. Palon sammutukseen osallistui yli 500 miestä (Karlsson 1989). Koko palon sammuttamiseen käytettiin vaahtonestettä yhteensä n. 260 m³ ja vettä palon ollessa kiivaimmillaan noin 70 m³/min (Forstén et al. 1989). Tulipalo ei aiheuttanut loukkaantumisia eikä keskeytystä jalostamon toimintaan, jossa oli jo ennen onnettomuutta varauduttu huolto- ja korjausseisokkiin (Karlsson 1989).

Todennäköisenä syttymissyynä pidetään staattista sähköä (Karlsson 1989, Forstén et al. 1989). Ensimmäisessä vaiheessa palo saatiin sammumaan voimakkaalla vaahtoiskulla, mutta noin 40 min kuluttua tulipalo syttyi uudestaan. Arvion mukaan voimakas tuuli oli hajottanut vaahtopatjan ja isoheksaani syttyi metalliosista, jotka olivat vielä kuumia edellisen palon jäljiltä (Karlsson 1989). Massiiviseen vaahtoiskuun ei Nesteen palokunta enää pystynyt, ja siten voimat keskitettiin palon rajoittamiseen sekä noin 100 m päässä sijaitsevien naapurisäiliöiden suojaamiseen.

Säiliöiden jäädytykseen käytetty vesi kerääntyi niitä ympäröiviin vallitiloihin niin suurella vauhdilla, ettei paikalla ollut pumppukapasiteetti riittänyt niiden tyhjentämiseen. Tilanteessa varauduttiin myös siihen, ettei laitoksen jätevedenpuhdistamo välttämättä pysty käsittelemään tulevaa jätevesimäärää, minkä vuoksi merenlahti eristettiin öljyvuomein siltä varalta, että vesi virtaisi sinne (Karlsson 1989). Koska näin suurien sammutus- ja jäädytysvesimäärien keräilyyn suurpalon yhteydessä ei ollut varauduttu, vallitiloihin kerääntynyt vesi pääsi vuotamaan toisiin vallitiloihin. Myöskään vedenpuhdistamon kapasiteetti ei riittänyt, vaan osa sammutus- ja jäädytysvesistä valui mereen (Forstén et al. 1989)

6. Sammutusjätevesiä koskeva lainsäädäntö

6.1 Vaarallisten kemikaalien käsittelyn turvallisuutta koskeva lainsäädäntö

Vaarallisten kemikaalien ja räjähteiden käsittelyn turvallisuudesta annetun lain (390/2005) ja vaarallisten kemikaalien teollista käsittelyä ja varastointia koskevan asetuksen (59/1999 muutoksineen) tarkoituksena on ehkäistä ja torjua vaarallisten kemikaalien valmistuksesta, käytöstä, siirrosta, varastoinnista, säilytyksestä ja muusta käsittelystä aiheutuvia vahinkoja. Yleisten turvallisuusperiaatteiden mukaisesti toiminnanharjoittajalla on käsittelemisensä ja varastoimiinsa aineisiin nähden selvilläolovelvollisuus, valintavelvollisuus ja huolehtimisvelvollisuus.

Mainittujen periaatteiden mukaisesti toiminnanharjoittajan on tunnettava käsittelemiensä aineiden fysikaaliset, kemialliset, palo- ja räjähdysvaaraa sekä terveydelle ja ympäristölle vaaraa aiheuttavat ominaisuudet (selvilläolovelvollisuus). Vaarallisista kemikaaleista aiheutuvien vahinkojen ehkäisemiseksi ja torjumiseksi toiminnanharjoittajan on, mikäli kohtuudella mahdollista, valittava käyttöön olemassa olevista vaihtoehdoista vähiten vaaraa aiheuttava kemikaali (valintavelvollisuus). Huolehtimisvelvollisuuden mukaisesti toiminnanharjoittajan on noudatettava käsittelemiensä kemikaalien määrä ja vaarallisuus huomioon ottaen riittävää huolellisuutta ja varovaisuutta henkilö-, ympäristö- ja omaisuusvahinkojen estämiseksi.

Toiminnanharjoittajan on ryhdyttävä kaikkiin tarpeellisiin toimiin onnettomuuksien ehkäisemiseksi ja niistä ihmisille, ympäristölle ja omaisuudelle aiheutuvien seurausten rajoittamiseksi. Näiden toimenpiteiden tulee kattaa koko tuotantolaitoksen toiminta. Toimenpiteiden tulee

- olla suunnitelmallisia ja järjestelmällisiä
- perustua toiminnasta aiheutuvien vaarojen tunnistamiseen
- perustua vaarojen rajoittamista koskevien päämäärien ja toimintatapojen määrittämiseen.

Toiminnanharjoittajan on myös seurattava ja arvioitava toimenpiteiden toteutumista ja niiden vaikutusta sekä tarvittaessa ryhdyttävä korjaaviin toimenpiteisiin. Tuotantolaitoksessa tehtävät muutokset eivät saa vaarantaa turvallisuutta, ja ne on toteutettava tuotantolaitoksessa määriteltyjen toimintaperiaatteiden mukaisesti.

Vaarallisia kemikaaleja käsittelevien laitosten sijoittamisessa ja toisaalta niiden läheisyydessä sijaitsevien alueiden kaavoituksen ja rakentamisen yhteydessä on kiinnitettävä huomiota maankäytön suunnitteluun (Ahonen 2002). Vaarallisia kemikaaleja käsittelevän tuotantolaitoksen tulee sijaita sellaisella etäisyydellä mm. asuinalueista, yleisessä käytössä olevista rakennuksista, alueista ja liikenneväylistä sekä luonnon kannalta erityisen tärkeistä ja herkistä alueista ja virkistysalueista, että ennalta mahdollisiksi arvioitavat räjähdys-, tulipalot ja kemikaalipäästöt eivät aiheuta henkilö-, ympäristö- tai omaisuusvahinkojen vaaraa näissä kohteissa.

Vaarallisten kemikaalien laajamittainen teollinen käsittely ja varastointi edellyttävät Turvatekniikan keskuksen (TUKES) myöntämää lupaa. Laajamittaista käsittelyä ja varastointia harjoittavan toiminnanharjoittajan on myös laadittava tuotantolaitosta koskeva sisäinen pelastussuunnitelma. Tuotantolaitoksella olevien vaarallisten kemikaalien määrästä riippuen toiminnanharjoittaja voi olla velvollinen laatimaan myös turvallisuusselvityksen.

Sisäisessä pelastussuunnitelmassa määritellään toimenpiteet, joilla torjutaan ennalta mahdollisiksi arvioitavissa onnettomuustapauksissa onnettomuuden vaikutuksia, rajoitetaan seuraukset mahdollisimman vähäisiksi sekä varaudutaan onnettomuuden jälkien korjaamiseen ja ympäristön puhdistamiseen.

Lupahakemuksessa, sisäisessä pelastussuunnitelmassa ja turvallisuusselvityksessä on esitettävä tietoja, jotka liittyvät myös mahdollisiin sammutusjätevesiin. Lupahakemuksessa ja turvallisuusselvityksessä on mm. oltava tiedot turvallisuuden varmistamiseksi tai onnettomuuksien seurausten lieventämiseksi asennettavista järjestelmistä ja laitteista. Yhtenä esimerkkinä tässä yhteydessä mainitaan vuotojen sekä sammutus- ja jäähdytysvesien keräily- ja käsittelyjärjestelmät. Sisäisessä pelastussuunnitelmassa toiminnanharjoittajan tulee esittää, minne saastuneet maa-ainekset ja pilaantuneet vedet voidaan viedä onnettomuuden jälkien korjaamiseksi ja ympäristön puhdistamiseksi.

Kauppa- ja teollisuusministeriön päätöksessä palavista nesteistä (313/1985 muutoksineen) edellytetään suuret palavien nesteiden säiliöt varustettavaksi mm. sammutus- ja jäähdytyslaitteilla standardissa SFS 3357 (Palavien nesteiden varaston sammutus- ja palontorjuntakalusto) määriteltyä tasoa vastaavasti. Standardissa edellytetään varastolle järjestettäväksi sammutusveden talteenottojärjestelmä, joka pystyy keräämään suurimman säiliön ja vallitilan sammutukseen ja jäähdytykseen 30 min ajan tarvittavan sammutusveden määrän. Talteenottojärjestelmä voidaan korvata järjestelmällä, joka pystyy luotettavasti erottelamaan haitalliset aineet vastaavasta sammutusvesimäärästä.

6.2 Ympäristölainsäädäntö

Ympäristönsuojelulainsäädännön merkittävä uudistus tapahtui vuonna 2000, jolloin astuivat voimaan ympäristönsuojelulaki ja -asetus. Lakiuudistus yhtenäisti ympäristönsuojelun lupamenettelyn yhdeksi kokonaisuudeksi. Samoin valtion lupaviranomaisten tehtävät jaettiin uudelleen.

Ympäristönsuojelulain (86/2000) tavoitteet on lueteltu lain 1 §:ssä. Sen mukaisesti lain tarkoituksena on muun ohella ehkäistä ympäristön pilaantumista sekä poistaa ja vähentää pilaantumisesta aiheutuvia vahinkoja ja tehostaa ympäristöä pilaavan toiminnan vaikutusten arviointia ja huomioon ottamista kokonaisuutena. Ympäristön pilaantumisella tarkoitetaan mm. sellaista ihmisen toiminnasta aiheutuvaa aineen päästämistä ympäristöön, jonka seurauksena aiheutuu haittaa tai vahinkoa ympäristölle tai omaisuudelle.

