

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
LUT School of Energy Systems
Energiatekniikan koulutusohjelma

Maisa Kalliokoski

Puu- ja turvetuhkan hyötykäyttökelpoisuuteen vaikuttavat tekijät pienillä polttolaitoksilla

Työn tarkastajat: Professori, TkT Esa Vakkilainen
 Tutkimusjohtaja, TkT Juha Kaikko

Työn ohjaaja: DI Katja Baumgartner

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
LUT School of Energy Systems
Energiatekniikan koulutusohjelma

Maisa Kalliokoski

Puu- ja turvetuhkan hyötykäyttökelpoisuuteen vaikuttavat tekijät pienillä polttolaitoksilla

Diplomityö

2015

110 sivua, 23 kuvaa, 28 taulukkoa ja 3 liitettä

Tarkastajat: Professori, TkT Esa Vakkilainen
Tutkimusjohtaja, TkT Juha Kaikko

Ohjaaja: DI Katja Baumgartner

Hakusanat: tuhka, tuhkan muodostuminen, lentotuhka, pohjatuhka, hyötykäyttö, hyötykäyttökelpoisuus, tuhkan laatu, lannoitekelpoisuus, maarakennuskelpoisuus

Energiantuotannossa syntyvä tuhka voi olla laadultaan hyvin vaihtelevaa ja laadunvaihtelulle on haastavaa löytää yksiselitteistä syy-seuraussuhdetta. Ympäristönsuojelulainsäädäntö ja taloudelliset intressit ohjaavat tuhkantuottajia etsimään tuhkalle sopivia hyötykäyttökohteita, ja sen vuoksi tuhkan laatuun ja hyötykäyttökelpoisuuteen vaikuttavia tekijöitä on tarpeen selvittää.

Tässä diplomityössä on tutkittu pienissä, alle 50 MW:n polttolaitoksissa syntyvää tuhkaa. Tavoitteena oli selvittää, kuinka tuhkan hyötykäyttökelpoisuuteen voidaan vaikuttaa. Tutkimuksen kohteena oli polttoainekoostumuksen, poltto-olosuhteiden ja tuhkan jälkikäsitteilyn vaikutus tuhkassa olevien haitta-aineiden pitoisuuksiin ja liukoisuuksiin. Työhön sisältyi myös aiemmin tehtyjen tuhka-analyysojen tarkastelu sekä tuhkakokeet kahdella kohderyhmään kuuluvalla laitoksella.

Työssä todettiin lentotuhkan haitta-ainepitoisuuksien ja -liukoisuuksien olevan keskimäärin korkeampia kuin pohjatuhkan vastaavien, ja että tyypillisesti arinakattilan tuhkien haitta-aineet ylittävät useammin hyötykäyttökelpoisuuden raja-arvoja kuin kuplaleijupetikattilan tuhkien. Lisäksi havaittiin metsätähdehaketuhkan kelpaavan useammin hyötykäyttöön kuin rankahaketuhkan.

ABSTRACT

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
LUT School of Energy Systems
Degree Programme in Energy Technology

Maisa Kalliokoski

The factors effecting the utilization of wood and peat ashes in small-scale heat boilers

Master's Thesis

2015

110 pages, 23 pictures, 28 tables and 3 appendixes

Examiners: Professor, D.Sc (Tech.) Esa Vakkilainen
Research Director, D.Sc (Tech.) Juha Kaikko

Supervisor: M.Sc (Tech) Katja Baumgartner

Keywords: ash, ash formation, fly ash, bottom ash, utilization, quality, fertilizer, earth construction

The quality of the ash formed in energy production might vary a lot and there is no clear relation between the input and the output. At the same time the legislation and the economic interests push ash producers to find a suitable way to utilize the ash. Thus it's necessary to find out which factors have an influence on the ash quality.

This thesis examines ash formed in small-scale boilers (power less than 50 MW). The aim of the study was to discover how to influence the ash quality (the concentration and the solubility of harmful elements) so that it is possible to utilize the ash. Under survey there were the fuel mix, the conditions in the boiler and the post-processing of the ash. Also old ash analyses were examined and an experimental part was carried out in two energy production plants.

As a result it can be said that typically the fly ash has higher concentration and solubility of the harmful elements than bottom ash, the ash formed in bubbling fluidized bed boiler is less harmful than the ash formed in grate boilers, and when burning forest residual chips the quality of the ash is better than when burning stem chips.

ALKUSANAT

Tätä diplomityötä on tehty hitaasti, mutta varmasti syksystä 2014 syksyyn 2015. Tarkoitus oli olla nopeampi, mutta alkuperäinen aikataulu oli laitettava uusiksi kesken kirjoitusurakan tapahtuneen työllistymiseni myötä.

Ensiksi haluan kiittää energiayhtiötä diplomityömahdollisuudesta sekä erityisesti Katja Baumgartneria työn ohjaamisesta, opastamisesta ja kärsivällisyydestä etenkin työn valmistumisen venyessä. Kiitos myös teille, jotka olitte suurena apuna työn käytännön järjestelyissä tuhkakokeiden aikana sekä kaikille muille, joilta olen saanut vinkkejä ja apua diplomityönkirjoitusprosessin eri vaiheissa.

Kiitos Lappeenrannan teknilliselle yliopistolle, energiatekniikan osastolle sekä Esa Vakkilaiselle panostuksistanne valmistumiseni eteen. Olen iloinen ja ylpeä siitä, että voin tulevaisuudessa kertoa valmistuneeni juuri LUT:sta.

Iso kiitos perheelleni, ystävilleni ja Lasselle siitä, että olette jaksaneet kannustaa ja kuunnella minua. On ollut ilo ja onni jakaa kaikki enemmän tai vähemmän energiatekniset asiat kanssanne.

Vantaalla 2.12.2015

Maisa Kalliokoski

SISÄLLYSLUETTELO

Tiivistelmä	1
Abstract	2
Alkusanat	3
Sisällysluettelo	4
Symboli- ja lyhenneluettelo	7
1 Johdanto	8
2 Tuhkien hyötykäytön toimintaympäristö	11
2.1 Yleinen lainsäädäntökatsaus.....	11
2.1.1 Ympäristönsuojelulaki ja -asetus	11
2.1.2 Jätelainsäädäntö	13
2.1.3 Muu tuhkan käsittelyä koskeva lainsäädäntö	15
2.2 Hyötykäyttömahdollisuudet	16
2.2.1 Maarakennuskäyttö	16
2.2.2 Lannoitekäyttö	20
2.2.3 Muu käyttö	24
2.3 Kaatopaikkasijoitus	24
3 Tuhkan muodostuminen	28
3.1 Tuhkaa muodostavat aineet polttoaineessa	28
3.2 Palamisen vaiheet ja tuhkan muodostuminen palamisvaiheittain	32
3.3 Tuhkan muodostumismekanismit.....	33
3.3.1 Pohjatuhan muodostuminen leijupetikattilassa.....	35
3.3.2 Lentotuhan muodostuminen leijupetikattilassa.....	38
4 Tuhkan hyötykäyttökelpoisuuteen vaikuttavat tekijät	46
4.1 Polttoainekoostumus	46
4.1.1 Puun ja turpeen ominaisuudet	47

4.1.2	Puu- ja turvetuhkan ominaisuudet.....	50
4.2	Poltto-olosuhteet.....	57
4.2.1	Kattilatyypit.....	57
4.2.2	Kuorma.....	59
4.3	Tuhkan jälkikäsittely	59
4.3.1	Savukaasupuhdistimen vaikutus	59
4.3.2	Tuhkan varastointi.....	61
4.3.3	Muut menetelmät	62
5	Aiemmat tuhka-analyysit	63
5.1	Maarakennuskäyttö	64
5.2	Lannoitekäyttö.....	67
5.3	Kaatopaikkasijoitus	69
5.4	Johtopäätökset	71
6	Tuhkakokeet	74
6.1	Tutkittavat tuhkat	75
6.2	Polttoaineanalyysit	77
6.3	Tuhka-analyysit	78
6.3.1	Testimenetelmän vaikutus.....	80
6.3.2	Polttoaineen vaikutus	81
6.3.3	Lämpötilan vaikutus.....	91
6.3.4	Kattilan vaikutus	94
6.4	Johtopäätökset	96
6.4.1	Polttoaineanalyysit	96
6.4.2	Testimenetelmä	97
6.4.3	Polttoaineen vaikutus	97
6.4.4	Lämpötilan vaikutus.....	100
6.4.5	Kattilan vaikutus	101
7	Yhteenveto	102
8	Lähdeluettelo	105

Liite I Tuhkakokeiden mittausjärjestelyt	110
Liite II Tuhkakokeiden polttoaineanalyysit	121
Liite III Tuhkakokeiden tuhka-analyysit	122

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

Roomalaiset aakkoset

D halkaisija [μm]

Lyhenteet

ANC	happoneutralointikapasiteetti
DOC	liuennut orgaaninen hiili
ka	kuiva-aine
KPA	kiinteä polttoaine
KL	konvektio-luvotuhka
LOI	hehkutushäviö
LT	lentotuhka
m	metsätalouslannoite
mp	maa- ja puutarhatalouslannoite
PAH	polyaromaattiset hiilivedyt
PCB	polyklooratut bifenyylit
pit.	pitoisuus
POK	kevyt polttoöljy
POR	raskas polttoöljy
PT	pohjatuhka
t	tavanomaisen jätteen kaatopaikka
TDS	liuenneiden aineiden kokonaismäärä
TOC	orgaanisen hiilen kokonaispitoisuus
v	vaarallisen jätteen kaatopaikka

1 JOHDANTO

Kiinteää polttoainetta käytävillä energiantuotantolaitoksilla syntyy laadultaan ja määrältään vaihtelevaa tuhkaa. Vuosittain energiantuotannon yhteydessä Suomessa syntyy noin 1,6 miljoonaa tonnia tuhkaa, josta noin miljoona tonnia kivihiilen poltossa. Turpeen ja puun seospoltossa muodostuu 350 000 tonnia tuhkaa. Tämän lisäksi syntyy puhdasta turvetuhkaa noin 50 000 tonnia ja puhdasta puutuhkaa 100 000 – 150 000 tonnia (Korpijärvi, ym., 2009, s. 11 ja 16) (Emilsson, 2006, s. 18) (Ojala, 2010, s. 6). Kivihiilen poltossa syntyvästä tuhkasta hyödynnetään vuosittain noin 50-80 %, kun taas turve- ja seospolttotuhkista vain noin 30 % käytetään hyödyksi (Korpijärvi, ym., 2009, s. 22). Jätteistä annetun valtioneuvoston asetuksen (179/2012) liitteen 4 (Jäteluettelo: Yleisimmät jätteet sekä vaaralliset jätteet) mukaan tuhka määritellään jätteeksi. Jätelain (646/2011) mukaan jätteiden suhteen on noudatettava etusijajärjestystä. Tämä tarkoittaa muun muassa sitä, että syntyneen jätteen hyötykäyttömahdollisuudet on kartoitettava, ja jäte on mahdollisuuksien mukaan kierrätettävä tai hyötykäytettävä. Vasta viimeisenä vaihtoehtona, mikäli sopivaa hyötykäyttökohdetta ei löydy, jätteen voi loppusijoittaa kaatopaikalle. Tarkemmin eri lakien vaikutusta tuhkan käsittelyyn selvitetään kappaleessa 2.

Tuhkan käsittely, jolla tässä työssä tarkoitetaan sekä hyötykäyttöä että sijoitusta kaatopaikalle, voidaan toteuttaa monella tavalla. Yleisimpiä hyötykäyttömahdollisuuksia ovat maarakennuskäyttö peitetyissä ja päällystetyissä rakenteissa sekä lannoitekäyttö pelloilla tai metsissä. Lisäksi tuhka voidaan loppusijoittaa tavanomaisen tai vaarallisen jätteen kaatopaikalle. Kullekin loppusijoitustoiminnolle on päätetty omat tuhkan laatua koskevat raja-arvot, joilla säädetään sitä, kuinka paljon tuhkassa saa olla erilaisia ympäristölle haitallisia aineita.

Polttoprosessissa syntyvien tuhkien laatu vaihtelee hyvin paljon, ja toisinaan tuhkissa on liikaa ympäristölle haitallisia aineita. Tällöin tuhkalle säädetyt laatuvaatimukset eivät täyty eikä sitä voida hyödyntää, jolloin vaihtoehdoksi jää loppusijoitus kaatopaikalle.

Tuhkan sijoittaminen kaatopaikalle on kallista verrattuna sen hyötykäyttämiseen, sillä lainsäädännöllä pyritään lisäämään jätteen hyötykäyttöä muun muassa kaatopaikkaveron avulla. Kun tuhkamäärät ovat isoja, voi tuhkien loppusijoitukseen käytetty euromääräinen summa kasvaa hyvinkin suureksi.

Tämä diplomityö on tehty energiayhtiölle. Yhtiöllä on Suomessa noin 30 kiinteää polttoainetta (KPA) käyttävää polttoaineteholtaan alle 50 MW energiantuotantolaitosta, joten vuosittain syntyvä tuhkamäärä on huomattava. Yhtiö tavoitteena on saada tulevaisuudessa mahdollisimman suuri osa kiinteän polttoaineen kattiloissa syntyvästä tuhkasta hyötykäyttöön kaatopaikkasijoituksen sijaan. Taustalla on sekä ympäristölainsäädännön asettamat velvoitteet jätteen hyötykäytön edistämiseksi että jätteiden käsittelyyn liittyvien kustannusten vähentäminen.

Tuhkan laatu ja määrä yhtiön omistamilla laitoksilla vaihtelee. Työn tarkoitus on tutkia, mikä tuhkan laadunvaihtelu aiheuttaa ja kuinka laatuun voidaan vaikuttaa. Työn teoriaosuudessa selvitetään esimerkiksi polttoainekoostumuksen, kattilatekniikan ja tuhkan jälkikäsittelyn vaikutusta tuhkaan. Tuhkan laatuun vaikuttavien tekijöiden tuntemus ja hallinta edistävät oletettavasti myös kattiloiden optimaalista käyttöä, korkeampien hyötysuhteiden saavuttamista ja siten myös ilmaan johdettavien päästöjen määrää.

Aluksi tutkimuksella oli kaksi suuntautumisvaihtoehtoa: tutkimuksen rajaaminen joko tuhkan laatuun vaikuttamiseen polttoaineiden ja prosessiolosuhteiden avulla sekä tuhkakokeen järjestämiseen tai tuhkan jatkojalostusmahdollisuuksien ja potentiaalisten tuhkan käyttäjien kartoittamiseen. Työn edetessä ja teoriaosuuden perusteella työ on rajattu koskemaan tuhkan laatuun vaikuttamiseen ja tuhkakokeeseen.