Ympäristön pilaantumisen vaaraa aiheuttavaan toimintaan on oltava lupa (ympäristölupa). Käytännössä kaikki laajamittainen teollinen toiminta edellyttää ympäristölupaa. Ympäristölupamääräyksillä pyritään estämään kaikkea merkittävien teollisten toimintojen aiheuttamaa ympäristön pilaantumista.

Lupamääräyksissä on annettava tarpeelliset määräykset mm. toimista häiriö- ja muissa poikkeuksellisissa tilanteissa. Lupamääräyksissä on tarpeen mukaan otettava huomioon varautuminen onnettomuuksien ehkäisemiseen ja niiden seurausten rajoittamiseen. Tällä perusteella ympäristölupamääräyksillä toiminnanharjoittaja voidaan määrätä varautumaan myös ympäristölle haitallisiin tulipaloihin ja siten myös sammutusjätevesien talteen keräämiseen ja käsittelyyn. Viime vuosina erityisesti ympäristön kannalta herkällä kohteilla (tärkeät pohjavesialueet) sijaitsevien laitosten ympäristöluvissa on alettu kiinnittää huomiota myös sammutusjätevesien hallittuun käsittelyyn.

Merkittävät ympäristön tilaan vaikuttavat hankkeet edellyttävät ympäristövaikutusten laajaa arviointia ennen niiden toteuttamista. Tästä on säädetty laissa ympäristövaikutusten arvioinnista (ns. YVA-laki, 468/1994). YVA-lain mukaiseen ympäristövaikutusten tarkasteluun on sisällytettävä myös toiminnan onnettomuusriskit. Tämän voidaan ajatella sisältävän myös esimerkiksi sammutusjätevesien ympäristövaikutusten tarkastelun, mutta tarkemmin asiasta säädellään YVA-menettelyn jälkeisessä laitoksen ympäristölupaprosessissa.

Ympäristörikoksista säädellään rikoslain (39/1889) 48 luvussa. Rikoksena ympäristön turmeleminen edellyttää tahallisuutta tai törkeää huolimattomuutta. Tulipalot ja onnettomuudet, jotka aiheutuvat tavanomaisesta huolellisesta toiminnasta huolimatta, eivät ole

rikoslain mukaisia rikoksia. Siten myöskään sammutusjätevesistä aiheutuvaa ympäristön pilaantumista ei normaalisti voida pitää rikoksena.

6.3 Pelastuslaki

Pelastuslaki (468/2003) korvasi vuonna 2003 aiemman pelastustoimilain. Lakiin otettiin entistä keskeisempänä tavoitteena onnettomuuksien ehkäiseminen ennalta. Pelastuslakia sovelletaan muun ohella tulipalojen ja muiden onnettomuuksien ehkäisyyn ja pelastustoimintaan, jolla tarkoitetaan mm. ympäristön suojaamiseksi ja seurausten lieventämiseksi suoritettavia toimenpiteitä onnettomuustilanteissa tai niiden uhatessa.

Pelastuslaissa ei ole täsmällisiä määräyksiä onnettomuuksiin varautumisesta. Yleisellä tasolla onnettomuuksiin varautumisesta säädellään lain 8 §:ssä. Onnettomuuksien ehkäisyyn on varauduttava ennakolta ja omatoimisesti. Toiminnanharjoittaja on velvollinen ehkäisemään mm. vaaratilanteiden syntymistä ja varautumaan ympäristön suojaamiseen vaaratilanteissa.

Pelastuslain nojalla valtioneuvoston pelastustoimesta antaman asetuksen (787/2003) 9 §:ssä on määrätty velvollisuudesta laatia pelastussuunnitelma mm. suurehkoihin tuotanto-, varasto- ja maataloustuotantotiloihin ja kohteisiin, joissa palo- ja räjähdysvaarallisten kemikaalien käsittely tai varastointi voi aiheuttaa vaaraa ihmisten terveydelle, omaisuudelle tai ympäristölle. Pelastussuunnitelmasta on määrätty yleisesti, että sen tulee sisältää muiden muassa ennakoitavat vaaratilanteet ja niiden vaikutukset, toimenpiteet vaaratilanteiden ehkäisemiseksi sekä ohjeet onnettomuus-, vaara- ja vahinkotilanteita varten. Asetuksen 9 §:n mukaista pelastussuunnitelmaa ei tarvitse laatia kohteille, joille laaditaan muun lain mukainen pelastussuunnitelma (kuten vaarallisten kemikaalien ja räjähteiden käsittelyn turvallisuudesta annetun lain (390/2005) mukainen sisäinen pelastussuunnitelma tai turvallisuusasiakirja).

7. Ennaltaehkäisy ja varautuminen

7.1 Riskien arviointi

Sammutusjätevesien aiheuttamien ongelmien ennaltaehkäisyn ja niihin varautumisen tulisi perustua riskinarviointiin. Tyypillisesti vaarallisten kemikaalien käsittelyyn ja varastointiin liittyvissä riskianalyyseissa tunnistetaan hallitsemattomia tilanteita, joissa kemikaali voi vapautua ulos järjestelmästä, syttyä tuleen tai jopa räjähtää. Vapautuva kemikaali voi päästä edelleen maaperään, vesistöön, viemäriverkostoon tai ilmaan. Vaarallisten kemikaalien käyttöön ja varastointiin liittyen tulisi tarkastella myös sellaisia tulipaloja, joissa kemikaali ei varsinaisesti pala, mutta voi esimerkiksi pakkausten rikkoutumisen (palon, sulamisen) seurauksena vapautua. Myös pakkaus- ja rakennusmateriaaleista voi muodostua vaarallisia sammutusjätevesiä.

Kaikissa palotilanteiden tarkasteluissa tulisi arvioida kemikaalien tai niiden hajoamistuotteiden tai niiden keskinäisissä reaktioissa muodostuneiden kemikaalien joutumista sammutusjäteveden joukkoon ja mahdollisia vaikutuksia siinä. Liitteessä B esitetään kysymyksiä ja asioita, joihin sammutusjätevesien talteenoton ja käsittelyn järjestämisessä olisi hyvä ottaa kantaa. Kysymykset liittyvät toimintaan tulipalotilanteessa, ohjeistamiseen sekä sammutusjätevesien hallinnan teknisiin valmiuksiin. Kysymysten jälkeen on varattu tilaa vastauksille tai mahdollisten parannustoimenpiteiden kirjaamiseen. Vastauksia on syytä pohtia yhdessä paikallisten pelastusviranomaisten tai tehdaspalokunnan kanssa.

7.2 Tekninen varautuminen

Puutteiden tunnistamisen jälkeen päätetään parannustoimenpiteistä vaaran vähentämiseksi tai seurausten rajoittamiseksi. Tärkein ennaltaehkäisykeino on tietenkin tulipalojen välttäminen, mutta koska niitä ei voida täysin estää, on kehitettävä myös varautumista sammutusjätevesien aiheuttamien seurausten rajoittamiseksi.

7.2.1 Veden käytön hallinta

Tulipalon koko sammutustoimien aloitushetkellä vaikuttaa tarvittavaan sammutusveden määrään. Mitä nopeammin palon kehittymiseen päästään vaikuttamaan, sitä vähemmän yleisesti ottaen sammutusvettä tarvitaan. Automaattisen sammutuslaitteiston vaikutus sammutusvesien aiheuttamiin ympäristövahinkoihin on havaittu myös ulkomailla sattuneissa onnettomuuksissa (Wilson 1995, Beale 1998, Fowles et al. 2001). Automaattisen

sammutuslaitteiston tulipaloa rajoittava vaikutus palon alkuvaiheessa vähentää usein myös tarvittavan sammutusveden käyttöä. Kuitenkin kohteissa tarvittava sammutusveden riittävä saanti olisi turvattava, sillä palovahingot suurenevät usein merkittävästi, mikäli vettä joudutaan kuljettamaan palopaikalle kauempaa.

7.2.2 Sammutusjäteveden kokoaminen

Sammutusjätevedet virtaavat rakennusten sisällä mahdollisten lattiakaivojen ja kanaalien kautta viemäriverkkoon. Jos viemäreitä ei ole, ne ovat tukossa tai niiden kapasiteetti ei riitä, vedet purkautuvat ovista ulos tai valuvat mahdolliseen kellariin. Jos viemärivedet on johdettu suoraan jätevedenpuhdistamolle, ainoat keinot ovat viemärin sulkeminen sopivaan kohtaan linjaa asennetulla venttiilillä tai esim. tarkastuskaivon kautta linjaan asennettavalla tulpalla. Palokunnilla voi olla tulppaamiseen sopivaa kalustoa. Sulku- ja tulppauskohdat on selvitettävä etukäteen ja toimenpiteet ohjeistettava ja merkittävä esimerkiksi pelastussuunnitelman liitteinä olevaan viemärikarttaan. Viemäriin päässeistä poikkeuksellisen suurista vesimääristä ja kemikaaleista on mahdollisimman pian ilmoitettava jätevedenpuhdistamolle.