Tarkoituksena ei ole keksiä uusia tuhkan hyötykäyttötapoja, vaan tutkia yleisimpiä hyötykäyttökohteita ja niihin liittyviä laatuvaatimuksia. Työn tavoitteena on selvittää merkittävimmät tuhkan laatuun vaikuttavat tekijät sekä luoda perustietoa ja ohjeistusta siitä, mitä tuhkan suhteen voidaan tulevaisuudessa tehdä.

Työ koostuu tuhkien toimintaympäristön esittelystä, teoriaosuudesta, aiemmin tehtyjen tuhka-analyysien tutkimisesta sekä tuhkakokeiden tekemisestä ja tulosten tutkimisesta. Työn kokeellinen puoli on rajattu koskemaan pieniä, alle 50 MW:n kattiloita. Työssä käsitellään sekä pohja- että lentotuhkaa. Työssä käytetään kvantitatiivisia tutkimusmenetelmiä. Keskeisimpiä lähteitä ovat yhtiön omien laitoksien tuhkasta teetetyt analyysit sekä yhtiön laitoksilla tehtävät tuhkakokeet. Työn kirjallisuusosiossa tutkitaan aiheesta aiemmin tehtyjä tutkimuksia. Tuhkaa ja sen laatua on tutkittu melko paljon ja aiheesta on tehty useita diplomitöitä sekä VTT:n julkaisuja. Lisäksi tehdään vierailuja eri laitoksille ja haastatellaan niin laitoshenkilökuntaa kuin tuhkan käsittelyn asiantuntijoita.

2 TUHKIEN HYÖTYKÄYTÖN TOIMINTAYMPÄRISTÖ

Tuhkaa ja sen tuottajaa sekä erilaisia hyötykäyttömahdollisuuksia koskevat useat eri lait. Tässä kappaleessa esitellään lyhyesti tärkeimmät lait ja niiden vaikutus tuhkan käsittelyyn.

2.1 Yleinen lainsäädäntökatsaus

Kaikkeen teolliseen ja muuhun toimintaan, josta voi aiheutua ympäristön pilaantumista tai josta syntyy jätettä, sovelletaan ympäristönsuojelulakia. Tuhkan tuottaminen ja käsittely on usein tällaista toimintaa ja siksi tässä kappaleessa käydään läpi ympäristönsuojelu- ja jätelainsäädäntö.

2.1.1 Ympäristönsuojelulaki ja -asetus

Ympäristönsuojelulain tarkoituksena on muun muassa ehkäistä ympäristön pilaantumista, päästöjä ja ympäristövahinkoja, turvata terveellinen ja monimuotoinen ympäristö, torjua ilmastonmuutosta, edistää luonnonvarojen kestäväää käyttöä ja vähentää jätteiden määrää. Ympäristönsuojelulain eri pykälistä, esimerkiksi ympäristöriskien arvioinnista, säädetään tarkemmin valtioneuvoston ympäristönsuojelusta antamassa asetuksessa. (VNa 713/2014) (L 527/2014)

Ympäristönsuojelulain 5 §:ssä on määritelty käsitteitä, joista tämän työn kannalta tärkeimpiä ovat esimerkiksi päästö, päästöraja-arvo, toiminnanharjoittaja ja kaatopaikka. *Päästöllä* tarkoitetaan ihmisen toiminnasta aiheutuvaa aineen, energian, melun, värinän, säteilyn, valon, lämmön tai hajun päästämistä, johtamista tai jättämistä yhdestä tai useammasta kohdasta suoraan tai epäsuorasti ilmaan, veteen tai maaperään. Päästön haitallisten aineiden määrää säädellään päästöraja-arvojen avulla. Ympäristönsuojelulaissa *päästöraja-arvolla* tarkoitetaan laimentamattoman päästön arvoa, jota ei yhden tai useamman ajanjakson aikana saa ylittää ja joka ilmaistaan kokonaismääränä, pitoisuutena, prosenttisuutena tai muulla vastaavalla tavalla.

Tuhkassa olevia haitallisia aineita voidaan pitää päästönä. *Toiminnanharjoittajalla* tarkoitetaan luonnollista henkilöä tai oikeushenkilöä, joka harjoittaa ympäristön pilaantumisen vaaraa aiheuttavaa toimintaa tai joka tosiasiallisesti määrää toiminnasta. Tämän työn kannalta toiminnanharjoittajana voidaan pitää tuhkan tuottajaa. Tuhka loppusijoitetaan toisinaan kaatopaikalle, joka on myös ympäristönsuojelulaissa määritelty. *Kaatopaikalla* tarkoitetaan jätteiden loppukäsittelypaikkaa, johon sijoitetaan jätettä maan päälle tai maahan, ei kuitenkaan vain kaivannaisjätteiden sijoittamiseen tarkoitettua paikkaa. (L 527/2014)

Ympäristönsuojelulain toisessa luvussa käsitellään yleisiä velvollisuuksia, periaatteita ja kieltoja, jotka koskevat toiminnanharjoittajaa. Esimerkiksi selvilläolovelvollisuuden mukaan toiminnanharjoittajan on oltava selvillä toiminnan aiheuttamista ympäristövaikutuksista ja -riskeistä sekä niiden hallinnasta ja vähentämisestä. Lisäksi toiminnanharjoittajaa koskee muun muassa velvollisuus ehkäistä ja rajoittaa ympäristön pilaantumista sekä varovaisuus- ja huolellisuusperiaate, jota on noudatettava kaikessa ympäristön pilaantumisen vaaraa aiheuttavassa toiminnassa. (L 527/2014)

Laissa (L 527/2014) määrätään myös eri viranomaisista ja näiden tehtävistä sekä erilaisista viranomaismenettelyistä. Viranomaismenettelyillä tarkoitetaan ympäristöluvan hakemista toiminnalle, toiminnan rekisteröimistä tai toiminnasta tehtävää ilmoitusta. Lain liitteessä 1 taulukoissa 1 ja 2 on esitelty toiminnat, joilla on oltava ympäristölupa. Liitteessä 2 on toiminnat, jotka eivät tarvitse lupaa, mutta jotka on rekisteröitävä.

Tuhkaa käsiteltäessä on huomioitava liitteen 1 kohdassa 13 mainittu jätteiden ammattimainen tai laitospäinen käsittely sekä jätevesien käsittely. Tämä luokitellaan myös ympäristöluvanvaraiseksi toiminnaksi, mikäli määrätyt jätekapasiteetit täyttyvät, ja jätelain mukaan tuhka luokitellaan jätteeksi. Mikäli tuhkaa käsitellään esimerkiksi biologisesti tai fysikaalisesti, esikäsitellään polttoa tai rinnakkaispolttoa varten tai vaaralliseksi jätteeksi luokiteltua tuhkaa sekoitetaan, on toiminnan ympäristöluvanvaraisuus selvítettävä. (L 527/2014)

Tuhkan kohdalla ympäristölupaa ei ympäristönsuojelulain 32 §:n mukaisesti kuitenkaan vaadita, mikäli kyseessä on haitattoman tuhkan tai kuonan hyödyntäminen ja käyttö lannoitevalmistelain (539/2006) mukaisesti. Lupaa ei myöskään tarvita, mikäli jätteen laadunhallinta ja hyödyntäminen järjestetään ja toiminnasta ilmoitetaan ympäristönsuojelun tietojärjestelmään merkitsemistä varten valtioneuvoston eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa annetun asetuksen 591/2006 mukaisesti. Edellä mainituista toiminnoista, eli haitattoman tuhkan tai kuonan hyödyntämisestä ja käytöstä lannoitevalmisteena sekä jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa annetun asetuksen mukaisesti, on tehtävä ilmoitus rekisteröintiä varten. (L 527/2014)

2.1.2 Jätelainsäädäntö

Jätteistä annetun valtioneuvoston asetuksen (VNa 179/2012) liitteen 4 (Jäteluettelo: Yleisimmät jätteet sekä vaaralliset jätteet) mukaan tuhka määritellään jätteeksi. Tuhka kuuluu jätenimikeryhmään 10 Termisissä prosesseissa syntyvät jätteet ja tämän alaryhmään 10 01 voimalaitoksissa ja muissa polttolaitoksissa syntyvät jätteet. Tässä työssä käsiteltävien tuhkan jätenimikkeet ovat 10 01 01 pohjatuhka, kuona ja kattilatuhka (lukuun ottamatta öljyn poltossa syntyvää kattilatuhkaa), 10 01 03 turpeen ja käsittelemättömän puun poltossa syntyvä lentotuhka ja 10 01 24 leijupetihiekka.

Koska tuhka määritellään jätteeksi, siihen sovelletaan samoja lakeja, yleisiä velvollisuuksia ja periaatteita kuin muillekin jätelaaduille (L 646/2011, 2015). Yksi tärkeimmistä noudatettavista velvollisuuksista on jätelain 8 §:ssä mainittu etusijajärjestys. Etusijajärjestys tarkoittaa sitä, että ensisijaisesti syntyvää jätteen määrää ja haitallisuutta on vähennettävä. Toissijaisesti jäte on uudelleen käytettävä ja tämän jälkeen kierrätettävä aineena. Etusijajärjestyksessä neljäs vaihtoehto on jätteen hyödyntäminen muuten, esimerkiksi energiana. Viimeinen vaihtoehto on jätteen loppukäsittely. (Ympäristöhallinto, 2013)

Lisäksi jätteen käsittelyssä on noudatettava seuraavia periaatteita:

- Ehkäisyn periaate, jonka mukaan jätteen tuottamista ja haitallisuutta on mahdollisuuksien mukaan vähennettävä ja ehkäistävä.
- Aiheuttamisperiaatteen mukaan kaikista jätehuoltokustannuksista vastaa jätteen tuottaja.
- Tuottajavastuun nojalla jätteen tuottajan sijaan tuotteen valmistajan tai maahantuojan on vastattava jätehuollosta joidenkin tuotteiden kohdalla.
- Varovaisuusperiaate velvoittaa ennakoimaan jätteiden ja jätehuollon riskejä.
- Läheisyysperiaatteen mukaisesti jätteet on käsiteltävä niin lähellä syntypaikkaa kuin mahdollista.
- Omavaraisuusperiaatteen mukaan Euroopan yhteisön ja kunkin jäsenmaan on oltava omavarainen jätteiden käsittelyn suhteen.

(Ympäristöhallinto, 2013)

Edellä mainitut etusijajärjestys ja periaatteet koskevat siis myös tuhkan käsittelyä. Näiden lisäksi vaarallista jätettä, jollaiseksi tuhka voidaan joissain tapauksissa luokitella, koskee sekoittamiskielto. Se tarkoittaa, ettei vaarallista jätettä saa laimentaa tai sekoittaa erilaiseen jätteeseen tai muuhun aineeseen ellei toiminnalla ole ympäristönsuojelulain mukaista ympäristölupaa. (L 646/2011, 2015)

Jätelain 6 §:ssä 1 momentin kohdissa 14-17 määritellään käsitteitä, joista tuhkan osalta tärkeimpiä ovat jätteen kierrätys, jätteen hyödyntäminen, jätteen loppukäsittely ja jätteen käsittely. ”*Jätteen kierrätyksellä* tarkoitetaan toimintaa, jossa jäte valmistetaan tuotteeksi, materiaaliksi tai aineeksi joko alkuperäiseen tai muuhun tarkoitukseen; jätteen kierrätyksenä ei pidetä jätteen hyödyntämistä energiana eikä jätteen valmistamista polttoaineeksi tai maantäyttöön käytettäväksi aineeksi. *Jätteen hyödyntämisellä* tarkoitetaan toimintaa, jonka ensisijaisena tuloksena jäte käytetään hyödyksi tuotantolaitoksessa tai muualla taloudessa siten, että sillä korvataan kyseiseen tarkoitukseen muutoin käytettäviä aineita tai esineitä, mukaan lukien jätteen valmistelu tällaista tarkoitusta varten. *Jätteen loppukäsittelyllä* tarkoitetaan jätteen sijoittamista kaatopaikalle, polttoa ilman energian talteenottoa tai muuta näihin rinnastettavaa

toimintaa, joka ei ole jätteen hyödyntämistä, vaikka toiminnan toissijaisena seurauksena on jätteen sisältämän aineen tai energian hyödyntäminen, mukaan lukien jätteen valmistelu loppukäsittelyä varten. *Jätteen käsittelyllä* ilmaistaan jätteen hyödyntämistä tai loppukäsittelyä, mukaan lukien hyödyntämisen tai loppukäsittelyn valmistelu.” (L 646/2011)

Kaatopaikalle sijoitettavasta jätteestä on maksettava jätevero. Veron suuruus on määritelty jäteverolaissa. Tämä vero on maksettava jokaisesta kaatopaikalle toimitetusta tuhakuormasta ja 1.1.2015 alkaen veron määrä on 55 euroa tonnilta jätettä. (L 1126/2010)

2.1.3 Muu tuhkan käsittelyä koskeva lainsäädäntö

Tämän työn kohteena olevien pienten polttolaitoksien kannalta tärkeä on valtioneuvoston asetus polttoaineteholtaan alle 50 megawatin energiantuotantoyksiköiden ympäristönsuojeluvaatimuksista 750/2013. Asetusta sovelletaan energiantuotantoyksiköihin, joiden polttoaineteho on a) vähintään 5, mutta alle 50 MW, tai b) vähintään 1 MW, mutta alle 5 MW, jos energiantuotantoyksikkö sijaitsee samalla laitosalueella muiden energiantuotantoyksiköiden kanssa ja niiden yhteenlaskettu polttoaineteho ylittää 5 MW tai jos energiantuotantoyksikkö on osa muutoin ympäristöluvanvaraista toimintaa. Tässä asetuksessa säädetään muun muassa toiminnan rekisteröinnistä tehtävän rekisteröinti-ilmoituksen sisällöstä, polttoainekohtaisista päästöraja-arvoista, polttoaineiden käsittelystä ja varastoinnista, jätevesien käsittelystä sekä jätehuollosta. Jätehuoltoa koskeva 14 § sisältää muutamia erityismääräyksiä tuhkiin liittyen: lento- ja pohjatuhkan kaatopaikka- ja hyötykäyttökelpoisuutta on seurattava ja tuhka varastoitava erillään siiloissa tai muissa vastaavissa suljetuissa tiloissa; tuhkan siirrot on järjestettävä siten, että laitoksen ympäristössä ei aiheudu pölyhaittaa; ja lannoitevalmisteena käytettävä tuhka on varastoitava, säilytettävä ja kuljetettava lannoitevalmistelain (539/2006) mukaisesti. (VNa 750/2013)

Kemikaalien rekisteröintiä, arviointia, lupamenettelyjä ja rajoituksia koskien on säädetty Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus 1907/2006. Tämä REACH-asetus (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) siirtää vastuun kemikaalien sisältämien riskien arvioinnista ja niiden turvallisen käytön ohjeistamisesta viranomaisilta teollisuudelle eli kemikaaleja valmistaville tai maahantuoville yrityksille. Joissain tapauksissa asetus voi koskea myös tuhkaa. Tuhka lukeutuu REACH-asetukseen kuuluviin aineisiin, mikäli se ei enää ole jätettä (ei-enää-jäte, End of Waste, EoW). Tuhkan osalta ei kuitenkaan ole annettu tarkempia säännöksiä siitä, milloin tuhka ei enää ole jätettä. Esimerkiksi lannoitekäytössä tuhka voi muuttua jätteestä tuotteeksi (lannoitteeksi), jos se on lannoitevalmisteasetuksen luettelossa, tuotantolaitos on hyväksytty ja tuote täyttää yleiset ja tyyppiedellytykset ennen markkinoille tuloaan. Käytännössä tuhkan muuttuminen jätteestä tuotteeksi on kuitenkin edelleen tulkinnanvaraista, joskin viranomaisen on annettava asiasta lausunto mahdollista ympäristölupaa haettaessa. (A 1907/2006, 2006) (Turvallisuus- ja kemikaalivirasto, 2015) (Kemikaalineuvonta, 2015)

2.2 Hyötykäyttömahdollisuudet

Tuhkia voidaan hyödyntää usein eri tavoin. Käytetyimpiä, ja myös työn teettäneiden energiayhtiön kannalta tärkeimpiä keinoja ovat maarakentaminen ja lannoitekäyttö, ja sen vuoksi tässä kappaleessa perehdytäänkin etupäässä näihin liittyvään lainsäädäntöön.

2.2.1 Maarakennuskäyttö

Tuhkan käytöllä maarakentamisessa voidaan säästää luonnonvaroja, vähentää syntyvää jätettä ja lisätä ympäristön kannalta turvallisten materiaalien käyttöä. Laajemman käytön esteenä ovat muut kilpailevat ja edulliset materiaalit, tuhkan laadun vaihtelut sekä tuhkien määrittely jätteeksi ja tähän liittyvä ympäristölupavelvollisuus. Tuhkan hyötykäyttöä onkin pyritty edistämään valtioneuvoston asetuksella eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa (VNa 591/2006). Asetuksen tarkoituksena on tehdä jätteiden hyödyntäminen maarakentamisessa helpommaksi. Jätteen

hyödyntämiseen ei tarvita ympäristönsuojelulain mukaista ympäristölupaa, mikäli jätteen laadunhallinta ja hyödyntäminen järjestetään ja toiminnasta ilmoitetaan asetuksessa määrätyllä tavalla. Asetuksessa ilmoitetaan myös soveltamisalaan kuuluvat maarakentamiskohteet sekä jätteet ja niille määritellyt haitallisten aineiden pitoisuuksien ja liukoisuuksien raja-arvot. Mikäli jokin asetuksen kriteereistä ei täyty, voidaan jätteen hyödyntämiselle hakea vielä ympäristölupaa (Tiehallinto, 2007, s. 18).

Asetuksen alaisia maarakentamiskohteita ovat muun muassa yleiset tiet, kadut, pyörätiet ja jalkakäytävät, pysäköintialueet, urheilukentät, virkistys- ja urheilualueiden reitit, ratapihat sekä teollisuus-, jätteenkäsittely- ja lentoliikenteen alueiden varastointikentät ja tiet. Sen sijaan melusteet eivät kuulu asetuksen soveltamisalaan, mutta jätteen hyödyntämiseksi niissä voidaan hakea ympäristölupaa. (VNa 591/2006, 2009)

Jätteet, joita asetus koskee ovat betonimurske (jätenimikkeet 10 13 14, 17 01 01, 17 01 07 ja 19 12 12) sekä kivihiilen, turpeen ja puuperäisen aineksen polton lentotuhkat (jätenimikkeet 10 01 02, 10 01 03 ja 10 01 17), pohjatuhkat (10 01 01 ja 10 01 15) ja leijupetihiekka (jätenimike 10 01 24). (VNa 591/2006, 2009)

Käytettäville jätteille on asetettu useita maarakentamisessa tärkeitä teknisiä vaatimuksia, joita ovat muun muassa routimattomuus, riittävät kantavuus- ja lujuusominaisuudet, alhainen korroosioriski, jäätymis-sulamiskestävyys, vedenläpäisevyys, tiivistettävyyys ja riittävän alhainen kapillaarinen vedennousu. Jo syntyneen tuhkan ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa niin negatiivisesti kuin positiivisesti. Esimerkiksi tuhkan aktiivisuus voi heikentyä kasavarastoituna, mikä voi johtaa rakenteen kantavuus- ja lujuusominaisuuksien heikkenemiseen. Toisaalta rakenteissa käytettävän tuhkan pehmenemistä voidaan ehkäistä sideainelisäyksellä, minkä seurauksena rakenteiden jäätymis-sulamiskestävyys paranee. (Korpijärvi, ym., 2009, ss. 22-24)

Erilaisille jätteille on laadittu käyttösuosituksia sen mukaan, miten hyvin ne täyttävät tekniset vaatimukset. Turve- ja metsäteollisuuden tuhkien laatu, koostumus ja

liukoisuusominaisuudet vaihtelevat huomattavan paljon käytettävän polttokattilan ja polttoainekoostumuksen mukaan. Erityisesti routiminen, alkalisuus ja sulfaattipäästöt aiheuttavat ongelmia hyötykäytön suhteen. On myös huomioitava, että puutuhkan reaktiivisuus voi vaihdella kosteuden mukaan voimakkaammin kuin esimerkiksi kivihiilituhkan. Näin ollen turve- ja puutuhkien suhteen on selvitettävä aina tapauskohtaisesti, mihin tuhkaa voidaan käyttää. (Tiehallinto, 2007, s. 47)

Energiayhtiön laitoksilla syntyvien tuhkien kaltaista turve- ja puutuhkaa suositellaan käytettäväksi lähinnä kokeilukohteissa esimerkiksi kuivissa penkereissä, jolloin tuhkan routimattomuus ei ole tärkeää. Puutuhkaa on kokeiltu myös sideainesekoitteissa. (Tiehallinto, 2007, s. 47)

Useat maarakennuskohteet, kuten tiet ja piha-alueet, koostuvat viidestä eri kerroksesta, joista kullakin on oma toiminnallinen tehtävä ja luokka. Lentotuhkia on mahdollista käyttää rakenteiden kolmessa alimmassa kerroksessa (jakava kerros, suodatinkerros ja alusrakenne eli pengertäyttö), jos vaaditut ominaisuudet täyttyvät. Melu- ja maavallit puolestaan muodostuvat kolmesta kerroksesta, joista jokaisessa voidaan käyttää tuhkaa. Muuhun maa-ainekseen sekoitettu turvetuhka soveltuu pintakerrokseen, kun taas täyte- ja pohjarakenteisiin voidaan käyttää lujittuvaa tai stabiloitua lentotuhkaa. (Korpijärvi, ym., 2009, ss. 22-24)

Maarakennuskohteet voidaan jakaa karkeasti kahteen eri luokkaan: peitetyt ja päällystetyt rakenteet. Valtioneuvoston asetuksen 591/2006 mukaan peittämisellä tarkoitetaan jätettä sisältävän rakenteen suojaamista jätteen leviämisen estämiseksi vähintään 10 cm paksuisella kerroksella luonnon kiviainesta. Päällystäminen tarkoittaa jätettä sisältävän rakenteen suojaamista sadeveden suotautumisen vähentämiseksi asfaltilla, jonka tyhjätila on enintään 5 prosenttia, tai muulla materiaalilla, jolla saavutetaan vastaava suojaustaso. (VNa 591/2006, 2009)

Teknisten vaatimusten lisäksi maarakentamisessa käytettävien tuhkien on täytettävä asetuksessa annetut haitallisten aineiden pitoisuuden ja liukoisuuden raja-arvot. Raja-

arvot on annettu erikseen peitetylle ja päällystetylle maarakenteelle ja ne on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Valtioneuvoston asetuksen 591/2006 mukaiset haitallisten aineiden pitoisuuksien ja liukoisuuksien raja-arvot peitetylle ja päällystetylle maarakenteelle. (VNa 591/2006, 2009)

Haitallinen aine	Raja-arvo [mg/kg ka]		
	Perus-tutkimukset		
	Pitoisuus	Liukoisuus (L/S=10 l/kg) Peitetty rakenne	Liukoisuus (L/S=10 l/kg) Päällystetty rakenne
PCB ¹	1,0		
PAH ²	20/40 ³		
DOC ⁴		500	500
Antimoni (Sb)		0,06	0,18
Arseeni (As)	50	0,5	1,5
Barium (Ba)	3000	20	60
Kadmium (Cd)	15	0,04	0,04
Kromi (Cr)	400	0,5	3,0
Kupari (Cu)	400	2,0	6,0
Elohopea (Hg)		0,01	0,01
Lyijy (Pb)	300	0,5	1,5
Molybdeeni (Mo)	50	0,5	6,0
Nikkeli (Ni)		0,4	1,2
Vanadiini (V)	400	2,0	3,0
Sinkki (Zn)	2000	4,0	12
Seleeni (Se)		0,1	0,5
Fluoridi (F ⁻)		10	50
Sulfaatti (SO ₄ ²⁻)		1000	10000
Kloridi (Cl ⁻)		800	2400

¹ Polyklooratut bifenyylit, kongeneerien 28, 52, 101, 118, 138, 153 ja 180 kokonaismäärä.

² Polyaromaattiset hiilivedyt, yhdisteiden (antraseeni, asenaftteeni, asenaftyleeni, bentso(a) antraseeni, bentso(a)pyreeni, bentso(b)fluoranteeni, bentso(g,h,i)peryleeni, bentso(k)fluoranteeni, dibentso(a,h)antraseeni, fenantreeni, fluoranteeni, fluoreeni, indeno(1,2,3-cd)pyreeni, naftaleeni, pyreeni, kryseeni) kokonaismäärä.

³ Peitetty rakenne/päällystetty rakenne

⁴ Liennut orgaaninen hiili

Pitoisuuksien ja liukoisuuksien määrittämiseksi tuhkasta on otettava näytteitä ja analysoitava niitä. Pitoisuudella tarkoitetaan haitallisen aineen kokonaismäärää tuhkassa ja liukoisuudella sitä, kuinka paljon tästä pitoisuudesta liukenee nesteeseen vaikutuksesta tietyssä ajassa. Luotettavien tulosten saamiseksi tuhkan ja muiden jätteiden näytteidenotossa sekä näytteille tehtävien haitallisten aineiden määrittämisessä on käytettävä ensisijaisesti standardoituja menetelmiä. Näytteet tulee ottaa standardien SFS-EN 932-1, SFS-EN 932-2 ja SFS-EN 14899 mukaisesti. Haitallisten aineiden pitoisuuksia määritettäessä on käytettävä joko standardissa SFS-EN 13656 mainittua happouuttoa ja mikroaaltohajoitusta tai standardin SFS-EN 13657 mukaista aqua regia -uuttoa. Metallien määrittämisessä on käytettävä joko ICP- MS, ICP- AES tai AAS – menetelmiä tai vastaavia tuloksia antavia menetelmiä. Mineraaliöljyt määritellään standardin SFS-EN 15308 mukaisesti. Haitallisten aineiden liukoisuuden määrittämisessä käytetään standardin CEN/TS 14405 mukaista läpivirtaustestiä, mutta laadunvalvonta voidaan tehdä myös standardin SFS EN 12457-3 mukaista hieman kevyempää, kaksivaiheista ravistelutestiä käyttämällä. (VNa 591/2006, 2009, s. liite 2)

2.2.2 Lannoitekäyttö

Tuhkaa on käytetty peltojen ja metsien maanparannusaineena ja lannoitteena jo vuosikymmeniä sen sisältämien kasveille tärkeiden ravinteiden ja hivenaineiden vuoksi. Näistä merkittävimmät ovat fosfori ja kalium. Tuhkalannoituksen avulla voidaan parantaa metsän ravinnetaloutta sekä saada aikaan pitkäaikaisia ja kannattavia muutoksia. 2000-luvulla Suomessa on käytetty metsien lannoitukseen vain alle 10 % siitä tuhkasta, joka metsälannoitukseen sopisi. Merkittävin syy tälle on liiketoiminnan kehittymättömyys ja hankala logistiikka: suurin osa tuhkista syntyy Etelä-Suomessa, mutta lannoitusta vaativat kohteet sijaitsevat lähinnä idässä ja pohjoisessa. (Motiva, 2009, s. 2) (Ojala, 2010, ss. 6-7)

Tuhka, jossa ei palamisprosessin vuoksi ole lainkaan typpeä, on parhaimmillaan runsastyyppisillä metsäalueilla, joilla kasvua rajoittavia tekijöitä ovat fosfori ja kalium.

Tyypillisesti tällaisia maita ovat muun muassa turvesuot. Tuhka sopii myös happamille alueille, sillä sen emäksisyys neutraloi maaperää. Erityisesti puutuhkassa ravinteet esiintyvät usein metsän kasvulle sopivissa suhteissa, mikä tekee tuhkasta entistä houkuttelevamman metsälannoitteen. Usein energiantuotantolaitoksilla syntyvä tuhka ei kuitenkaan ole puhdasta puutuhkaa, vaan siinä on mukana myös turvetta (Motiva, 2009, s. 4). Tasaisen ja jopa vuosikymmeniä kestävän ravinteiden vapautumisen takaamiseksi tuhka voidaan rakeistaa ennen levitystä. Rakeistamisella myös estetään raskasmetallien liiallinen vapautuminen ja liian nopea maaperän pH:n muutos. Lisäksi tuhkan kuljettaminen helpottuu rakeistamisen myötä. (Luostarinen et al. 2010, s. 31)

Peltolannoitukseen käytettävälle tuhkalle sopii parhaiten ravinneköyhä, hapan maa, jonka vedenpidätyskykyä on tarkoitus parantaa. Peltolannoitteena käytettävän tuhkan sekaan voi olla tarpeen lisätä typpeä, mutta ravinnehuuhtoumien on todettu olevan hyvin vähäisiä tuhkalla lannoitettaessa. (Tiainen, 2014, s. 40)