Ulos purkautuvat sammutusjätevedet kulkeutuvat samoja reittejä kuin piha-alueen sadevedet. Sammutusjätevesien hallitsematonta leviämistä suoraan ympäristöön voidaan estää huolehtimalla alueen sadevesien kokoamisesta esimerkiksi piha-alueiden riittävän vesitiiviin pinnoituksen, kallistusten ja sadevesikaivojen sekä viemäroinnin avulla. Jos sadevedet ohjataan lähialueen ojiin tai suoraan vesistöön, pitäisi kehittää valmiuksia padota ojat, sulkea sadevesiviemärit tai peittää sadevesikaivot tiiviillä kansilla tai peitteillä. Jos piha-aluetta käytetään vesien kokoamisaltaana, on varauduttava patojen rakentamiseen alueen matalimpien osien kohdalle. Jos kiinteitä ratkaisuja ei voida toteuttaa, on varauduttava tilapäisiin järjestelyihin sekä suunnitelmilla että materiaali- ja kalustovarauksilla. TOKEVA-ohjeissa (Anon. 1996) on kuvattu menetelmiä viemärien tukkimisesta ja tilapäisten patojen rakentamisesta.

Jos sammutusjätevesien aiheuttama riski arvioidaan suureksi, voidaan harkita varoaltaan rakentamista sammutusjätevesien tilapäistä talteenottoa varten. Altaan rakentamisessa voidaan käyttää hyväksi alueen maastonmuotoja esimerkiksi tiivistämällä sopiva notkelma ja järjestämällä viemäri- tai sadevesien ohjaus- tai pumppausmahdollisuus altaaseen. Normaalisti altaaseen kertyvien sade- ja sulamisvesien poistamiseen voidaan varautua esim. pumppaamalla tai järjestämällä altaasta sulkuventtiilillä varustettu viemäri linja.

7.3 Ohjeistus ja harjoitukset

Teknisten varautumistoimenpiteiden lisäksi on laadittava toimintaohjeita erilaisia tilanteita varten. Organisaatioon on nimettävä vastuuhenkilöt johtamaan toimintaa. Henkilökuntaa on koulutettava ja pidettävä tarvittaessa harjoituksia esim. yhdessä pelastuslaitoksen kanssa. Myös materiaalista valmiutta on pidettävä yllä.

Kerätyn sammutusjäteveden analysoinnista ja jatkotoimenpiteitä tulisi laatia ohjeet ja varautua tai ainakin selvittää mahdollisuudet toimittaa vesi käsiteltäväksi jätevedenpuhdistamolle tai ongelmajätteiden käsittelylaitokselle. Vaarattomaksi tekeminen voi olla mahdollista myös suoraan keräysaltaassa.

Vastuuhenkilöt, menettelytavat ja toimintaohjeet kuvataan yrityksen pelastussuunnitelmassa. Myös mahdolliset piirrokset ja kartat viemäriverkosta ja sulkupaikoista liitetään pelastussuunnitelmaan. Tarvittaessa sulkuventtiilit, padotuskohdat ja pumppujen käynnistyspainikkeet varustetaan merkinnöillä ja tiivistetyillä toimintaohjeilla. Suunnitelmaan olisi koottava yhteystietoja mm. jätehuoltoyrityksistä, maansiirto-urakoitsijoista ja imutankkiautoista.

8. Nykyisten käytäntöjen tarkastelu

8.1 Käytetty aineisto

Vaarallisia kemikaaleja käsittelevien ja varastoivien teollisuuslaitosten nykytilannetta sammutusjätevesien talteenoton ja käsittelyn suhteen arvioitiin selvittämällä, ovatko nämä yritykset tunnistaneeet sammutusjätevesistä mahdollisesti aiheutuvat ympäristöhaitat ja miten ne ovat varautuneet näiden haittojen torjumiseen ja rajoittamiseen.

Selvitystyö tehtiin tarkastelemalla hankkeessa mukana olevien yritysten (Borealis Polymers Oy, Dynea Chemicals Oy, Neste Oil Oyj, Kemira GrowHow Oyj:n Uudenkaupungin tehdas) teknisiä valmiuksia, käytäntöjä ja dokumentteja, jotka liittyvät sammutusjätevesien käsittelyyn. Yrityksiin tehtiin tutustumiskäynnit syksyn 2004 aikana, ja niiltä saatiin käyttöön myös turvallisuusselvitykset ja sisäiset pelastussuunnitelmat tai osia näistä.

Edellä mainituissa laitoksissa tarkasteltiin sammutusjätevesien hallintaa mallintamalla tulipaloja ja arvioimalla niiden sammutuksessa syntyvän sammutusjäteveden määrää ja laatua. Lisäksi tarkasteltiin sammutusjäteveden kulkeutumista palokohteesta viemäriverkkoon ja mahdollisuuksia ottaa se talteen tai puhdistaa se. Sammutuksen mallinnuksessa ei arvioitu käytettävän sammutustaktiikan yksityiskohtia, vaan pyrittiin arvioimaan, kuinka paljon sammutusjoukkoja ja kalustoa ja sitä kautta sammutusvettä olisi käytettävissä tilanteen edetessä. Ei myöskään arvioitu, käyttäisivätkö kaikki paikalla olevat sammutusyksiköt vettä jatkuvasti täydellä teholla.

Hankkeessa mukana olevien yritysten aineiston lisäksi tarkasteltiin myös muiden vaarallisia kemikaaleja käsittelevien ja varastoivien yritysten turvallisuusselvityksiä ja sisäisiä pelastussuunnitelmia. Niihin tutustuttiin Turvatekniikan keskuksessa (TUKES) marraskuussa 2004. Dokumentit ovat julkisia asiakirjoja lukuun ottamatta sellaisia osia ja tietoja, jotka toiminnanharjoittaja on TUKESilta erikseen pyytännyt luottamukselliseksi.

TUKESissa tarkastellut turvallisuusselvitykset ja sisäiset pelastussuunnitelmat valittiin niin, että ne edustivat monipuolisesti teollisuudenaloja, joilla sammutusjätevedet voivat aiheuttaa ongelmia. Tarkasteltavasta aineistosta rajattiin kokonaan pois esimerkiksi nestekaasuvarastot ja ilmakaasujen tuotanto, koska kaasumaisten tuotteiden osalta sammutus- ja jäähdytysvedet eivät muodosta merkittävää ympäristövaaraa.

Tarkastellut selvitykset edustivat

- puunjalostusteollisuutta
- metallin perusteollisuutta
- kemikaalien valmistusta
- kemikaalien varastointia.

Lisäksi kartoitettiin alueellisten pelastuslaitosten sammutusjätevesiä koskevia kokemuksia suppealla kyselyllä, jolla lähestyttiin alueellisten pelastuslaitosten riskienhallinnan asiantuntijoita.

8.2 TUKES-aineiston perusteella tehty selvitys

Läpikäydyissä turvallisuusselvityksissä ja sisäisissä pelastussuunnitelmissa sammutusjätevesien talteenottoa ja käsittelyä oli tarkasteltu hyvin vaihtelevasti. Joukossa oli turvallisuusselvityksiä ja sisäisiä pelastussuunnitelmia, joissa sammutusjätevesiä ja niistä mahdollisesti aiheutuvia ympäristöhaittoja ei edes mainittu. Joissain selvityksissä taas kuvattiin yksityiskohtaisesti sammutusjätevesien talteenotto, käytössä oleva talteenottokapasiteetti (altaat, säiliöt) sekä vesissä mahdollisesti olevien kemikaalien erotustavat.

Tarkastelun tulosten osalta on huomattava, että toiminnanharjoittajat laativat niin turvallisuusselvityksen kuin sisäisen pelastussuunnitelmankin muista tarkoituseristä kuin sammutusjätevesien käsittelyn kuvaamisesta lähtien. Tavoitteensa mukaisesti turvallisuusselvitys keskittyy kemikaaleista aiheutuvien suuronnettomuusvaarojen tunnistamiseen ja niistä aiheutuvien seurausten arvioimiseen. Jos toiminnanharjoittaja ei ole arvioinut tulipaloa kemikaaleista aiheutuvaksi suuronnettomuusvaaraksi, on myös sammutusjätevesien talteenotto ja käsittely ymmärrettävästi jäänyt melko pienelle huomiolle turvallisuusselvityksessä. Tämä ei välttämättä tarkoita, etteikö yrityksellä olisi olemassa käytäntöjä, kapasiteettia ja toimintaohjeita sammutusjätevesien talteenottoon ja käsittelyyn.

Valtaosassa läpikäydyistä turvallisuusselvityksistä löytyi maininta sammutusjätevesistä ja niissä mahdollisesti olevista ympäristölle haitallisista kemikaaleista. Tyypillisesti selvityksistä löytyi toteamus, että saastuneiden sammutusjätevesien pääsy maaperään tai vesistöön tulee estää. Keinoja tämän toteuttamiseksi (vesien ohjaaminen, käytössä olevat varoaltaat, veden laadun selvittäminen jne.) ei kuitenkaan esitetty. Kemikaaleilla saastuneiden sammutusjätevesien ympäristöhaitat oli siis tunnistettu, mutta varautumista mahdollisten haittojen estämiseen ei läheskään aina ollut tarkasteltu.

Läheskään kaikissa sisäisissä pelastussuunnitelmissa, joissa sammutusjätevedet oli tunnistettu mahdolliseksi ympäristövaaraksi ja niiden talteenotto esimerkiksi varoaltaisiin oli kuvattu, ei ollut tarkempaa selvitystä käytännöistä (ohjeet). Joissain tapauksissa oli viittauksia toimintaohjeisiin. Näissä käytännön toimintaa onnettomuustilanteessa on mahdollisesti kuvattu täsmällisemmin. Tällä tarkoitetaan esimerkiksi tietoja kohteen viemäriverkostosta ja sen sulkuventtiileistä, peitettävistä sadevesikaivoista ja mahdollisista patoamiskohdista.