Tuhkan lannoitekäyttöä säädellään lannoitevalmistelaililla (539/2006), joka velvoittaa lannoitevalmisteiden tuottajia, valmistajia ja myyjiä. Lain 4 §:n mukaan *lannoitevalmisteella* tarkoitetaan lannoitteita, kalkitusaineita, maanparannusaineita, kasvualustoja, mikrobivalmisteita sekä lannoitevalmisteena sellaisenaan käytettäviä sivutuotteita. Jokainen näistä termeistä on laissa määritelty erikseen, mutta tämän työn kannalta oleellimmat ovat lannoitevalmiste, lannoite, maanparannusaine ja haitallinen aine. *Lannoitteella* tarkoitetaan aineita ja valmisteita, jotka on tarkoitettu edistämään kasvien kasvua tai parantamaan sadon laatua ja joiden vaikutus perustuu kasvinravinteisiin taikka muihin kasveille, ihmisille tai eläimille hyödyllisiin aineisiin. *Maanparannusaineet* ovat aineita, joita lisätään maahan sen fysikaalisten ominaisuuksien ylläpitämiseksi ja parantamiseksi tai lisäämään maan biologista toimintaa. *Sellaisenaan lannoitevalmisteena käytettävä sivutuote* tarkoittaa lannoitevalmisteena käytettävää teollisuus-, poltto- tai tuotantolaitosten, biokaasu- tai kompostointilaitosten taikka muiden laitosten sekä jätevedenpuhdistamojen tai muun vastaavan toiminnan yhteydessä syntyvää tuotetta. *Haitallisella aineella, tuotteella ja*

eliöllä tarkoitetaan sellaisia lannoitevalmisteissa tai niiden raaka-aineissa esiintyviä aineita, tuotteita tai eliöitä, jotka voivat aiheuttaa terveydellistä tai muuta haittaa tai vaaraa ihmisille, eläimille, kasveille, maaperälle taikka muulle ympäristölle. (L 539/2006, 2015)

Laissa määritellään lannoitevalmisteita ja toiminnan harjoittamista koskevat säännökset, kuten tyyppinimet, toiminnan ilmoitus- ja omavalvontavelvollisuus sekä orgaanisia lannoitevalmisteita valmistavaksi, teknisesti käsitteleväksi tai varastoivaksi laitokseksi hyväksyttävät laitokset. Mikäli lannoitevalmistetta aiotaan saattaa markkinoille, on sen tyyppinimen oltava joko kansallisessa lannoitevalmisteiden tyyppinimiluettelossa tai Euroopan Unionin lannoitetyyppien luettelossa. Myös tyyppinimen hakemisesta säädetään lannoitevalmistelaissa. Laissa säädetään lisäksi lannoitevalmisteille tarkat merkintä- ja pakkausvaatimukset, joihin kuuluu muun muassa tuoteseloste sekä turvallinen ja asianmukainen pakkaaminen ja kuljettaminen. (L 539/2006, 2015)

Tyyppinimistä ja erilaisista toiminnanharjoittajaa ja toimintaa koskevista vaatimuksista säädetään tarkemmin maa- ja metsätalousministeriön antamissa asetuksissa lannoitevalmisteista (24/11) sekä lannoitevalmisteita koskevan toiminnan harjoittamisesta ja sen valvonnasta (11/12). Lisäksi Euroopan parlamentti ja neuvosto ovat antaneet lannoiteasetuksen (2003/2003). Asetuksessa 11/12 ja sen liitteessä I annetaan ohjeet muun muassa lannoitevalmistelain 11 §:n mukaisen toiminnan aloittamista, muuttamista tai lopettamista koskevan ilmoituksen tekoon. Ilmoitus tehdään Elintarviketurvallisuusvirasto Eviralle viimeistään kuukautta ennen toiminnan aloittamista tai muuttamista sekä viimeistään kuukauden kuluttua toiminnan lopettamisesta. Lisäksi asetuksen liitteissä kerrotaan omavalvontasuunnitelman vaatimuksista, maahantuontipaikoista ja maahantuotavien lannoitteiden ennakoilmoituksesta. (MMM 11/12, 2012) (MMM 24/11, 2011)

Asetuksen 24/11 liitteessä I on luettelo kansallisista lannoitevalmisteiden tyypeistä (1-5) ja tyyppinimiryhmistä sekä niitä koskevista vaatimuksista. Tuhka kuuluu ryhmään 1 lannoitteet, sen alaryhmään A epäorgaaniset lannoitteet ja sen alaryhmään 7

tuhkalannoitteet. Tuhkalannoitteet määritellään epäorgaanisiksi, joten toisin kuin orgaanisten lannoitteiden valmistajien, tuhkalannteiden valmistajien ei tarvitse olla Elintarvikeviraston hyväksymiä laitoksia. Tuhkalannoitteiden määritelmässä ilmoitetaan metsässä käytettävän tuhkalannteiden minimiravinnepitoisuudet: kalium (K) + fosfori (P) 2,0 % ja kalsium (Ca) 6,0 %. Määritelmässä mainitaan myös, että rakeistettuun tuhkalannteeseen on sallittua lisätä epäorgaanisia lannoitevalmisteita käyttökelpoisuuden lisäämiseksi tai vähimmäisvaatimusten täyttämiseksi. Lisäksi asetuksen liitteessä 2 on määritelty sivu- ja hivenravinteiden vähimmäispitoisuudet lannoitevalmisteissa sekä lannoitteisiin lisättäväksi sallitut kelaatit ja muut orgaaniset aineet. Liitteessä 4 sen sijaan on lannoitevalmisteiden sallitut haitalliset aineet, eliöt ja epäpuhtaudet. Haitallisille aineille asetetut raja-arvot on esitelty taulukossa 2.

Taulukko 2. Maa- ja metsätalousministeriön asetuksen 24/11 mukaiset haitallisten aineiden pitoisuuksien raja-arvot maa- ja puutarhataloudessa sekä metsätaloudessa käytettävälle lannoitteelle. (MMM 24/11, 2011)

Haitallinen aine	Enimmäispitoisuus maa- ja puutarhataloudessa [mg/kg ka]	Enimmäispitoisuus metsätaloudessa [mg/kg ka]
Arseeni (As)	25	40
Elohopea (Hg) ¹	1,0	1,0
Kadmium (Cd)	1,5 ²	25
Kromi (Cr)	300 ³	300
Kupari (Cu)	600 ⁴	700
Lyijy (Pb)	100	150
Nikkeli (Ni)	100	150
Sinkki (Zn)	1500 ⁴	4500 ⁴

¹ Elohopean määräys EPA 743-menetelmällä

² 2,5 mg Cd/kg ka maa- ja puutarhataloudessa sekä viherrakentamisessa ja maisemoinnissa käytettävässä tuhkalannteissa tai niiden raaka-aineena käytettävässä tuhassa

³ Sellaisenaan kalkitusaineena käytettävälle sivutuotteelle teräskuona (tyyppinimi 2A2/3) määritetään kromi liukoisena kuuden arvoisena kromina (Cr 6+). Raja-arvo liukoiselle kuuden arvoiselle kromille on 2,0 mg/kg kuiva-ainetta.

⁴ Enimmäispitoisuuden ylitys lannoitevalmisteissa voidaan sallia, kun maaperäanalyysin perusteella on todettu puutetta kuparista tai sinkistä. Metsätaloudessa enimmäispitoisuuden ylitys lannoitevalmisteena käytettävässä sivutuotteessa on sallittu ainoastaan sinkkiä suometsissä käytettäessä, silloin kun sinkin

puute on kasvustosta todettu joko maaperä-, lehti- tai neulasanalyysillä. Tällöin maksimimäärä sinkkiä lannoitevalmisteena käytettävässä sivutuotteessa saa olla enintään 6000 mg Zn/kg ka.

2.2.3 Muu käyttö

Erityisesti kivihiilen poltossa syntyvää tuhkaa voidaan sen tasalaatuisuuden vuoksi käyttää betoni- ja sementtiteollisuudessa sekä asfaltin täyteaineena. Turve- ja puutuhkassa esiintyvien kloridien ja rikkiyhdisteiden sekä suurien laatuvaihtelujen vuoksi sen käyttö betonin valmistuksessa on vaikeampaa. Tuhkan hyödyntämistä on kokeiltu myös muun muassa tiilien, lekasoran, siporex-harkkojen ja jalkakäytäväkivien valmistuksessa (Nieminen, 2014). Tuhkille on olemassa useita hyötykäyttövaihtoehtoja, mutta vain noin puolet tuhkista hyödynnetään. Erittäin vaikeaa on löytää sopivia hyötykäyttökohteita seospoltossa syntyville tuhkille. (Korpijärvi, ym., 2009, ss. 11, 22)

2.3 Kaatopaikkasijoitus

Mikäli tuhkaa ei voida hyödyntää, se on loppusijoitettava kaatopaikalle. Kaatopaikoista säädetään valtioneuvoston kaatopaikoista annetussa asetuksessa (331/2013), jonka 3 §:ssä on muutamia tämän työn kannalta tärkeitä määritelmiä. *Kaatopaikka* on jätteen loppukäsittelypaikka, jonne sijoitetaan jätettä maan päälle tai maahan. *Pysyvä jäte* on jätettä, joka ei liukene, pala tai reagoi muutoin fysikaalisesti, kemiallisesti tai biologisesti aiheuttaen vaaraa terveydelle tai ympäristölle, ja jossa ei pitkänkään ajan kuluessa tapahdu muita fysikaalisia, kemiallisia tai biologisia muutoksia. Lisäksi pysyvän jätteen sisältämien haitallisten aineiden kokonaishuuhtoutuminen ja –pitoisuus sekä jätteestä muodostuvan kaatopaikkaveden myrkyllisyys ympäristölle on merkityksetön eikä pysyvästä jätteestä aiheudu vaaraa pinta- tai pohjaveden laadulle. *Tavanomainen jäte* on jätettä, joka ei ole vaarallista. Tämän lisäksi on olemassa *vaarallista jätettä*, joka on jätelaissa 646/2011 määritelty jätteeksi, jolla on palo- tai räjähdysvaarallinen, tartuntavaarallinen, muu terveydelle vaarallinen, ympäristölle vaarallinen tai muu vastaava ominaisuus (vaaraominaisuus). (VNa 331/2013, 2015) (L 646/2011, 2015)

Jätteet ovat tyypiltään erilaisia, ja tämän vuoksi myös kaatopaikat jaotellaan vaarallisen jätteen, tavallisen jätteen tai pysyvän jätteen kaatopaikoiksi. Kullekin kaatopaikalle soveltuvalle jätetyypille on määritelty haitallisten aineiden raja-arvot asetuksen 331/2013 liitteessä 3, ja ne on esitelty taulukossa 3. (VNa 331/2013, 2015)

Kaatopaikka-asetuksen (331/2013) neljännessä luvussa säädetään tuhkan tuottajalle hyvin merkityksellisestä kaatopaikkakelpoisuuden arviointimenettelystä. Näistä tärkeimpänä voidaan pitää 16 §:ssä mainittua jätteen laadun arviointiin käytettävää kolmitasoista menettelyä, joka sisältää jätteen perusmäärittelyn, vastaavuustestauksen sekä kaatopaikalla tehtävän tarkastuksen. Perusmäärittely on tehtävä jäte-erittäin (pois lukien säännöllisesti syntyvä jäte) ja siinä tarvitaan tiedot muun muassa jätteen koostumuksesta ja tarvittaessa liukoisuusominaisuuksista sekä jätteen kierrätys- ja muista hyödyntämismahdollisuuksista. Perusmäärittelyssä liukoiset pitoisuudet mitataan sekä kolonnikokeen eli läpivirtaustestin että ravistelutestin avulla. Vastaavuustestauksessa liukoiset pitoisuudet määritetään vain ravistelutestin avulla. Vastaavuustestausta saa käyttää, mikäli perusmäärittely on jo tehty ja siinä on todettu läpivirtaustestin ja ravistelutestin tulosten vastaavan toisiaan. Vastaavuustestaus tehdään säännöllisesti syntyvästä jätteestä vähintään kerran vuodessa ja siihen kuuluu perusmäärittelyssä määriteltyjen avainmuuttujien testaus, jolloin voidaan todeta jätteen täyttävän näille muuttujille asetetut raja-arvot, vähintään yksi ravistelutesti sekä mahdollisesti muita testejä. Kolmas taso jätteen arvioinnissa on kaatopaikalla kullekin jäte-erälle tehtävä tarkastus, joka toteutetaan pikamäärittelymenetelmin tai vähintään aistinvaraisesti jäte-erän väriä, hajua ja olomuotoa arvioimalla. (VNa 331/2013, 2015)

Valtioneuvoston asetuksessa säädetään myös muun muassa ilman testausta kaatopaikoille hyväksyttävistä jätteistä ja jätteen toimittamisesta kaatopaikalle. Lisäksi annetaan ohjeet kaatopaikan seurantaan, tarkkailuun ja ympäristöluvanvaraisuuteen. Liitteissä kerrotaan jätteiden kelpoisuusvaatimusten lisäksi kaatopaikan pohja- ja pintarakenteiden vaatimuksista, esitellään tarkemmin jätteen näytteenotto- ja

testausmenetelmät sekä luetellaan elohopeaa koskevat erityiset vaatimukset. (VNa 331/2013, 2015)

Tuhkaa voidaan käyttää kaatopaikalla myös eristemateriaalina. Kaatopaikka rakentuu useasta eri kerroksesta, joista kullakin on oma tarkoitus, ja näin ollen myös käytettäville materiaaleille on asetettu tiettyjä vaatimuksia. Kaikkien materiaalien on täytettävä vähintään kyseiselle kaatopaikalle asetetut jätteen kelpoisuusvaatimukset. Lisäksi kaatopaikan pinta- ja pohjamateriaaleille on asetettu vaatimukseksi täyttää pysyvän jätteen EU-kriteerit. Pintakerroksissa olosuhteet vastaavat pysyvän jätteen kaatopaikan olosuhteita muun muassa sadeveden rajoittamattomana pääsynä rakenteisiin, kun taas pohjakerroksen fysikaalinen ja kemiallinen pysyvyys on tärkeää, sillä sitä ei voida myöhemmin enää vaihtaa. (Wahlström, ym., 2004, s. 42)

Taulukko 3. Valtioneuvoston asetuksen 331/2013 mukaiset haitallisten aineiden liukoisuuksien raja-arvot tavanomaisen ja vaarallisen jätteen kaatopaikalle sijoitettavalle jätteelle. (VNa 331/2013, 2015)

Liukoiset pitoisuudet	Raja-arvot [mg/kg ka]	
	Tavanomainen jätteen kaatopaikka	Vaarallisen jätteen kaatopaikka
Arseeni (As)	2	25
Barium (Ba)	100	300
Kadmium (Cd)	1	5
Kromi (Cr)	10	70
Kupari (Cu)	50	100
Elohopea (Hg)	0,2	2
Molybdeeni (Mo)	10	30
Nikkeli (Ni)	10	40
Lyijy (Pb)	10	50
Antimoni (Sb)	0,7	5
Seleeni (Se)	0,5	7
Vanadiini (V)	-	-
Sinkki (Zn)	50	200
Kloridi (Cl ⁻)	15000	25000
Fluoridi (F ⁻)	150	500
Sulfaatti (SO ₄ ²⁻)	20000	50000
TDS ¹	60000	100000
DOC	800 ²	1000 ³
Kokonaispitoisuudet		
TOC (% ka)	5	6
pH	>6	
Hehkutushäviö (% ka)		10
ANC	tutkittava ja arvioitava	tutkittava ja arvioitava

¹ Liuenneiden aineiden kokonaismäärän raja-arvoa voidaan soveltaa sulfaatin ja kloridin raja-arvojen sijasta

² Jos liuenneen orgaanisen hiilen raja-arvo ylittyy jätteen omassa pH:ssa, voidaan jäte vaihtoehtoisesti testata uutussuhteessa L/S = 10 l/kg pH:ssa 7,5-8; jätteen katsotaan täyttävän liuenneen orgaanisen hiilen kelpoisuusvaatimuksen, jos pitoisuus on enintään 800 mg/kg.

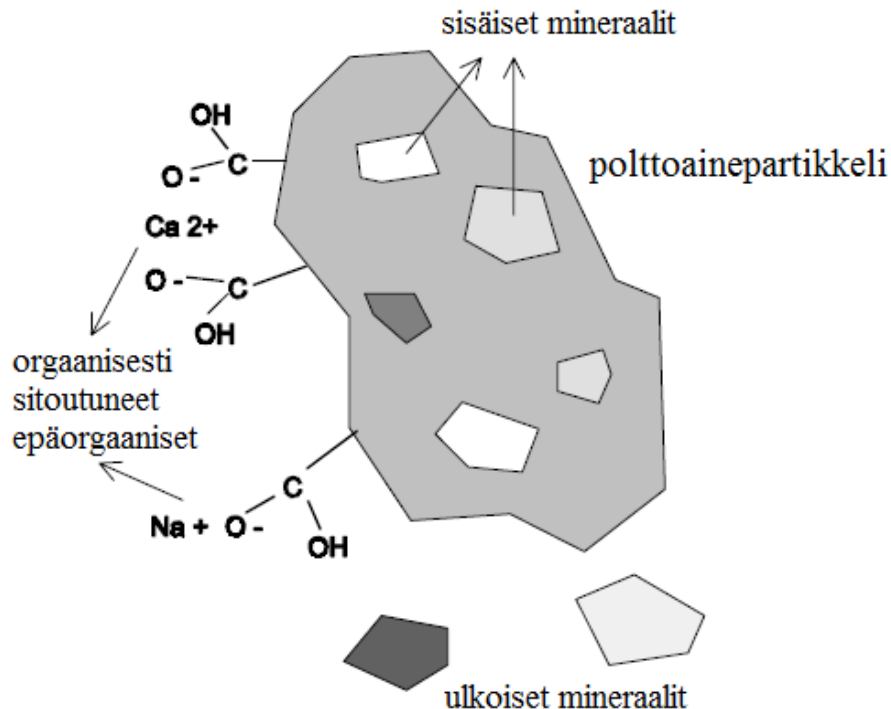
³ Jos liuenneen orgaanisen hiilen raja-arvo ylittyy jätteen omassa pH:ssa, voidaan jäte vaihtoehtoisesti testata uutussuhteessa L/S = 10 l/kg pH:ssa 7,5-8; jätteen katsotaan täyttävän liuenneen orgaanisen hiilen kelpoisuusvaatimuksen, jos pitoisuus on enintään 1000 mg/kg.

3 TUHKAN MUODOSTUMINEN

Tässä kappaleessa käydään läpi tuhkaa muodostavat aineet sekä tuhkan muodostuminen.

3.1 Tuhkaa muodostavat aineet polttoaineessa

Tuhka muodostuu polttoaineesta olevasta epäorgaanisesta, mineraalipitoisesta aineksesta. Mineraalien suhde ja kokoonpano vaihtelevat polttoaineesta riippuen ja vaikuttavat suuresti syntyvän tuhkan laatuun. (Cieplik et al. 2011, s. 198) Mineraalit voivat esiintyä polttoaineessa ioneina, suoloina, orgaanisesti hiilivetyihin sitoutuneina epäorgaanisina aineina, sisäisinä (included) tai ulkoisina (excluded) aineina, kuten kuvasta 1 nähdään. Mineraalien esiintymismuoto vaikuttaa tuhkan muodonmuutoksiin polttoprosessin aikana. (Lind, 1999, s. 19)



Kuva 1. Polttoainepartikkeli ja sen sisältämät, tuhkaa muodostavat aineet. (Lind, 1999, s. 19)

Polttoaineet voidaan luokitella eritasoisiin polttoaineisiin hiilipitoisuutensa perusteella (Kentucky Geological Survey, 2012). Polttoaineen taso on lähes suoraan verrannollinen polttoaineen ikään siten, että esimerkiksi nopeasti kasvavat polttoaineet ovat matalimman tason polttoaineita ja miljoonia vuosia vanhat hiilet ovat korkeimman tason polttoaineita. Nuoremmista, matalamman tason polttoaineista, kuten puubiomassassa ja nuoremmista hiilissä, on vähemmän hiiltä ja mineraaleja ja enemmän haihtuvia aineita kuin vanhemmissa polttoaineissa, joita ovat esimerkiksi vanhat, korkeammalle tasolle luokitellut hiililaadut. Näin ollen puussa on vähemmän tuhkaa muodostavia aineita kuin vaikkapa kivihielessä. (Cieplik et al. 2011, s. 199)

Nuorissa polttoaineissa olevat alkalit esiintyvät vapaina ioneina, suoloina ja orgaanisesti sitoutuneina epäorgaanisina aineina, jotka haihtuvat helposti jo alhaisissa lämpötiloissa. Ne voivat myös reagoida kemiallisesti ja tiivistyä myöhemmin joko toistensa päälle tai kattilan seinille hyvin pieninä tuhkahiukkasina. Muut epäorgaaniset aineet, kuten kalsium ja magnesium haihtuvat, pilkkoutuvat ja yhdistyvät vain osittain. Sisäiset ja ulkoiset mineraalit eivät sen sijaan haihdu helposti (Lind, 1999, s. 25) Polton aikana mineraaleja voi esimerkiksi hapettua tai hajota, minkä vuoksi polton jälkeen jäljellä olevan tuhkan määrä ei välttämättä ole juuri sama kuin polttoaineessa ennen polttoa (Raiko et al. 1995, s. 92). (Cieplik et al. 2011, s. 199)

Kiinteissä biopolttoaineissa ja niiden tuhkassa olevat aineet voidaan jaotella pääalkuaineisiin (major elements) ja sivualkuaineisiin eli hivenaineisiin (minor elements). Pääalkuaineisiin kuuluvat alumiini Al, kalsium Ca, rauta Fe, magnesium Mg, fosfori P, kalium K, pii Si, natrium Na ja titaani Ti. Yleensä näitä aineita on tuhkassa paljon, eivätkä ne juuri aiheuta haittaa ympäristölle. Sen sijaan ne vaikuttavat tuhkan sulamis- ja likaamiskäyttäytymiseen, samoin kuin kloori Cl. Kun tiedetään pääalkuaineiden määrät, voidaan arvioida esimerkiksi tuhkan käyttäytymistä ja tuhkalle sopivia käyttökohteita. (Bioenergia) (Cieplik et al. 2011, s. 199) (Alakangas & Impola, 2014, s. 7)

Hivenaineisiin kuuluvat arseeni As, barium Ba, kadmium Cd, koboltti Co, kromi Cr, kupari Cu, elohopea Hg, mangaani Mn, molybdeeni Mo, nikkeli Ni, lyijy Pb, antimoni Sb, vanadiini V ja sinkki Zn. Jotkin hivenaineet voivat pieninä pitoisuuksina toimia ravinteina esimerkiksi kasveille, mutta koska ne ovat raskasmetalleja, ne voivat olla ympäristölle myös hyvin haitallisia. Hivenaineiden määrät ovat usein hyvin vähäisiä, minkä vuoksi niiden mittaamisessa on oltava erittäin tarkkana ja varottava esimerkiksi polttoaine- tai tuhkanäytteen kontaminoitumista. (Alakangas & Impola, 2014, s. 7)

Alkuaineiden määrittämisestä on annettu omat standardit. Standardissa SFS-EN ISO 16967 kerrotaan, kuinka pääalkuaineet voidaan määrittellä biopolttoaine- tai biopolttoaineen tuhkanäytteestä ja mitkä ovat siihen soveltuvia välineitä. Hivenaineiden kokonaispitoisuudet tutkitaan standardin SFS-EN 15297 mukaisesti. (Bioenarea) (SFS-EN ISO 16967, 2015) (SFS-EN 15297, 2011)

Tärkeimmät tuhkaa muodostavat alkuaineet puu- ja turvepohjaisissa polttoaineissa sekä näiden alkuaineiden ominaisuuksia on esitetty taulukossa 4. Eri lähteissä alkuaineiden luokittelu on hieman erilaista ja osin jopa täysin ristikkäistä. Esimerkiksi rauta on luokiteltu pääalkuaineeksi puupolttoaineiden laatuohjeessa (Alakangas & Impola, 2014, s. 7), mutta toisen lähteen taulukossa (Alakangas, 2000, s. 37) hivenaineeksi. Taulukossa on käytetty lähteissä useimmin esiintyviä tietoja.

Taulukko 4. Eräitä tuhkaa muodostavia alkuaineita ja niiden ominaisuuksia. (Laine-Ylijoki et al. 2002, s. 14) (Korpijärvi, ym., 2009, ss. 17-18) (Alakangas, 2000, s. 37 ja 39) (Metsäkeskus, 2014) (Ranta & Wahlström, 2002, ss. 9-10) (Alakangas & Impola, 2014) (SFS-EN 15297, 2011) (SFS-EN ISO 16967, 2015) (Dayah, 1997)

Alkuaine		Määrä polttoaineessa	Merkitys tuhkassa	Kemiallinen ryhmä	Olomuoto 800-850 °C (ei Cl)
Alumiini	Al	pääalkuaine		metalli	
Arseeni	As	hivenaine	raskasmetalli	puolimetalli	Höyrystyy/tiivistyy
Boori	B	hivenaine	ravinne	puolimetalli	
Barium	Ba	hivenaine	raskasmetalli	maa-alkalimetalli	
Kalsium	Ca	pääalkuaine	ravinne	maa-alkalimetalli	
Kadmium	Cd	hivenaine	raskasmetalli	siirtymäalkuaine	Höyrystyy/tiivistyy
Koboltti	Co	hivenaine	raskasmetalli	siirtymäalkuaine	
Kromi	Cr	hivenaine	raskasmetalli	siirtymäalkuaine	Kiinteä
Kupari	Cu	hivenaine	raskasmetalli	siirtymäalkuaine	Kiinteä
Rauta	Fe	pääalkuaine		siirtymäalkuaine	
Elohopea	Hg	hivenaine	raskasmetalli	siirtymäalkuaine	Höyrystyy
Kalium	K	pääalkuaine	ravinne	alkalimetalli	
Magnesium	Mg	pääalkuaine	ravinne	maa-alkalimetalli	
Mangaani	Mn	hivenaine	raskasmetalli	siirtymäalkuaine	
Molybdeeni	Mo	hivenaine	raskasmetalli	siirtymäalkuaine	
Natrium	Na	pääalkuaine		alkalimetalli	
Nikkeli	Ni	hivenaine	raskasmetalli	siirtymäalkuaine	Kiinteä
Fosfori	P	pääalkuaine	ravinne	epämetalli	
Lyijy	Pb	hivenaine	raskasmetalli	siirtymäalkuaine	Höyrystyy/tiivistyy
Rikki	S	pääalkuaine*		epämetalli	
Antimoni	Sb	hivenaine	raskasmetalli	puolimetalli	Höyrystyy/tiivistyy
Seleen	Se	hivenaine*	raskasmetalli	epämetalli	Höyrystyy/tiivistyy
Pii	Si	pääalkuaine		puolimetalli	
Titaani	Ti	pääalkuaine		siirtymäalkuaine	
Tallium	Tl	hivenaine*	raskasmetalli	metalli	Höyrystyy/tiivistyy
Vanadiini	V	hivenaine	raskasmetalli	siirtymäalkuaine	
Sinkki	Zn	hivenaine	raskasmetalli	siirtymäalkuaine	Höyrystyy/tiivistyy

3.2 Palamisen vaiheet ja tuhkan muodostuminen palamisvaiheittain

Kiinteän polttoaineen palaminen voidaan jakaa muutamaankin selkeään eri vaiheeseen. Nämä vaiheet ovat kuivuminen, haihtuvien kaasuuntuminen ja palaminen sekä jäännöshiilen palaminen (tai kaasutusprosessissa kaasutus). Kuivumisen aikana polttoaineessa oleva kosteus haihtuu, minkä jälkeen polttoaine syttyy. Lämpötilan noustessa alkaa pyrolyysi, mikä tarkoittaa haihtuvien aineiden vapautumista. Tämän jälkeen vapautuneet haihtuvat aineet palavat ja jäljelle jää jäännöshiili. Kun jäännöshiili on palanut, polttoaineesta on jäljellä vain tuhka. Useimmiten vaiheet tapahtuvat edellä mainitussa järjestyksessä, mutta toisinaan ne voivat olla myös yhtäaikaista. Näin käy esimerkiksi silloin, kun ison polttoainepartikkelin pinta on kuivunut ja syttynyt palamaan, mutta sisäosassa kuivuminen on vielä käynnissä. (Lind, 1999, s. 28) (Raiko et al. 1995, s. 139) (Vakkilainen, 2013, s. 19)

Tuhkaa muodostavia ainesosia vapautuu pieniä määriä polttoaineen kuivumisen aikana, samoin haihtuvien kaasuuntumisen aikana. Erityisesti hiilen pölypoltossa ja mustalipeän poltossa tuhkaa vapautuu pyrolyysin aikana. Pyrolyysin aikana tapahtuvan vapautumisen seurauksena syntyy alle yhden mikrometrin kokoisia tuhkahiukkasia. Tällä tavalla vapautuu erityisesti alkali- ja maa-alkaliyhdisteitä sekä klooria ja rikkiä. (Raiko et al. 1995, s. 214) Suurin osa tuhkasta vapautuu polttoaineesta kuitenkin jäännöshiilen palamisen aikana. Tällöin helposti haihtuvat metallit muodostavat kaasumaisia komponentteja, kuten klorideja ja hydroksideja. Näiden muodostuminen riippuu paljon lämpötilasta ja hapen saatavuudesta. (Lind, 1999, s. 28) (Hupa, 2011, s. 7) (Raiko et al. 1995, s. 139)

Palamisen jälkeen osa tuhkasta kulkeutuu savukaasujen mukana kohti savupiippua. Matkalla tuhka voi aiheuttaa monenlaisia ongelmia, kuten kuonaantumista, likaantumista, korroosiota ja eroosiota. Lisäksi tuhkassa olevat maa-alkalimetallit voivat vaikuttaa negatiivisesti esimerkiksi SCR (Selective Catalytic Reduction) -puhdistusmenetelmän toimintaan (Grammelis et al. 2011, s. 130) sekä aiheuttaa ympäristölle tai ihmisille vahingollisia päästöjä. (Cieplik et al. 2011, s. 198)