Useissa turvallisuusselvityksissä ja sisäisissä pelastussuunnitelmissa todettiin, että tarve sammutusjätevesien talteenottoon ja käsittelyyn arvioidaan tilannekohtaisesti. Ensitoimena mainitaan patoaminen ja viemärien tukkiminen, jolloin saadaan lisäaikaa tilanteen selvittämiseen. Selvityksistä ei kuitenkaan aina käynyt ilmi, onko etukäteen mietitty, millaisia sammutusjätevesiä ja millaisia määriä sammutusjätevesiä laitoksen eri kohteissa tapahtuvan tulipalon sammuttamisesta voi muodostua.

8.3 Hankkeessa mukana olleet laitokset

8.3.1 Kemira GrowHow Oyj, Uusikaupunki

Kemira GrowHow Oyj:n Uudenkaupungin tehtailla valmistetaan erilaisia lannoitteita. Suuren lannoitepalon seurauksena ilmaan vapautuu erilaisia myrkyllisiä kaasuja. Tuotantotiloissa, säkittämössä tai tuotevarastoissa syttyneen tulipalon seurauksena lannoitteet voivat joutua kosketuksiin sammutusveden kanssa, vaikka varsinaista lannoitepaloa ei olisikaan. Lannoite liettyy ja osittain liukeneekin sammutusveteen ja kulkeutuu virtauksen mukana. Veteen liuenneiden aineiden määrä ja koostumus riippuvat palohetkellä tuotannossa, pakattavana ja varastossa olevien lannoitteiden laadusta ja määrästä.

Kemirassa mallinnettiin lannoitesäkittämössä syntyneen tulipalon sammutusta. Arvioitiin, että 30 minuutin kuluttua palokunnan hälyttämisestä kalustoa olisi selvitettyä niin paljon, että käytettävän veden määrä olisi $7 \text{ m}^3/\text{min}$. Oletettiin, että veden käyttö olisi lisääntynyt tasaisesti $0 \rightarrow 7 \text{ m}^3/\text{min}$, jolloin ensimmäisen puolen tunnin aikana vettä olisi käytetty 105 m^3 . Seuraavan puolen tunnin aikana olisi sammutusjoukkoja saatu paikalle lisää ja kalustoa selvitettyä niin, että suihkutuskapasiteetti olisi $13 \text{ m}^3/\text{min}$. Tunnin jälkeen vettä olisi käytetty yhteensä n. 400 m^3 .

Tehdasalueella sammutusjätevedet virtaavat sadevesikaivojen kautta sadevesiviemäriin. Viemäriverkossa on pumppauskaivo, josta vedet pumpataan keräysaltaaseen. Keräysaltaasta lannoitteita sisältävät vedet pumpataan normaalisti prosessin käyttövedeksi.

Tuotantotilanteesta ja valmistettavista laaduista riippuen allas voi olla täynnä. Se voidaan kuitenkin vajauttaa hallitusti pumppaamalla vettä vanhan fosforihappotehtaan säiliöihin ja reaktoriin, joissa on kapasiteettia yhteensä yli 1 000 m³. Yhteydet keräysaltaasta säiliöihin ovat valmiina, tarvitaan vain linjaus (venttiileiden avaus) ja pumpun käynnistys.

Jos palon aikaan sataa runsaasti, altaan kapasiteetti loppuu nopeammin. Tilapäisillä järjestelyillä vettä voidaan siirtää keräysaltaan vieressä olevaan tasausaltaaseen tai kipsivuoren ojiin. Ojista vedet palautuvat vähitellen takaisin altaisiin.

Keräilyaltaaseen kertyneiden sammutusjätevesien käytöstä prosessivetenä päätetään aina tapauskohtaisesti.

8.3.2 Neste Oil Oyj

Neste Oil Oyj:n öljynjalostamolla Porvoossa jalostetaan raakaöljystä ja muista raaka-aineista pääasiassa polttonesteinä käytettäviä tuotteita. Öljyjalostamon tulipalot ovat tyypillisesti palavien nesteiden tai kaasujen vuotojen syttymiä ja nestemäisten aineiden lammikkopaloja tai kaasuvuodon pistoliekkipaloja. Pahimmillaan tulipalot ovat palavien nesteiden säiliöpaloja. Sammutuksessa käytetään yleensä erityyppisiä vaahdotteita. Sammutusjätevedessä voi olla erilaisia öljyjakeita joko veden pinnalla tai vaahdotteen vaikutuksesta veteen emulgoituneena tai liunneena. Veden määrää palotilanteessa lisää palavan kohteen lähellä olevien prosessiyksiköiden ja säiliöiden jäädyttämiseen käytettävä vesi. Tähän jäädytysveteen ei yleensä kerry epäpuhtauksia, eikä se lämpenäkään merkittävästi, mutta virratessaan samaan viemäriin varsinaisen sammutusjäteveden kanssa se lisää hallittavan jäteveden määrää.

Jalostamon alueella v. 1989 palaneen säiliön R-2 palosta laaditun tutkintaselostuksen (Forstén et al. 1989) mukaan säiliön sammuttamiseen ja viereisten säiliöiden jäädyttämiseen käytettiin vettä enimmillään n. 70 m³/min (4 200 m³/h). Säiliöiden jäädytykseen käytettyä vettä pystyttiin ainakin osittain kierrättämään pumppaamalla säiliöiden suoja-altaisiin kertynyt vesi uudelleen sammutusyksiköiden käyttöön.

Tämän hankkeen yhteydessä arvioitiin, että jo vesimäärä 30 m³/min (1 800 m³/h) vastaa melko suuren palon sammutus- ja jäädytysvesitarvetta.

Prosessi- ja säiliöalueen alueen vuoto- ja sadevedet johdetaan ns. öljyisten vesien viemäriverkkoon. Sammutusjätevedet päätyvät tähän samaan verkkoon. Öljyisten vesien käsittelyä varten on oma puhdistamo, jossa on kaksi erillistä puhdistuslinjaa. Kumpaankin linjaan kuuluu öljynerotusaltaita vedestä erottuvan öljyn poistamiseksi.

Toinen puhdistuslinja on aktiivilietelaitos, jossa jätevesi puhdistetaan kemiallisen käsittelyn ja bakteeritoiminnan (aktiivilietteen ja ilmastuksen) avulla. Toinen linja on aktiivihiililaitos, jossa viimeisenä vaiheena on aktiivihiilisuodatus.

Öljiesten vesien viemäriverkkoon ja edelleen puhdistamolle virtaavat myös Borealis Polymers Oy:n petrokemian tehtaiden öljyiset sade- ja sammutusjätevedet.

Äkillisten suurten päästöjen, kuten sammutusjätevesien ja rankkasateiden aiheuttamien kuormitushuippujen, hallitsemiseksi jätevedenpuhdistamolla on tasausaltaita ja säiliöitä, joihin vesi voidaan koota odottamaan käsittelyä. Allas- ja säiliökapasiteettia on normaalisti vapaana yli 10 000 m³, teoreettinen allas- ja säiliökapasiteetti on 20 000 m³. Tavoitteena on kuitenkin pitää säiliöt ja altaat niin tyhjinä kuin mahdollista.

8.3.3 Dynea Chemicals Oy

Dynea Chemicals Oy:n muovitehtailla Porvoon Kilpilahdessa valmistetaan PVC-muovia. Prosessissa käytetään runsaasti erittäin helposti syttyvää kaasua. Tulipaloissa käytettävä sammutusvesi on pääasiassa prosessilaitteiden suojaamiseen ja jäähdyttämiseen käytettävää vettä. Jos vuodossa tai tulipalossa on mukana vinyylidikloridimonomeeria (VCM), sitä voi imeytyä veteen haitallisia määriä. Valmistuksessa käytetään apu- ja lisäaineina erilaisia kiinteitä kemikaaleja, jotka voivat olla mm. hapettavia, myrkyllisiä ja ympäristölle vaarallisia. Näiden kemikaalien varastossa syttyneen palon sammutusjätevesiin voi päästä ympäristölle vaarallisia tai haitallisia kemikaaleja.

Dynea Chemicals Oy:n kanssa samalla alueella toimivat myös Borealis Polymers Oy:n muovitehtaat.

Dynealla mallinnettiin lisä- ja apuaine- sekä pakkaustarvikevaraston tulipalon sammu- tusta. Arvioitiin, että 30 minuutin kuluttua palokunnan hälyttämisestä kalustoa olisi selvitettyä niin paljon, että käytettävän veden määrä olisi 10 m³/min. Oletettiin, että veden käyttö olisi lisääntynyt tasaisesti 0 → 10 m³/min, jolloin ensimmäisen puolen tunnin aikana vettä olisi käytetty 150 m³. Seuraavan puolen tunnin aikana olisi sammutusjoukkoja saatu paikalle lisää ja kalustoa selvitetty niin, että suihkutuskapasiteetti olisi 20 m³/min. Osa kapasiteetista käytettäisiin varaston viereisten tuotantotilojen suojaamiseen. Toisen puolen tunnin aikana vettä olisi käytetty yhteensä 450 m³. Oletettiin, että sammutus ja tuotantotilojen suojaus jatkuisi tällä teholla vielä tunnin, jolloin toisen tunnin aikana olisi vettä käytetty 1 200 m³. Yhteensä kahden tunnin aikana olisi käytetty vettä 1 800 m³.

Tehdasalueella sammutusjätevedet virtaavat sadevesikaivojen ja -viemärien kautta sadevesialtaaseen. Sieltä sadevedet pumpataan normaalisti merivesitunneliin. Palotilanteessa altaan tyhjennyspumput voidaan pysäyttää, jolloin kaikki vedet jäävät altaaseen, ja ne voidaan siirtää esimerkiksi imusäiliöautoilla muualla käsiteltäviksi. Pinnalla kelluva aines, esimerkiksi öljy ja muovirakeet, voidaan kuoria altaan pinnalta. Jos sammutusjätevedessä ei todeta liuennetta epäpuhtauksia, voidaan pumppaus merivesitunneliin aloittaa uudelleen. Altaan pintaa voidaan nostaa arviolta 2 metriä, joka vastaa n. 2 000 kuutiometrin vesimäärää.

Jos palon aikaan sataa runsaasti, altaan kapasiteetti loppuu nopeammin. Tällöin vettä voidaan pumpata viereiseen jätevesialtaaseen odottamaan jatkokäsittelyä. Pumppaus vaatii kuitenkin erikoisjärjestelyjä, mm. siirrettävää järeää pumppu- ja letkukalustoa. Jätevesialtaan pinnan nosto metrillä vastaa n. 3 000 m³ vesimäärää.

Sadevesialtaaseen kertyneiden sammutusjätevesien käsittelystä päätetään aina tapauskohtaisesti. Vinyylidikloridia sisältävä vesi voidaan puhdistaa tehtaan omilla prosessilaitteilla.

8.3.4 Borealis Polymers Oy

Borealis Polymers Oy:llä on Porvoon Kilpilahden teollisuusalueella toimintaa sekä petrokemian tehtaalla että muovitehtaalla. Petrokemian tehtaalla valmistetaan mm. eteeniä, propeenä ja butadieenia (erittäin helposti syttyviä kaasuja) sekä fenolia, bentseeniä, kumeenia ja asetonia (helposti syttyviä, myrkyllisiä tai ympäristölle vaarallisia nesteitä). Petrokemian alueelta tulipalojen sammutusjätevedet virtaavat edellä kuvattuun Neste Oil Oy:n öljyisten vesien viemäriin ja edelleen aktiivihililaitokselle. Fenolia sisältävät sammutusjätevedet voidaan tarvittaessa ohjata aktiivihililaitokselle, jossa fenolin hävittäminen onnistuu paremmin. Muovitehtaalla valmistetaan polyeteeniä ja polypropeenä, tuotannossa käytetään runsaasti erittäin helposti syttyviä kaasuja. Muovitehtaan alueella sammutusjätevedet kulkeutuvat edellä Dynea Chemicals Oy:n kuvauksessa esitettyyn sadevesien keräilyjärjestelmään tai osa jätevesialtaalle tai osa suoraan merivesitunneliin riippuen tulipalon esiintymispaikasta.

Borealis Polymers Oy:n alueelta ei mallinnettu yhtään palotilannetta, koska petrokemian tehtaan alueella sammutusvesien syntyminen ja hallinta vastaa Neste Oil Oy:n jalostamon tilannetta ja muovitehtaan alueella palo vastaa Dynea Chemicals Oy:n alueella kuvattua tilannetta.

8.4 Kysely pelastuslaitoksille

Alueellisten pelastuslaitosten sammutusjätevesiä koskevia kokemuksia kartoitettiin suppealla kyselyllä, jolla lähestyttiin alueellisten pelastuslaitosten riskienhallinnan asiantuntijoita. Kysely toimitettiin kirjeitse 22 pelastuslaitokselle, joista vastaus saatiin 8:lta. Kirjeessä tiedusteltiin kokemuksia ja havaintoja sammutusjätevesien huomioimisesta teollisuuslaitosten pelastussuunnitelmissa, ohjeissa tai muussa varautumisessa sekä mahdollisesti pidetyistä tai suunnitteilla olevista harjoituksista, joissa yhtenä aiheena olisi (ollut) sammutusjätevesien hallinta.

Kyselyn perusteella kävi ilmi, että sammutusjätevesien ympäristövaikutuksiin liittyvät ongelmat on tiedostettu periaatteellisella tasolla ja kriittisissä kohteissa asia on jollain tasolla huomioitu myös pelastussuunnitelmassa. Sammutusvesiin liittyvien riskien arviointia tehdään jonkin verran yhteistyössä tuotantolaitosten kanssa; varautuminen ja toiminta onnettomuustilanteessa ovat hyvin tapauskohtaisia. Toiminnan suunnittelun tueksi kaivataan kuitenkin selkeästi lisätietoa.

9. Sammutusvaahdot ja niiden ympäristövaikutukset

Palavien nesteiden paloissa käytetään erilaisia sammutusvaahtoja. Niiden tarkoituksena on estää palaminen erottamalla palava aine ja ilman happi toisistaan. Nopea sammuttaminen vähentää paitsi aineellisia vahinkoja usein myös ympäristön kokonaiskuormitusta. Siksi sammutusvaahtojen käyttö on perusteltua, vaikka niillä on haitallisiakin ympäristövaikutuksia.

9.1 Sammutusvaahdot

9.1.1 Proteiinivaahdotteet (P)

Proteiinipohjaiset vaahdotteet valmistetaan kemiallisesti muokkaamalla ja hydrolysoimalla eläin- tai kasvikunnan proteiineja. Proteiinivaahdotteet sisältävät yleensä myös erilaisia metallisuoloja, jotka vahvistavat vaahtokuplia kestämaan kuumuutta ja liekkejä. Proteiinivaahdotteiden toiminta perustuu proteiinien jähmettymiseen (koaguloituminen) kuumennettaessa. Niiden lämmönkesto on hyvä ja tarttumiskyky erittäin hyvä. Proteiinivaahdotteet eivät kestä kovin hyvin palavia nesteitä, ja palavaan nesteeseen sukeltanut vaahto tuhoutuu nopeasti. Proteiinivaahdot sopii veteen sekoittumattomien polttoneste-palojen sammuttamiseen ja suojavaahdotukseen.

9.1.2 Fluoriproteiinivaahdotteet (FP)

Fluoriproteiinivaahdotteissa proteiinipolymeerien joukkoon on lisätty fluorisoituja pinta-aktiivisia aineita, jotka tekevät vaahton öljyä hylkiväksi. Palavaa nestettä kestävä fluoriproteiinivaahdotteet eivät tuhoudu sukeltaessaan polttonesteeseen, ja vaahto voidaan levittää voimakkaammalla syötöllä. Vaahdolla on hyvä kuumuudenkestävyys, ja se estää tehokkaasti uudelleensyttymisen. Fluoriproteiinivaahdotteet sopii hyvin kuumien öljypalojen sammuttamiseen.

9.1.3 Kalvovaahdotteet

Kalvovaahdotteita on kahta tyyppiä, vesikalvon muodostavaa vaahtoa (AFFF) ja fluoriproteiinikalvon muodostavaa vaahtoa (FFFP). Kalvovaahdotteissa levitysvaiheessa vaahtoliuos erottuu vaahdosta ja muodostaa palavan nesteen pinnalle ohuen nestekalvon, joka toimii höyrysulkuna ja jäädyttää nestepintaa. Nestekalvon muodostavilla

vaahdotteilla saadaan palo sammumaan varsin hyvin, mutta palon uudelleensyttymisen ehkäisyssä vaahdote ei ole kovin hyvä.

Fluoriproteiinikalvovaahdotteet sisältävät, samoin kuin fluoriproteiinivaahdotteet, hydrolysoituja proteiineja sekä vesikalvon muodostavia fluorattuja pinta-aktiivisia aineita. FFFP-vaahdolla on erinomainen polttonesteiden kestävyys, eikä se tuhoudu sukeltaessaan palavaan nesteeseen. Lisäksi vaahto estää hyvin uudelleensyttymisen. FFFP-vaahdo on tehokas sammute veteen sekoittumattomien palavien nesteiden sammutuksessa.

9.1.4 AR-vaahdotteet

Alkoholi ja muut veteen liukenevat palavat nesteet liuottavat vaahdotteista veden itseensä, eikä tavallisen vaahdon tukahdutusvaikutus riitä. Alkoholin kestävä vaahdote (AR-vaahdote) sisältää geeliä muodostavaa ainetta, joka muodostaa veteen sekoittuvan palavan nesteen palossa nesteen pinnalle vaahdon ja polttonesteen väliin polttonesteeseen liukenemattoman suojakalvon.

9.1.5 Synteettiset vaahdotteet

Synteettiset vaahdotteista on helppo valmistaa kevytvaahdoja (vaahtoja, joissa on paljon ilmaa suhteessa vaahtonesteeseen). Synteettiset vaahdotteet sisältävät pinta-aktiivisuutta alentavia suoloja, stabilisaattoreina alkoholeja ja liuottimina eettereitä ja alkoholeja. Synteettiset vaahdotteet ovat edullisia ja helppokäyttöisiä. Huonon lämmönkeston ja uudelleensyttymisenestokyvyn vuoksi synteettiset vaahdot eivät ole tehokkaita isoissa paloissa.

Kaikki vaahdotteet sisältävät erilaisia lisäaineita, kuten vesiliukoisia liuotinaineita, vaahdon stabilointiaineita, säilytysaineita ja jäätymisenestoaineita.

9.2 Ympäristövaikutukset

Sammutusvaahdoilla on haitallisia vaikutuksia jätevesien käsittelyyn monella tapaa. Vaahdotteet häiritsevät jätevedenpuhdistamon nitrifikaatiota (typen pelkistymistä). Veden pintajännitystä alentavina vaahdotteet huonontavat öljynerotinten tehokkuutta, ja suurempia öljypitoisuuksia voi päästä erottimen jälkeiseen viemäristöön. Samoin muiden veteen huonosti liukenevien aineiden liukeneminen sammutusvesiin voi lisääntyä.