Myös tuhkan sulamiskäyttäytyminen voi aiheuttaa ongelmia, sillä se vaikuttaa voimakkaasti kattilan likaantumiseen ja lämmönsiirron toimintaan. Pahimmillaan tuhkan sulaminen voi johtaa tuhkan kasaantumiseen ja esimerkiksi leijupetikattiloissa tämä huonontaa leijutusominaisuuksia ja johtaa kattilan alasajoon. (Grammelis et al. 2011, s. 130)

3.3 Tuhkan muodostumismekanismit

Polttoprosessin aikana tuhka ja tuhkaa muodostavat aineen käyvät läpi erilaisia fysikaalisia prosesseja. Näitä ovat esimerkiksi höyrystyminen (vaporization), haihtuminen (volatilization), pilkkoutuminen (fragmentation), hajaantuminen (diffusion), hiertyminen (attrition), tiivistyminen (condensation), yhdistyminen/sulautuminen (coalescence), kasaantuminen (agglomeration), törmääminen (collision), toisiinsa liittyminen (attachment), nukleaatio (nucleation), hyytyminen (coagulation) ja rikastuminen (enrichment). Näitä esitellään kuvassa 2. Tuhkasta vapautuvat mineraalit voivat reagoida kemiallisesti muiden haihtuvien, nestemäisten tai kiinteiden aineiden kanssa. Nämä fysikaaliset ja kemialliset muunnokset riippuvat muun muassa polttoaineen mineraalikoostumuksesta, tuhkan määrästä, hiilen määrästä, höyrystyvien osuudesta, mineralogiasta, hiilloksen reaktiivisuudesta ja muodosta, tiheydestä ja partikkelien koosta. Myös poltto-olosuhteet, kuten polttosysteemi ja ilmajaot, lämpötila, paine, lämmitysnopeus ja viipymäaika vaikuttavat muunnoksiin. (Cieplik et al. 2011, s. 198)

Tuhkan muodostumista on tutkittu paljon etenkin hiilen pölypolton yhteydessä. Saatuja tuloksia voidaan suurimmaksi osaksi soveltaa myös leijupetiprosesseihin. (Lind, 1999, s. 24) Leijupetiprosessissa lämpötilat (noin 900 °C) ovat huomattavasti alhaisemmat kuin hiilen pölypoltossa (1200 °C). Tämän vuoksi esimerkiksi vaikeasti höyrystyvien oksidien kaasuuntuminen ja homogeeninen nukleaatio ovat vähäisempiä, jolloin haitallisten aineiden pitoisuudet lentotuhkassa laskevat. (Raiko et al. 1995, s. 202)

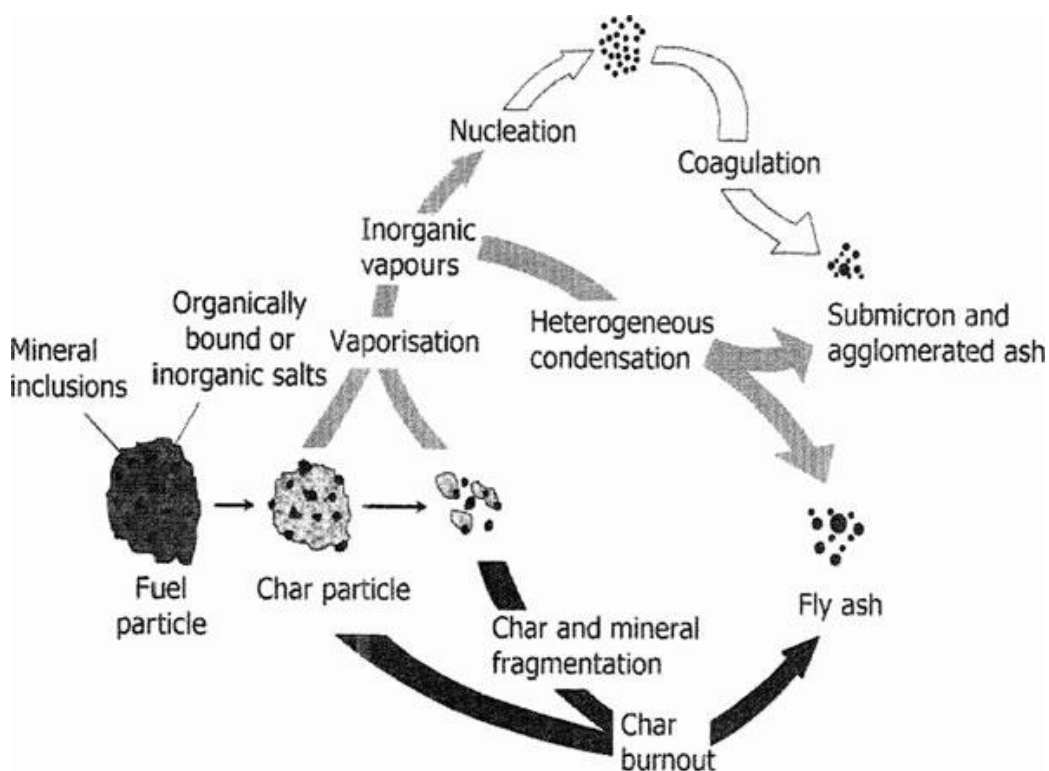
Tuhka voidaan jakaa pohja- ja lentotuhkaan. Lentotuhka erotellaan ja kerätään savukaasujen joukosta, kun taas pohjatuhka on kattilan pohjalle päätyntä ja sieltä kerättyä tuhkaa. Tuhkien koostumus ja suhteellinen osuus vaihtelee polttoaineesta ja kattilasta riippuen. Eräässä tutkimuksessa todettiin, että leijupetikattilassa 25 % polttoaineen sisältämistä tuhkaa muodostavista aineista poistui pohjatuhkana (Lind, 1999, s. 66). Tarkemmin eri kattiloissa syntyvät tuhkat on eritelty kappaleessa 4.2.1 taulukossa 14.

Leijupetikattiloissa pohjatuhkat muodostuvat lähinnä hiekasta tai muusta hiekkamaisesta, inertistä aineksesta, joka poistetaan pohjassa olevien arinan aukkojen kautta. Osa seulotusta pohjatuhkasta voidaan palauttaa takaisin kattilaan hiekan kulutuksen vähentämiseksi. Leijupedin pohjatuhkassa on vähän haihtuvia aineita ja sen lämpöarvo on alhainen samoin kuin hehikutushäviö (LOI, loss-on-ignition). Myös ravinteita ja helposti liukenevia aineita on vähän. Tämän vuoksi leijupetikattiloiden pohjatuhkia voi usein käyttää sellaisenaan esimerkiksi maarakennuksessa. (Pels & Sarabèr, 2011, ss. 220-221) (Huhtinen et al. 2000, s. 158) Arinakattiloissa muodostuva pohjatuhka sisältää usein paljon enemmän palamattomia aineita kuin leijupetipolton pohjatuhka eikä siinä ole lainkaan hiekkaa. Tuhka poistuu joko arinarautojen välistä tai tuhka-arinan päästä suoraan tuhkan sammutuskaukaloon. (Raiko et al. 1995, s. 403)

Lentotuhka on hienoa jauhetta, jonka tiheys on alhainen. Lentotuhka koostuu biomassassa olleista tuhkapartikkeleista, ja kiertopetikattiloissa sekaan on päätyntä myös leijutusmateriaalia eli hiekkaa. Lentotuhkien koostumus vaihtelee paljon, minkä vuoksi myös niiden hehikutushäviö, hiilipitoisuus ja lämpöarvo vaihtelevat. Lentotuhkiin kertyy aineita, jotka ovat haihtuneet polton aikana ja tiivistyneet kaasun jäähtyessä. Yleensä lentotuhkissa on paljon helposti liukenevia aineita. (Pels & Sarabèr, 2011, s. 221)

Lentotuhkan partikkelikokojakauma on usein jakaantunut kahteen kokoluokkaan eli se on kaksihuippuinen (bimodal). Pienempien partikkelien halkaisija on $D=0,2-0,5 \mu\text{m}$ tai

ainakin $D < 1 \mu\text{m}$ ja suuremmat ovat kooltaan useita mikrometrejä. Tämä kaksihuippuinen tuhkejako johtuu lentotuhkan eri muodostumismekanismeista. (Hupa, 2011, s. 7) Myös lentotuhkaa voidaan palauttaa takaisin kattilaan palamattomien osuuden pienentämiseksi, sillä erityisesti ajettaessa suurilla kuormilla arinakattiloilla palamattomien määrä lentotuhkassa kasvaa. (Huhtinen et al. 2000, s. 153)



Kuva 2. Hiilen tai biomassan poltossa tuhkalle tapahtuvat fysikaaliset muodonmuutokset. (Cieplik et al. 2011, s. 198)

3.3.1 Pohjatuhkan muodostuminen leijupetikattilassa

Leijupetikattiloissa pohjatuhkan muodostumiseen liittyy vahvasti petimateriaali. Pedin käyttäytyminen riippuu petimateriaalista, ja petimateriaali riippuu polttoaineesta. Hiilen poltossa tuhkaa syntyy niin paljon, että se voi korvata poistettavan petimateriaalin. Tällöin kattilaan ei juuri tarvitse lisätä uutta petimateriaalia, mutta sen sijaan rikkiä sitovia sorbentteja on lisättävä. Biomassan poltossa tilanne on päin vastainen.

Leijutukseen käytettävää petimateriaalia on riittävän petivilavuuden aikaansaamiseksi lisättävä runsaasti, mutta vähäisen rikkipitoisuuden vuoksi sorbenttia ei juuri tarvitse lisätä. Turpeen polton yhteydessä sorbentin lisääminen voi olla tarpeen. (Lind, 1999, s. 36)

Petihiekka reagoi polttoaine- ja tuhkapartikkelien kanssa kemiallisesti sekä fysikaalisten törmäysten kautta. Biomassan poltossa pohjatuhkalle onkin kaksi pääasiallista tapaa muodostua: ei-haihtuvien tuhkapartikkelien tarttuminen petihiekan pinnalle tai haihtuvien aineiden hajaantuminen ja reagoiminen hiekkapartikkelien seassa. (Lind, 1999, s. 37)

Tuhkan muodostuminen ei-haihtuvien aineiden avulla

Hiilen poltossa pohjatuhka muodostuu pääosin polttoaineen suurista kasaantuneista mineraalipartikkeleista sekä pilkkoutumattomasta sorbentista. Biomassan poltossa sen sijaan polttoaineen tuhkaa muodostavat, haihtumattomat partikkelit ja polttoaineesta syntyvät hiilipartikkelit törmäävät petihiekan kanssa, jolloin pohjatuhkan sekaan päätyy myös paljon hiekkaa. Törmäystä voi seurata pilkkoutuminen tai kasaantuminen. Pilkkoutuminen johtaa karkeamman lentotuhka-aineksen muodostumiseen, mutta kasaantumisen seurauksena muodostuu pohjatuhkaa. (Lind, 1999, s. 64)

Kasaantumisessa petihiekkapartikkelien päälle muodostuu huokoinen tuhkerros. Erään tutkimuksen mukaan (Lind, 1999) tämä tuhkerros ei sula eikä sisällä kaliumia tai natriumia, ja rikkiä ja klooriakin vain hyvin pieniä määriä. Sen sijaan huonosti haihtuvia aineita, kuten kalsiumia ja piitä oli jonkin verran. Mitä enemmän tuhka- ja petihiekkapartikkelien törmäyksiä tapahtuu, sitä painavammaksi tuhkerros petihiekkapartikkelin päällä kasvaa. Nämä suuret petihiekkapartikkelit menettävät leijumiskykynsä jääden tulipesän pohjalle ja lopulta poistuvat kattilasta pohjatuhkana. Ne voivat myös aiheuttaa pedin sintraantumista. Tuhkan kiinnittyminen petihiekan pinnalle riippuu muun muassa tuhkan ja hiekan ominaisuuksista, petin iästä ja tulipesän virtauksista. Toisinaan hiekkapartikkelin päälle kiinnittynyt tuhka voi myös hiertyä

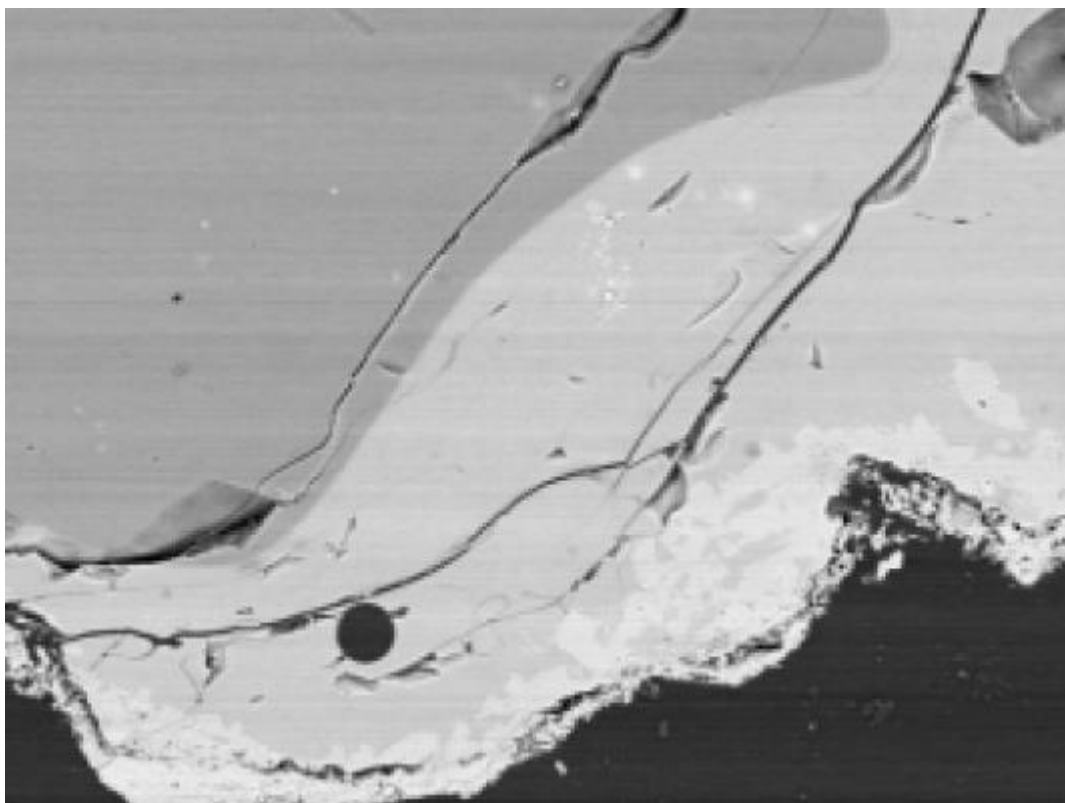
pois. Tyypillisesti pohjatuhkan seassa on noin 25 % tuhkaa, kun poltetaan puupohjaista biomassaa kiertopetikattilassa. (Lind, 1999, ss. 4, 29, 40-41, 64, 66)

Tuhkan muodostuminen haihtuvien aineiden avulla

Toinen tapa pohjatuhkan muodostumiselle on haihtuvien aineiden reagoiminen petimateriaalin kanssa. Reaktioita tapahtuu niin tulipesän ala- kuin yläosassakin ja erityisesti silloin, kun käytetään rikkiä sitovaa sorbenttia. (Lind, 1999, s. 39)

Haihtuvat aineet voivat myös rikastua petipartikkelien pinnalle, kuten kuvassa 3. Esimerkiksi kalium hajaantuu petihiekkapartikkeleiden sekaan ja reagoi silikaattien ja alumiinisilikaattien kanssa rikastuen pohjatuhkaan. Kaliumin vaikutuksesta petin sulamislämpötila voi laskea ja sitä kautta sintraantumisen riski kasvaa. Myös haihtuva sinkki rikastuu eräässä tutkimuksessa (Lind, 1999, s. 41) pohjatuhkaan reagoidessaan kemiallisesti petihiekkapartikkelien kanssa. Muita raskasmetalleja (kadmium, lyijy ja kupari) ei rikastunut, joskin pieniä määriä lyijyä ja kuparia pohjatuhkasta löytyi. Nämä olivat todennäköisesti reagoineet petimateriaalin kanssa tai päätyneet pohjatuhkan sekaan lyijyä ja kuparia sisältävien partikkelien liittyessä pohjatuhkaan. (Lind, 1999, ss. 25, 41-42)

Mitä enemmän ainetta on sitoutunut pohjatuhkaan esimerkiksi kemiallisten pintareaktioiden tai sorbentteihin adsorptoitumisen, eli ohuen pintakalvon muodostumisen avulla, sitä vähemmän kyseistä ainetta esiintyy lentotuhkassa. Tällöin ainetta, esimerkiksi sinkkiä, ei tarvitsisi erikseen poistaa lentotuhkasta. (Lind, 1999, s. 42)



Kuva 3. Metsätähdettä polttoaineenaan käyttävän kiertopetikattilan petiiekkapartikkeli. Vasemmassa yläkulmassa oleva tummanharmaa alue on puhdasta kvartssia, eli hiekkaa. Keskellä oleva vaaleampi harmaa alue on kaliumin kanssa reagoinutta hiekkaa. Vaalein harmaa alue muodostelman alalaidassa on hiekkapartikkelin pintaan liittynyttä tuhkaa. (Lind, 1999, s. 42)

3.3.2 Lentotuhkan muodostuminen leijupetikattilassa

Lentotuhkalla on kolme muodostumistapaa: petimateriaalin pilkkoutuminen, jäännöstuhkan muodostuminen hiillospartikkelin sisällä tai pinnalla sekä haihtuminen ja nukleaatio. Lisäksi jälkipolttoalueella lentotuhkapartikkelit voivat muuttua esimerkiksi haihtuvien aineiden kondensoituessa tai reaktioissa näiden kanssa. Ensimmäinen on heterogeeninen tiivistyminen ja jälkimmäistä kutsutaan kaasusta partikkeliksi muuntumiseksi kemiallisten reaktioiden kautta. Lentotuhkan muodostuminen on esitetty kuvassa 4.

Kuten aiemmin mainittiin, lentotuhkan kokojakauma on kaksihuippuinen. Biomassan poltossa pienempi osa lentotuhkan massasta, noin 2-8 %, on hienoa tuhkaajetta (fine particle mode), joka koostuu erään tutkimuksen mukaan lähinnä kaliumkloridista, KCl (Lind, 1999, s. 4) ja etenkin puujätettä poltettaessa siihen voi rikastua myös sinkkiä ja lyijyä (Hupa, 2011, s. 7). Hieno tuhkaajae muodostuu haihtuvien aineiden nukleaation ja tiivistymisen kautta. Haihtuvien osuus riippuu polttoaineesta sekä mineraalien esiintymismuodosta, ja osuus kasvaa sitä enemmän, mitä korkeampi lämpötila ja pelkistävämmät olosuhteet ovat. Biomassan poltossa haihtuvien aineiden osuus syntyvästä tuhkasta voi olla reilusti yli 10 %, kun taas hiilen poltossa se jää muutama prosenttiin. (Lind, 1999, s. 25) Partikkelien lukumäärä hienossa tuhkaajakeessa määritetään nukleaation kautta muodostuneiden partikkelien ja näiden hyytymisen ja törmäämisen avulla. Suurin osa tämän kokoluokan partikkeleista kuitenkin muodostuu tiivistymisen kautta. (Lind, 1999, s. 48)

Lentotuhkasta suurempi osa on kooltaan $D > 1 \mu\text{m}$ karkeaa tuhkaajetta (coarse particle mode), joka koostuu pilkkoutuneista partikkeleista ja jäännöstuhkasta. Keskimäärin lentotuhkan raekoko on 2-100 μm ja 15-25 % siitä on alle 10 μm kokoisia pienhiukkasia. (Laine-Ylijoki et al. 2002, s. 11) (Lind, 1999, s. 43)

Pilkkoutuminen

Osa petimateriaalista pilkkoutuu pienemmiksi palasiksi ja poistuu kattilasta lentotuhkana. Epätarkkojen laskelmien mukaan (Lind, 1999, s. 44) kiertoleijukattilassa noin 10 % leijupetiin syötetystä hiekasta poistuu lentotuhkan mukana muodostaen noin 5-15 % lentotuhkasta. Pilkkoutunut materiaali voi olla myös rikin sitomiseen käytettyä kalkkikiveä. Hiilen ja turpeen poltossa käytetystä kalkkikivestä suurin osa, noin 80 %, päätyy lentotuhkan joukkoon pilkkoutumisen vuoksi (Lind, 1999, s. 64). Kalkkikiven pilkkoutuminen vaikuttaa myös sorbentin kykyyn sitoa rikkiä. Mitä nopeammin kalkkikivi pilkkoutuu, sitä lyhyempi sen viipymäaika kattilassa on ja näin ollen rikinsitomiskyky jää alhaiseksi. (Lind, 1999, s. 44)

Edellisessä kappaleessa kerrottiin hiekka- ja tuhkapartikkelien törmäyksistä. Törmäysten seurauksena hiekkapartikkelin päälle voi kasaantua raskas pohjatuhkaa muodostava tuhkerros. Toisaalta, kun tämä tuhkerros kasvaa suureksi ja partikkelien koko kasvaa, voi näiden yhteentörmäyksissä syntyvä voima olla niin suuri, että tuhkerros pilkkoutuu tai partikkelit hiertyvät toisiaan vasten. Tällöin tuhka- ja petipartikkelien koko pienenee ja petiin vapautuu partikkeleita, jotka voivat siirtyä lentotuhkaan. Tällä tavoin muodostuu merkittävä osa lentotuhkan karkeasta tuhka-aineksesta. Törmäykset aiheuttavat myös polttoaine- ja hiillospartikkelien pientymistä. Palamisprosessissa mekaaniset törmäykset vaikuttavat hiiloksen kokoon kuitenkin huomattavasti vähemmän kuin itse poltto. Tutkimuksissa on todettu, että tuhkerroksen rikkoutuminen synnyttää tuhkaa, vaikka polttoaineen syöttö kattilaan ei olisi käynnissä. (Lind, 1999, s. 29 ja 44)

Jäännöstuhka (residual ash)

Jäännöstuhka koostuu haihtumattomista partikkeleista. Sekä hiilen pölypoltossa että kiertopetikattilassa tehdyissä polttokokeissa on jäännöstuhkan muodostumismekanismien todettu olevan samanlaisia (Lind, 1999, s. 45), joten niiden voidaan olettaa olevan samankaltaiset myös kuplapetikattilassa. Jäännöstuhkaa syntyy, kun polttoainepartikkelin hiilipitoinen aines palaa pois tuhkaa muodostavan aineksen ympäriltä. Näin polttoaineen mineraalipartikkelit vapautuvat hiilloksesta ja yhdistyvät hiiloksen sisälle tai pinnalle. Myös vähäinen sulaminen on mahdollista. Hiiloksen palettua loppuun partikkelit yhdistyvät muodostaen pieniä helmiä, jotka törmäävät ja kasaantuvat. Helmet eivät kuitenkaan yhdisty toisiinsa leijupetikattiloiden alhaisen lämpötilan ja lyhyen viipymäajan vuoksi. (Lind, 1999, ss. 27, 44-46)

Suurin osa biomassan poltossa syntyvistä jäännöstuhkapartikkeleista on kooltaan alle 1 µm (Lind, 1999, s. 45). Syntyvien tuhkapartikkelien kokoon vaikuttaa hiiloksen pilkkoutuminen polton aikana. Helposti pilkkoutuva hiillos jakaantuu useisiin osiin, joista kustakin voi syntyä pieni tuhkapartikkeli, kun taas heikosti pilkkoutuva hiillos voi muodostaa yhden, suuremman tuhkapartikkelin. Myös jälkipolttoalueella tapahtuu

kokoon vaikuttavia asioita. Haihtuvat aineet voivat reagoida tai tiivistyä tuhkapartikkelien pinnoille ja näin muuttaa tuhkan pintarakennetta, tietyt aineet voivat vapautua tuhkan pinnalta ja reagoida kaasumaisten aineiden kanssa tai tuhkapartikkelien hapetusreaktiot voivat jatkua jälkipolttoalueella. (Lind, 1999, s. 28)

Suurin osa jäännöstuhkasta vapautuu savukaasun mukaan ja pienempi osa poistuu pohjatuhkana. Pohjatuhkaa muodostuu, mikäli polttoaine palaa tulipesän pohjalla. Tällöin syntynyt jäännöstuhka voi törmätä polttoaine- ja petipartikkeleiden kanssa kertyen petimateriaalin pinnalle tuhkerrokseksi, joka voi mahdollisesti myöhemmin törmäysten seurauksena rikkoutua. Suurin osa tuhkasta, eli ne tuhkapartikkelit, jotka eivät törmää petimateriaaliin, päätyvät lentotuhkaksi. Tuhkapartikkelit päätyvät suoraan lentotuhkaksi törmäämättä petimateriaalin kanssa myös silloin, kun haihtuminen ja hiilloksen palaminen tapahtuvat tulipesän yläosassa ja kiertopetikattiloissa syklonissa. Lisäksi lentotuhkassa osa sorbentista voi kasaantua tuhkapartikkelien kanssa, joskin enemmän sitä tapahtuu pohjatuhkassa. (Lind, 1999, ss. 45-46)

Jäännöstuhkan määrää kasvattavat myös polttoaineen mukana tulevat ulkoiset mineraalit, kuten hiekkapartikkelit. Ne voivat muun muassa pilkkoutua nopean lämmityksen seurauksena ja muodostaa jopa kymmenien mikrometrien kokoisia tuhkapartikkeleita. (Lind, 1999, s. 27)

Nukleaatio

Hienojen tuhkapartikkelien (fine particle mode) muodostumismenetelmä on nukleaatio. Nukleaatiolla tarkoitetaan prosessia, jossa ylikylläisestä kaasusta muodostuu uusia partikkeleita ilman, että mitään tiivistyy jo olemassa olevien partikkelien päälle. Nukleaatiossa syntyneet hiukkaset ovat hyvin pieniä, eikä niiden osuus tuhkassa ole kovin suuri. (Lind, 1999, ss. 25, 47)

Nukleaatio tapahtuu, kun polttoaine kuluttaa palaessaan ympäriltään kaiken hapen ja polttoainepartikkelin ympärille muodostuu pelkistävät olosuhteet. Tällöin polttoaineessa olevat oksidit luovuttavat happimolekyylinsä eli pelkistyvät. Nämä pelkistyneet oksidit

ovat helposti höyrystyviä ja voivat näin ollen höyrystyä savukaasun sekaan. Savukaasussa on enemmän happea ja alhaisempi lämpötila, joiden vaikutuksesta pelkistyneet oksidit hapettuvat uudelleen oksideiksi ja aikaansaavat ylikylläistä höyryä. Syntyneet höyrymolekyylit tiivistyvät ja kiinnittyvät toisiinsa. Tätä kutsutaan homogeeniseksi nukleaatioksi ja homogeeniseksi tiivistymiseksi. (Lind, 1999, s. 25) (Raiko et al. 1995, s. 201)

Nukleaation kautta syntyneet hiukkaset ovat pienimpiä systeemissä esiintyviä hiukkasia (10-100 nm), jotka tosin kasvavat nopeasti hyytyessään, tiivistyessään tai kasaantuessaan. Nämä hiukkaset törmäävät ja liittyvät toisiinsa savukaasuvirrassa. Lisäksi savukaasussa olevat vapautuneet alkali- ja raskasmetalliyhdisteet reagoivat näiden pienhiukkasten kanssa. Syntyneiden pitkäketjuisten partikkelien halkaisija on $D < 1 \mu\text{m}$. (Lind, 1999, s. 25) (Raiko et al. 1995, s. 201)

Nukleaatioissa syntyvä aines on pääosin piioksidia SiO_2 ja kaliumkloridia KCl. Lisäksi muun muassa seleeniä, molybdeeniä ja kadmiumia rikastuu hienoon tuhkaan. Arinakattiloissa tapahtuvassa nukleaatioissa esiintyy erään tutkimuksen (Christensen 1995) mukaan paljon kaliumia, klooria ja rikkiä. Hienoa tuhka-ainesta muodostui erityisesti kaliumin suolojen tai kalsiumoksidien nukleaationa. (Lind, 1999, ss. 48-49)

Hiilen poltossa lämpötila on korkeampi kuin biomassan poltossa. Tämän vuoksi biomassan poltossa esimerkiksi vaikeasti höyrystyvien oksidien kaasuuntuminen ja homogeeninen nukleaatio ovat vähäisempiä. Osa alkali- ja raskasmetalleista voi vapautua, mutta niiden pitoisuus kaasussa on alhainen. Ne ehtivät sekoittua kaasun ja muiden hiukkasten kanssa ennen kuin kaasu jäähtyy ja ne tiivistyvät muiden hiukkasten pinnoille. (Raiko et al. 1995, s. 202) Kuitenkin kiertopetikattilassa hiiltä poltettaessa nukleaation kautta syntyviä partikkeleita havaitaan sähkösuodattimessa vähemmän kuin biomassaa poltettaessa. Tämä johtuu siitä, että hiili palaa jo tulipesän alaosassa toisin kuin biomassassa, joka palaa ylempänä ja jopa syklonissa. Tällöin hiilestä haihtuvat partikkelit sitoutuvat jo leijupetin suuriin partikkeleihin, kun taas biomassan poltossa

haihtuvat aineet päätyvät savukaasukanavaan ja esimerkiksi sähkösuodattimelle. (Lind, 1999, ss. 48-49, 59)