Pinta-aktiiviset tensidit ovat ainakin jossain määrin myrkyllisiä mikrobeille, minkä vuoksi sekä jätevedenpuhdistusprosessin hapetus että lietteenmuodostus häiriytyvät. Pintajännitystä alentavina aineina tensidit vaikeuttavat kalojen kidusten toimintaa.

Kalvovaahdotteissa olevat fluoratut hiilivedyt ovat luonnossa huonosti biologisesti hajoavia, ja osa niistä on myrkyllisiä.

Glykoleita ja glykolieettereitä käytetään lisäämään vaahtoamista ja estämään jäätymistä. Glykolit ovat myrkyllisiä, mutta hajoavat melko nopeasti. Lämpötilan aluetta hajoaminen hidastuu.

Monet vaahdotteet, etenkin proteiinipohjaiset, sisältävät säilytysaineita mikrobikasvun estämiseksi. Nämä aineet voivat aiheuttaa haittaa erityisesti biologiselle jätevedenpuhdistusprosessille estäessään mikrobitoimintaa myös puhdistamalla.

10. Yhteenveto

Hankkeen tavoitteena oli kartoittaa, arvioida ja pienentää niitä ympäristöhaittoja, joita sammutusjätevesistä saattaa aiheutua teollisuustulipalojen sammuttamisen yhteydessä. Työssä keskityttiin Suomen tilanteeseen sekä lainsäädännön ja muiden viranomaismääräysten että myös tarkasteltavien teollisuuslaitosten osalta.

Lainsäädännössä ja viranomaismääräyksissä on sammutusjätevesiä käsitelty varsin suppeasti ja esimerkinomaisesti. Toiminnanharjoittajille asetetut selvilläolovelvollisuus, valintavelvollisuus ja huolehtimisvelvollisuus sisältävät kuitenkin yleisellä tasolla velvollisuuden huolehtia myös sammutusjätevesistä.

Sammutusjätevesistä aiheutuvan ympäristövahingon mahdollisuus on tunnistettu sekä hankkeessa mukana olevissa yrityksissä että useimmissa muissakin turvallisuus selvityselvissä yrityksissä. Myös pelastuslaitoksissa tiedostetaan sammutusjätevesistä aiheutuvan ympäristövahingon mahdollisuus. Pidemmälle vietyjä arvioita sammutusjätevesien määrästä ja mahdollisten haitallisten aineiden pitoisuuksista sammutusjätevesissä ei ole kuitenkaan läheskään aina tehty. Nämä tiedot olisivat kuitenkin välttämättömiä sammutusjäteveden hallitun talteenoton ja puhdistamisen kannalta (esim. talteenottoaltaiden mitoitus, jätevedenpuhdistamojen mahdollisuudet jne.). Tarkastelluilla laitoksilla kuviteltavissa olevien tulipalojen sammutusjätevesien kerääminen hallittua käsittelyä varten näyttäisi olevan mahdollista. Kaikilla laitoksilla todettiin kuitenkin, että pelastussuunnitelmien täydentämisessä sekä toiminnan ohjeistuksessa ja harjoittelussa on kehittämistarvetta.

Kirjallisuustutkimuksen perusteella arvioitiin karkealla tasolla tulipalon yhteydessä sammutusjätevedeen päätyvien yhdisteiden määriä sekä sammutusjätevesien määriä. Arvioinnin apuna käytettiin yksinkertaisia matemaattisia malleja, jotka esitellään työssä lyhyesti. Tulosten perusteella vaikuttaa siltä, että useimmissa tapauksissa ympäristövaara ei niinkään aiheudu tulipalossa syntyneistä haitallisista yhdisteistä, vaan niistä kemikaaleista, jotka ovat olleet palokohteessa esim. varastoituina tai prosessoitavina jo ennen paloa ja jotka sammutuksen yhteydessä liukenevat tai liettyvät sammutusjätevedeen.

Tulipalotilanteessa ensi sijalla ovat ihmishenkien pelastaminen ja palon sammuttaminen. Jos kuitenkin sammutusjätevedet muodostavat tai voivat muodostaa ympäristölle vaaraa, on onnettomuustilanteessa mahdollisimman pian kiinnitettävä huomiota sammutusjätevesien talteenottoon ja ohjailuun. Jos teknisiä mahdollisuuksia ei ole etukäteen mietitty ja ohjeistettu, voivat sammutusjätevesien talteenotto ja käsittely viivästyä tai jäädä kokonaan tekemättä. Sammutusjätevesien hallintaa onkin syytä selvittää teollisuuslaitoksen ja pelastuslaitoksen yhteistyönä. Harjoitusten yhteydessä on

myös syytä harjoitella sammutusjätevesien vaarallisuuden arviointia sekä sammutusjätevesien ohjailua ja talteenottoa. Ulkomailta suuria ympäristövahinkoja aiheuttaneille onnettomuuksille oli tyypillistä huono varautuminen sammutusjätevesien keräilyyn. Useissa paloissa myös palokunnan sammutusveden saanti oli ongelmallista. Useista onnettomuuksista aiheutui laitoksille niin suuria taloudellisia jälkiseuraamuksia, että ennakoivat toimenpiteet tulipalojen varalle olisivat tulleet edullisemmiksi.

Työssä on kehitetty myös kysymyslistat, joiden avulla voidaan suunnitella varautumista sammutusjätevesiin tai tarkistaa jo tehtyjä suunnitelmia. Varautumisessa määritellyt toimintatavat ja ohjeistus liittyvät luontevasti sisäisessä pelastussuunnitelmassa esitettäviin asioihin. Sisäinen pelastussuunnitelma toimii taustatietona myös pelastuslaitoksen ulkoisen pelastussuunnitelman laatimiselle.

Jatkotutkimuksen tarpeet ovat monissa tapauksissa laitoskohtaisia, sillä selvitettäviä asioita ovat laitoksessa käytettävät tai varastoitavat kemikaalit ja niiden ominaisuudet, viemäröintiverkosto ja mahdollinen jätevedenpuhdistamo, korkeussuhteet ja maaperän laatu jne. Kriittisissä kohteissa voitaisiin arvioida kohdesuojauksen tarvetta ja optimointia. Yleisempää tutkimusta vaatisi palamisreaktioissa syntyvien yhdisteiden ja niiden määrien arvioinnin tarkentaminen sekä palamisolosuhteiden vaikutuksen selvittäminen.

Lähdeluettelo

- Ahonen, L. 2002. Maankäytön suunnittelu kemikaalitehtaiden ja varastojen läheisyydessä. Palontorjuntatekniikka 3/2002, s. 20–21.
- Anon. 1973. Kokkolan säiliöaluepalo. Palontorjuntatekniikka 1973:6, s. 332–333.
- Anon. 1994. In the soup. Chemical Engineer (London), n:o 566, May 26, 1994, s. 17–18. ISSN 0302-0797.
- Anon. 1996. Torjuntaohjeet kemikaalien vaaratilanteille. 2. painos. Kuopio: Pelastusopisto.
- Anon. 2004. Sprinklerilaitteistot – Suunnittelu ja asentaminen. Comité Européen des Assurances CEA 4001:2004-03 (fi).
- Beale, C. J. 1998. A Methodology for Assessing and Minimising the Risks Associated with Firewater Run-off on Older Manufacturing Plants. ICHEME Symposium Series No. 144, s. 167–180.
- Blomqvist, P., Persson, P. & Simonson, M. 2002. Utsläpp från bränder till miljön. Räddningsverket FoU-rapport P21-407/02. Karlstad: Räddningsverket. 46 s. ISBN 91-7253-164-9.
- Forstén, J., Metso, J., Loikkanen, P., Kajander, L., Koljonen, E., Pakkala, O & Oksanen, T. 1989. Tutkintaselostus Neste Oy:n Porvoon tuotantolaitosten varastosäiliön R-2 tulipalosta 23.–24.3.1989. Suuronnettomuuden tutkintaselostus 2/1989. Helsinki: Oikeusministeriö. 78 s. ISSN 0783-0769, ISBN 951-47-3679-6.
- Fowles, J. 2001. Ecotoxicity of Fire-Water Runoff. Part 3. Proposed Framework for risk Management. Environmental Science and Research Limited, New Zealand. New Zealand Fire Service Commission; Research Report 19. 19 s. August 2001.
- Fowles, J., Person, M. & Noiton, D. 2001. Ecotoxicity of Fire-Water Runoff. Part 1. Review of the Literature. Fire Research Report, Environmental Science and Research Limited, New Zealand. New Zealand Fire Service Commission; Research Report 17. 28 s. August 2001.
- Holopainen, K. 1993. SAMASE-projekti. Polyklooratut dibentso-p-dioksiinit ja dibentsofuraanit: lähteet, käyttäytyminen, myrkyllisyys, hävittäminen ja analytiikka. Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja nro 530, Helsinki. 76 s. ISBN 951-47-8235-6.

Housecroft, C. E. & Constable, E. C. 2002. Chemistry. 2nd ed. Harlow: Pearson Education Ltd. 1 158 s. ISBN 0-130-86924-4.

Kallonen, R. 1987. Paloissa syntyviä vaarallisia aineita. VTT Tiedotteita 674. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 78 s. ISBN 951-38-2747-X.

Karlsson, J. 1989. Säiliöpalosta 30 miljoonan vahingot Nesteen Sköldvikin jalostamolla. Palontorjunta 1989:3, s. 14–17.

Korteniemi, O. 2004. Talvi esti ympäristötuhoilta Keimolan rengaspalossa. Pelastustieto 1/2004, s. 11–13.

Melchers, C., Göbel, P. & Schäfer, K. 2004. Entwicklung eines Konzeptes zur Bewertung der Umweltgefährdung während des Feuerwehreinsatzes aus hydrogeologischer Sicht. VFDB 3/2004, s. 143–148.

Noiton, D., Fowles, J. & Davies, H. 2001. Ecotoxicity of Fire-Water Runoff. Part 2. Analytical Results. Environmental Science and Research Limited, New Zealand. New Zealand Fire Service Commission; Research Report 18. 23 s. August 2001.

Persson, B. & Simonson, M. 1998. Fire emissions into the atmosphere. Fire Technology 34 (1998) 3, s. 266–279.

Purser, D. 2002. Toxicity assessment of combustion products. SFPE Handbook of Fire Protection Engineering. 3. painos. Quincy. S. 2-83–2-171.

Ruokojärvi, P., Aatamila, M. & Ruuskanen, J. 2000. Toxic chlorinated and polyaromatic hydrocarbons in simulated house fires. Chemosphere 41 (2000), s. 825–828.

Rönkkömäki, M. 1973. Vesiensuojelunäkökohdista Kokkolan öljyvarastopalossa Palontorjuntatekniikka 1973:6, s. 394.

Sander, R. 1999. Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry (Version 3). Saatavana Internet-osoitteessa <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>.

Santala, L. 1973. Aluepalo missä tahansa muussa Kokkolan öljyvarastoista olisi ollut vieläkin vaikeampi. Palontorjuntatekniikka 1973:6, s. 338–356.

Sargent, P., Holding, J. & Beecher, M. 1996. The Problem with Fire Water Run-off. ICHIME Environmental Protection Bulletin 041, s. 3–7.

Simonson, M., Blomqvist, P., Boldizar, A., Möller, K., Rosell, L., Tullin, C., Stripple, H. & Sundqvist, J. O. 2000. Fire-LCA model: TV case study. SP Report 2000:13, Borås. 212 s. ISBN 91-7848-811-7.

Sklorz, M. 1998. Verbrennungsexperimente mit Kunststoffen, Erzeugung und chemisch-toxikologische Charakterisierung von Löschwasser und Rauchgas. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 15, Nr. 197. Düsseldorf: VDI-Verlag. 136 s. ISBN 3-18-319715-4.

Tewarson, A. 2002. Generation of heat and chemical compounds in fires. SFPE Handbook of Fire Protection Engineering. 3. painos. Quincy. S. 3-82–3-161.

Tillander, K., Mangs, J. & Paloposki, T. 2004. Tulipalojen ympäristövaikutukset. VTT Tiedotteita 2266. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 72 s. + liitt. 16 s. ISBN 951-38-6504-5. <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2004/T2266.pdf>.

Van Donkelaar, P. 1995. Protecting waterways from run-off pollution. Fire International, (1995)(149), 17–22 [4 p.]. ISSN: 0015-2609.

Vikelsøe, J. & Johansen, E. 2000. Estimation of dioxin emission from fires in chemicals. Chemosphere 40 (2000), s. 165–175.

Wallace, J. 1996. Phenol. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 4th ed. New York: John Wiley & Sons. S. 592–602.

Wieneke, A. 1997. Erarbeitung von Konzepten zur Beurteilung und Reinigung kontaminierter Löschwasser. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 15, Nr. 166. Düsseldorf: VDI-Verlag. 200 s. ISBN 3-18-316615-1.

Wilson, B. 1995. Containing run-off at Allied Colloids. Fire prevention (London 1971), (1995)(279), s. 15–17. ISSN: 0309-6866.

Wobst, M., Wichmann, H. & Bahadir, M. 1999. Surface contamination with PASH, PAH and PCDD/F after fire accidents in private residences. Chemosphere 38 (1999) 7, s. 1685–1691.

Liite A: Esimerkki Henryn lain käytöstä sammutusjätevesien koostumuksen arvioimiseen

Arvioidaan palamisreaktioissa syntyvien yhdisteiden jakautumista savukaasuihin ja sammutusjäteveeteen. Valitaan esimerkiksi Sklorzin (1998) koetulokset palosuojatun polystyreenin poltosta 750 °C lämpötilassa (esitetty päätekstissä taulukossa 8).

Oletetaan, että savukaasut käyttäytyvät kuten ideaalikaasu. Tällöin yhdisteen A määrä savukaasuissa on

$$N_{A,G} = \frac{p_{A,G}V_G}{RT} \quad (\text{A1})$$

ja sammutusjätevedessä

$$N_{A,L} = C_{A,L}V_L \quad (\text{A2})$$

Yhdisteen A jakaantumista savukaasuihin ja sammutusjäteveeteen kuvaa suhde

$$\alpha_A = \frac{N_{A,G}}{N_{A,L}} = \frac{p_{A,G}V_G}{RT} \cdot \frac{1}{C_{A,L}V_L} = \frac{V_G}{V_L} \cdot \frac{p_{A,G}}{C_{A,L}} \cdot \frac{1}{RT} = \frac{V_G}{V_L} \cdot \frac{1}{k_H} \cdot \frac{1}{RT} \quad (\text{A3})$$

missä k_H on Henryn kerroin.

Ryhdytään tarkastelemaan Sklorzin koetuloksia. Arvioidaan, että savukaasujen ja sammutusjäteveden lämpötilat olivat molemmat 25 °C. Lisäksi arvioidaan, että savukaasujen määrä V_G oli suunnilleen sama kuin palamisilman määrä eli 200 litraa ja että sammutusjäteveden määrä oli suunnilleen sama kuin sammutusveden määrä eli 1 litra.

Käytetään Sanderin (1999) esitystapaa seuraten pitoisuuden yksikkönä mol/dm³ ja osapaineen yksikkönä atm. Lasketaan seuraavaksi suureen RT arvo valituissa yksiköissä. Saadaan tulokseksi

$$RT = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \cdot 298 \text{ K} = 2480 \cdot 10^3 \frac{\text{Pa} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol}} = 24,5 \frac{\text{atm} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol}} \quad (\text{A4})$$

joten

$$\alpha_A = \frac{N_{A,G}}{N_{A,L}} = \frac{200}{11} \cdot \frac{1}{k_H} \cdot \frac{1}{24,5 \frac{\text{atm} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol}}} = \frac{8,2 \frac{\text{mol}}{\text{atm} \cdot \text{dm}^3}}{k_H} \quad (\text{A5})$$

Valitaan tarkasteltaviksi bentseeni, tolueni ja bentsaldehydi. Näille saadaan Henryn kertoimen k_H arvot Sanderin raportista (1999) ja voidaan siten laskea suhteen α teoreettiset arvot yhtälöllä (A5). Tuloksia voidaan verrata Sklorzin mittaustuloksista laskettuihin kokeellisiin arvoihin, jotka saadaan päätekstin taulukosta 8 jakamalla keskenään savukaasuissa havaittu määrä ja sammutusjätevedessä havaittu määrä. Saadaan seuraava laskelma:

Yhdiste	k_H $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{atm}}$	α	
		teoreettinen arvo	kokeellinen arvo
Bentseeni	0,18	45	43
Tolueni	0,38	22	14
Bentsaldehydi	3,7	2,2	0,83

Yhtäpitävyys teoreettisten ja kokeellisten arvojen välillä on niin hyvä kuin voi kohtuudella odottaa. On kuitenkin selvä, että tämäntyyppisellä laskelmalla ei voi selittää kaikkia Sklorzin kokeissa havaittuja seikkoja. Päätekstin taulukkoa 8 tarkastelemalla nähdään esim. se, että uunin lämpötila vaikutti eri yhdisteiden jakautumiseen savukaasun ja sammutusjäteveden välille; tätä ilmiötä ei voida selittää nyt tehdyn tyyppisillä laskelmilla, ellei tehdä lisäoletuksia esim. sammutusjäteveden loppulämpötilasta.

Lähteet:

Sklorz, M. 1998. Verbrennungsexperimente mit Kunststoffen, Erzeugung und chemisch-toxikologische Charakterisierung von Löschwasser und Rauchgas. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 15, Nr. 197. Düsseldorf: VDI-Verlag. 136 s. ISBN 3-18-319715-4.

Sander, R. 1999. Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry (Version 3). Saatavana Internet-osoitteessa <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>.

Liite B: Sammutusjätevesien mallintamisen ja hallinnan arvioinnin muistilista

Sammutusjätevesien aiheuttamien ongelmien ennaltaehkäisy ja niihin varautumisen tulisi perustua riskinarviointiin. Vaarallisten kemikaalien käyttöön ja varastointiin liittyen tulisi tarkastella myös sellaisia tulipaloja, joissa kemikaali ei varsinaisesti pala mutta voi esimerkiksi pakkausten rikkoutumisen (esim. palon tai sulamisen) seurauksena vapautua. Myös pakkaus- ja rakennemateriaaleista voi muodostua vaarallisia sammutusjätevesiä.

Kaikissa palotilanteiden tarkasteluissa tulisi arvioida kemikaalien tai niiden hajoamistuotteiden tai niiden keskinäisissä reaktioissa muodostuneiden kemikaalien joutumista sammutusjäteveden joukkoon ja mahdollisia vaikutuksia siinä.

Seuraavassa luettelossa on kysymyksiä ja asioita, joihin sammutusjätevesien talteenoton ja käsittelyn järjestämisessä olisi hyvä ottaa kantaa. Kysymykset liittyvät tulipalon tarkastelun lisäksi toimintaan tulipalotilanteessa, ohjeistamiseen sekä sammutusjätevesien hallinnan teknisiin valmiuksiin. Kysymysten jälkeen on tilaa vastauksille tai mahdollisten parannustoimenpiteiden kirjaamiseen. Niitä on syytä pohtia yhdessä paikallisten pelastusviranomaisten tai tehdaspalokunnan kanssa.

Luettelo alkaa seuraavalta sivulta. Editointikelpoisen version luettelosta voi ladata [tästä linkistä](#).

I Perustiedot

Laitos: _____

Tarkasteluajankohta: _____

Osanottajat: _____

Tarkastelukohteissa varastoitavat tai käsiteltävät kemikaalit ja pakkausmateriaalit sekä muut huomioon otettavat materiaalit:

II Kysymyslista

1. Missä kohteissa on sellaisia kemikaaleja tai materiaaleja, että tulipalot voivat aiheuttaa sammutusjätevesiongelmia?

2. Mitä kemikaaleja tai niiden tai muiden palossa mukana olevien materiaalien hajoamis- tai reaktiotuotteita savukaasuissa ja sammutusjätevedessä voi olla ja mitä vaaraa ne voivat aiheuttaa jätevedenpuhdistamolla, maaperässä tai vesistössä?

3. Ovatko sammutusvesiin joutuvat kemikaalit vesiliukoisia vai veteen liukenemattomia, vettä kevyempiä vai vettä raskaampia, kiintoaineita, liettyviä jne.?

4. Kuinka paljon vettä on käytettävissä kuviteltavissa olevien palojen sammuttamiseen (palovesiverkon kapasiteetti, muut mahdolliset vesilähteet ja paikalle saatavien sammutusjoukkojen kaluston ja miehistön mahdollisuudet sammutustehtävään)?

5. Kuinka kauan palon sammuttaminen voi kestää ja kuinka paljon sammutusjätevettä voi syntyä?

6. Mihin sammutusjätevedet joutuvat palokohteesta (samankin tehdasalueen eri kohteista mahdollisesti eri paikkaan, esim. viemäriin, vesistöön, maaperään jne.)?

7. Onko kohde pohjavesialueella tai onko läheisyydessä esim. arkoja luontokohteita, joiden suojaaminen on ehdottoman tärkeää?

8. Voidaanko kemikaalien varastointi- ja käsittelypaikkojen järjestelyillä vähentää tulipalon vaaraa, tarvittavan sammutusveden määrää tai vaarallisten sammutusjätevesien muodostumisvaaraa?

9. Onko laitoksella mahdollisuus kerätä arvioitu sammutusjätevesimäärä talteen jatkokäsittelyä varten (mahdollisten altaiden ja säiliöiden koko sekä tiiviys ja käytettävyys, imutankkiautot jne.)?

10. Onko sammutusjätevesien siirtokapasiteetti (pumput, siirtoputkistot, viemärit) altaisiin riittävä verrattuna syntyvän sammutusjäteveden määrään?

11. Kuinka pitkän ajan keräilyaltaiden tulisi voida ottaa sammutusjätevesiä talteen ja kuinka kauan sammutusjätevettä voidaan säilyttää altaissa?

12. Onko viemäriverkostossa mahdollisesti olevien öljynerottimien kapasiteetti (mitoitusvirtaus ja öljynerotusosan tilavuus) mitoitettu onnettomuustilanteille tai pystytäänkö ne tyhjentämään turvallisesti palon vielä jatkuessa?

13. Voidaanko sammutusjätevesien leviäminen estää luotettavasti esim. patoamalla, viemärikaivoja peittämällä tai viemäriinjoja sulkemalla ja onko tähän varattu tarvittavaa kalustoa, materiaalia jne.?

14. Onko patoamisratkaisuissa otettu huomioon erityyppisten epäpuhtauksien erottaminen (esim. vettä kevyempien öljyjen ja kiinteiden partikkeleiden kuoriminen öljyvuomien ja muiden erotinratkaisujen avulla tai vettä raskaampien aineiden erottaminen ylivuotopatojen avulla)?

15. Voidaanko laitteiden jäähdyttämiseen käytetty, saastumaton vesi erottaa saastuneesta sammutusjätevedestä ja käyttää mahdollisesti uudelleen jäähdytykseen tai sammutukseen?

16. Millä tavalla sammutusjäteveden koostumus (vaarallisuus/vaarattomuus) voidaan todeta?

17. Miten on suunniteltu/järjestetty veden vaarattomaksi tekeminen (esim. neutralointi, hapetus, saostus, selkeytys, öljyn kuorinta jne.), keräilyaltaiden tyhjennys ja vesien kuljetus muualla käsiteltäväksi tai johtaminen hallitusti jätevedenpuhdistamolle?

18. Onko arvioitu, missä tilanteessa on pienempi paha antaa kohteen palaa, jos sammutusjätevesistä voi tulla suurempi ongelma?

19. Onko sekä laitoksen oman henkilökunnan että pelastusyksiköiden toimintaa varten laadittu ohjeet sammutusjätevesien hallitsemiseksi ja onko oikeaa toimintaa harjoiteltu?

20. Onko sulkupaikat, patoamiskohdat ja vastaavat merkitty pelastussuunnitelmien karttoihin ja itse kohteisiin?

Muita huomioita

Päätetyt toimenpiteet

VTT WORKING PAPERS

VTT RAKENNUS- JA YHDYSKUNTATEKNIikka – VTT BYGG OCH TRANSPORT – VTT BUILDING AND TRANSPORT

- 4 Hietaniemi, Jukka, Hostikka, Simo & Vaari, Jukka. FDS simulation of fire spread – comparison of model results with experimental data. 2004. 46 p. + app. 6 p.
- 6 Viitanen, Hannu. Betonin ja siihen liittyvien materiaalien homehtumisen kriittiset olosuhteet – betonin homeenkesto. 2004. 25 s.
- 7 Gerlander, Riitta & Koivu, Tapio. Asiantuntijapalvelu yritysten innovaatiojohtamisen kehittämiseksi Piilaakson osaamiseen tukeutuen. IMIT SV -hankkeen loppuraportti. 2004. 25 s. + liitt. 11 s.
- 11 Lakka, Antti. Rakennustyömaan tuottavuus. 2004. 26 s. + liitt. 15 s.
- 14 Koivu, Tapio, Tukiainen, Sampo, Nummelin, Johanna, Atkin, Brian & Tainio, Risto. Institutional complexity affecting the outcomes of global projects. 2004. 59 p. + app. 2 p.
- 15 Rönty, Vesa, Keski-Rahkonen, Olavi & Hassinen, Jukka-Pekka. Reliability of sprinkler systems. Exploration and analysis of data from nuclear and non-nuclear installations. 2004. 89 p. + app. 9 p.
- 18 Nyssönen, Teemu, Rajakko, Jaana & Keski-Rahkonen, Olavi. On the reliability of fire detection and alarm systems. Exploration and analysis of data from nuclear and non-nuclear installations. 2005. 62 p. + app. 6 p.
- 19 Tillander, Kati, Korhonen, Timo & Keski-Rahkonen, Olavi. Pelastustoimen määräiset seurantamittarit. 2005. 123 s. + liitt. 5 s.
- 20 Simo Hostikka & Johan Mangs. MASIFIRE – Map Based Simulation of Fires in Forest-Urban Interface. Reference and user's guide for version 1.0. 2005. 52 p. + app. 2 p.
- 21 Korttesmaa, Markku & Kevarinmäki, Ari. Massiivipuu maalarakentamisessa. Suunnitteluohje. 2005. 76 s. + liitt. 6 s.
- 22 Ojanen, Tuomo & Ahonen, Jarkko. Moisture performance properties of exterior sheathing products made of spruce plywood or OSB. 2005. 52 p. + app. 12 p.
- 27 Kevarinmäki, Ari. Konenaulojen ulosvetolujuus. 2005. 24 s. + liitt. 12 s.
- 29 Oksanen, Tuuli, Kevarinmäki, Ari, Yli-Koski, Rainer & Kaitila, Olli. Ruostumattomasta teräksestä valmistettujen puurakenteiden liitosten palonkestävyys. 2005. 104 s. + liitt. 108 s.
- 31 Hietaniemi, Jukka. A Probabilistic Approach to Wood Charring Rate. 2005. 53 p.
- 32 Korhonen, Timo & Hietaniemi, Jukka. Fire Safety of Wooden Façades in Residential Suburb Multi-Storey Buildings. 2005. 66 p. + app. 40 p.
- 37 Hietaniemi, Jukka & Rinne, Tuomo. Tulipalojen yksittäispäästöt ilmaan: laskennallinen lähestymistapa. 2005. 78 s.
- 38 Kevarinmäki, Ari, Oksanen, Tuuli & Yli-Koski, Rainer. Ruostumattomasta teräksestä valmistettujen puurakenteiden liitosten suunnittelu. Yleiset ohjeet ja palomitoitus. 2005. 51 s. + liitt. 12 s.
- 39 Mroz, Arkadiusz & Kärnä, Tuomo. Mitigation of ice loading. Feasibility study of semi-active solution. 2005. 34 p.
- 40 Paloposki, Tuomas, Tillander, Kati, Virolainen, Kimmo, Nissilä, Minna & Survo, Kyösti. Sammutusjätevedet ja ympäristö. 2005. 75 s. + liitt. 10 s.