Homogeenisen nukleaation ja tiivistymisen lisäksi on olemassa heterogeeninen tiivistyminen. Tällöin haihtuvat aineet tiivistyvät partikkelien pinnalle, eivätkä toistensa päälle kuten homogeenisessa nukleaatioissa. (Lind, 1999, s. 51)

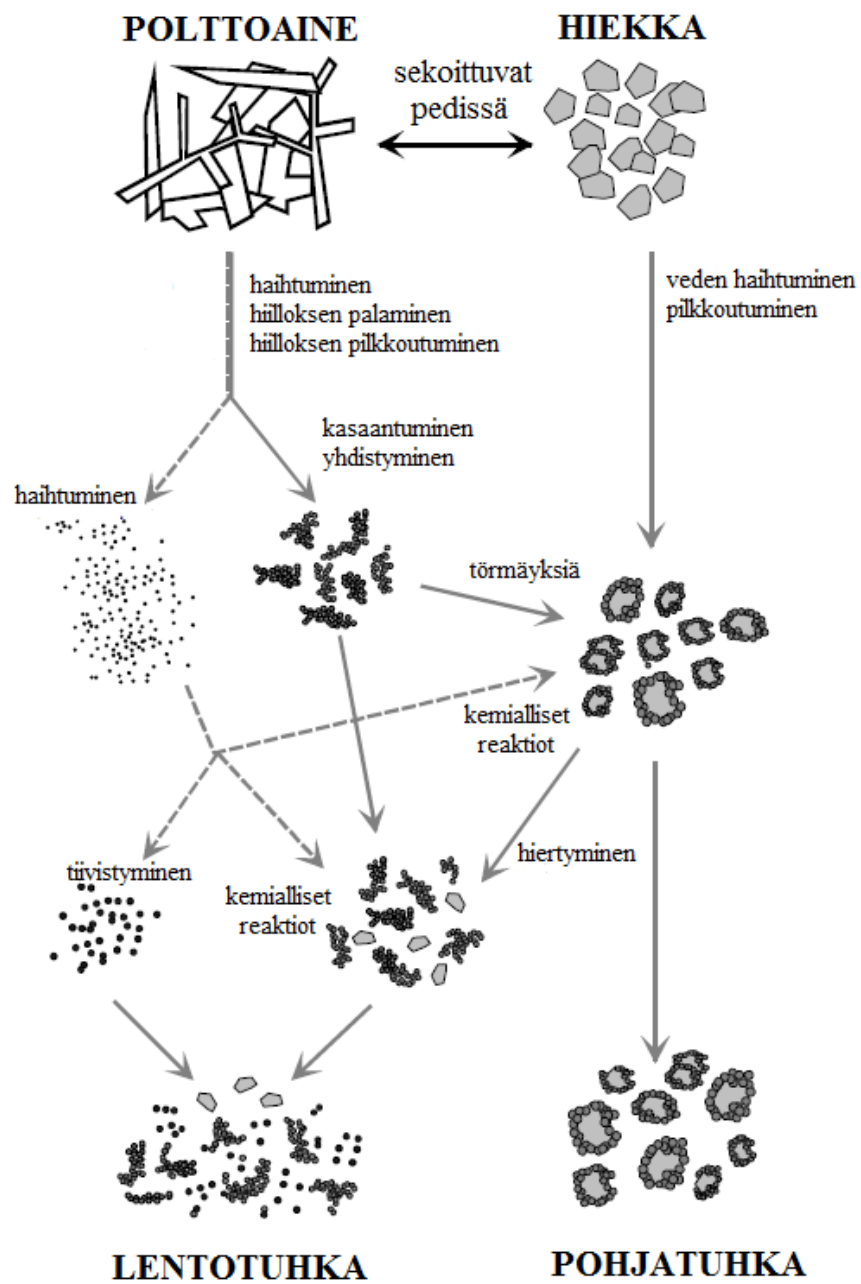
Kaasusta partikkeliksi muuntuminen (gas-to-particle conversion) kemiallisten reaktioiden kautta

Mikäli haihtunut, tuhkaa muodostava aine ei muunnu takaisin partikkeliksi nukleaation tai tiivistymisen kautta, se voi muuntua takaisin partikkeliksi reagoimalla kemiallisesti muiden partikkeleiden kanssa. Tätä kutsutaan kaasusta partikkeliksi muuntumiseksi kemiallisten reaktioiden avulla. Tähän perustuu esimerkiksi sorbenttien käyttö kaasumaisen rikin sitomiseen. Kemialliset reaktiot voivat tapahtua joko hiillospartikkelin sisällä pelkistävässä olosuhteissa tai hiillospartikkelista vapautumisen jälkeen tulipesässä. (Lind, 1999, s. 60) Partikkelin muodon on todettu vaikuttavan haihtuneiden aineiden muuntumiseen takaisin partikkeleiksi. Kokojakaumat olivat erilaisia pyöreille partikkeleille. Kaasuuntuneen aineen muuntuminen takaisin partikkeliksi kemiallisen pintareaktion avulla johtaa haihtuvien aineiden määrän kasvuun partikkelin koosta riippumatta. Sitä vastoin aineiden muuntuminen kaasusta takaisin partikkeliksi tiivistymällä, kuten nukleaatioissa, johtaa kyseisten aineiden rikastumiseen nimenomaan hienoissa partikkeleissa. (Lind, 1999, s. 4)

Biomassan poltossa kemialliset reaktiot ovat merkittävin muuntumistapa kaasusta takaisin partikkeliksi muutamille raskasmetalleille, kuten kadmiumille, lyijylle, kuparille ja sinkille. Näitä raskasmetalleja rikastuu erityisesti karkeampaan lentotuhkaan. Biomassan poltossa tulipesän hapettavien olojen vuoksi rikkidioksidi reagoi kalsiumin kanssa lentotuhkassa. Tällöin vain pieni osa rikistä reagoi kaliumin kanssa. (Lind, 1999, s. 63)

Raskasmetallien jakautuminen pohja- ja lentotuhkan kesken riippuu muun muassa petin lämpötilasta ja ilmojen jaosta sekä polttoaineen kemiallisista ja fysikaalisista ominaisuuksista, lentotuhkan partikkelikojakaumasta ja ympäröivän kaasun koostumuksesta. Suurin osa raskasmetalleista päätyy kuitenkin lentotuhkaan ja vain pieni osa jää petihiekan sekaan. Erityisen herkästi raskasmetalleja päätyy lentotuhkaan kaikkein pienimpien tuhkahiukkasten mukana, sillä näiden suuri ominaispinta-ala toimii raskasmetalleille kuin nieluna. Pohja- ja lentotuhkan muodostuminen näkyy kuvasta 4. (Grammelis et al. 2011, s. 144-145)

Lentotuhkan hienompaan ainekseen päätyy klorideina tai oksideina pääosa haihtuvista aineista, kuten kadmium, lyijy, arseeni ja sinkki. Heikosti haihtuvat aineet, kuten rauta, kromi, kupari ja alumiini muodostavat usein oksideita ja päätyvät karkeampiin partikkeleihin. (Grammelis et al. 2011, s. 144-145)



Kuva 4. Yksinkertaistettu kaavio pohja- ja lentotuhkan muodostumisesta leijupetikattilassa. (Lind, 1999, s. 67)

4 TUHKAN HYÖTYKÄYTTÖKELPOISUUTEEN VAIKUTTAVAT TEKIJÄT

Tässä kappaleessa perehdytään tarkemmin muutamiin hyötykäyttökelpoisuuteen vaikuttaviin tekijöihin kirjallisuuskatsauksen avulla. Tuhkan laatuun vaikuttavia tekijöitä on tutkittu paljon, mutta selkeää syy-seuraus-suhdetta tiettyjen tekijöiden ja tuhkan laadun välillä on vaikea löytää.

Lisäksi on huomioitava, että vaikka tuhka täyttäisikin mahdolliselle hyödyntämiselle tai loppusijoituskohteelle asetetut lainmukaiset vaatimukset, voi loppusijoituspaikalla olla omia erityisiä vaatimuksia tai rajoitteita. Nämä voivat riippua vaikkapa sijainnista tai maaperän laadusta, happamuudesta ja ravinnetilanteesta. Näin ollen tuhkan hyödyntämistä on aina tarkasteltava tapauskohtaisesti.

4.1 Polttoainekoostumus

Tässä työssä tarkasteltavilla kattilalaitoksilla käytetään monipuolisesti erilaisia kiinteitä polttoaineita. Käytetyimpiä ovat metsätähde- ja rankahake, sahanpuru, turve, puupelletti ja kuori, ja sen vuoksi eri polttoaineiden vaikutusta tuhkiin tutkittaessa tarkastellaan erityisesti juuri näitä edellä mainittuja polttoaineita ja niiden seoksia.

Tuhkan muodostumiselle voidaan määritellä muutama selkeä perussääntö:

1. Poltettaessa vähän tuhkaa, alkaleita tai klooria sisältäviä polttoaineita, kuten puuta, tuhkaa muodostuu vähemmän.
2. Poltettaessa paljon klooria, alkaleita ja tuhkaa sisältäviä polttoaineita, kuten ruohovartisia kasveja, tuhkaa muodostuu enemmän.
3. Tuhkan muodostuminen riippuu voimakkaasti sekä polttoaineen ominaisuuksista että polttoaineen reaktioista muiden polttoaineiden kanssa. (Baxter, 2011, s. 62)

4.1.1 Puun ja turpeen ominaisuudet

Puupolttoaineiden koostumus vaihtelee huomattavasti enemmän kuin esimerkiksi turpeen tai hiilen. Puu ja turve koostuvat vedestä sekä kuiva-aineista. Kuiva-aineet jaetaan haihtuviin aineisiin, kiinteään hiileen ja tuhkaan. Haihtuviin aineisiin kuuluvat vety H, happi O, typpi N ja rikki S. Puun ja tuhkan koostumukset on koottu taulukkoon 5. (Alakangas, 2000, s. 35)

Taulukko 5. Puun ja turpeen tyypillinen koostumus. (Alakangas, 2000, ss. 35, 36, 88) (Raiko et al. 1995, s. 105)

	Puu	Turve
Kosteus [%]	40-60	40-50
Tuhkapitoisuus [% ka]	0,4-0,6	4-6
Haihtuvat aineet [% ka]	84-88	65-70
Hiili C [% ka]	48-50	53-56
Vety H [% ka]	6-6,5	5-6
Happi O [% ka]	38-42	30-40
Typpi N [% ka]	0,5-2,3	0,6-3
Rikki S [% ka]	0,05	0,05-0,3
Kloori Cl [% ka]	<0,01	0,03

Tuhka koostuu mineraaleista ja raskasmetalleista, joiden tyypillisiä osuuksia eri puupolttoaineille on esitelty taulukoissa 6 ja 7. Taulukossa 7 on myös turpeen raskasmetallipitoisuuksia. Alkuaineiden pitoisuudet vaihtelevat eri puulajien ja puun osien mukaan. Turpeessa alkuaineiden määrä vaihtelee kallioperän mukaan ja on yleensä suurempi, kun turpeen nostosyvyys kasvaa. (Herranen, 2009, s. 8)

Lehtipuiden päämineraalipitoisuudet ovat hieman suurempia kuin havupuiden, mutta erot ovat hyvin pieniä. Sama pätee pääosin myös hivenaineiden suhteen, lukuun ottamatta mangaania, jonka pitoisuudet ovat suuremmat havupuissa. Suurimmat mineraalipitoisuudet ovat neulasissa ja lehdissä sekä kuorissa.

Taulukko 6. Eri puulaatujen mineraalipitoisuuksia. (Alakangas, 2000, s. 37)

Puulaji	Päämineraali kuiva-aineessa [p-%]				Hivenainepitoisuus kuiva-aineessa [ppm]				
	P	K	Ca	Mg	Mn	Fe	Zn	B	Cu
Havupuut									
runkopuu	0,01	0,06	0,12	0,02	147	41	13	3	2
runkopuun kuori	0,08	0,29	0,85	0,08	507	60	75	12	4
oksat	0,04	0,18	0,34	0,05	251	101	44	7	4
neulaset	0,16	0,6	0,5	0,09	748	94	75	9	6
koko puu	0,03	0,15	0,28	0,05	296	85	30	6	4
Lehtipuut									
runkopuu	0,02	0,08	0,08	0,02	34	20	16	2	2
runkopuun kuori	0,09	0,37	0,85	0,07	190	191	131	17	13
oksat	0,06	0,21	0,41	0,05	120	47	52	7	4
neulaset	0,21	1,17	1,1	0,19	867	135	269	21	10
koko puu	0,05	0,21	0,25	0,04	83	27	39	6	5

Taulukko 7. Eri puulaatujen sekä turpeen raskasmetallipitoisuuksia. Pelletin pitoisuudet ovat standardoidut raja-arvot. (Alakangas, 2000, s. 37 ja 90) (SFS-EN ISO 17225-2, 2014)

	Raskasmetallipitoisuus [mg/kg]								
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	V	Zn	Ni
Polttoaine									
Puupolttolaine	0,04-0,4	0,1-0,4	1-2	0,6-6	0,01-0,02	0,6-14	0,3-5	5-40	
Puupelletti	≤1	≤0,5	≤10	≤10	≤0,1	≤10		≤100	≤10
Oksa, kuusi		0,23	0,15	6,68		9,25		71,2	3,34
Neulanen, kuusi		0,09	0,06	2,48		0,3		14	1,62
Neulanen, mänty		0,3	0,08	3,76		1,25		65	1,45
Lehti, koivu		0,3	0,08	3,76		1,25		65	1,45
Kuori				4,6				90	
Pajut		0,8-1,7	3	2-4		0,4-2		40-105	
Polttoturpe	0,2-9,3	0,03-0,2	0,9-24,9	1,4-16,5		0,6-9,9		2,8-36,5	0,8-16,7

Taulukosta 7 nähdään, että niin puu- kuin turvepolttoaineiden raskasmetallipitoisuudet voivat vaihdella huomattavasti. Arseeni-, kromi- ja kuparipitoisuudet ovat suurempia turpeessa kuin puupolttolaineissa keskimäärin. Sen sijaan ainakin kadmiumia ja sinkkiä on enemmän puussa kuin turpeessa.

Samoin kuin polttoaineiden alkuainepitoisuudet, myös tuhkapitoisuudet vaihtelevat huomattavasti riippuen esimerkiksi puulajista sekä puun osasta, josta polttoaine on tehty. Turpeen kohdalla tuhkapitoisuuteen vaikuttaa muun muassa turpeen kasvilajikoostumus, maatumisaste, turvesuon sijainti ja turpeen nostosyvyys. Taulukossa 8 on esitetty kunkin polttoainelaadun keskimääräisiä tuhkapitoisuuksia. (Alakangas, 2000, s. 87)

Taulukko 8. Eri puu- ja turvelaatujen tuhkapitoisuuksia. (Alakangas, 2000, ss. 38, 62, 68, 69, 75, 76, 78, 89) (Korpilahti, 2004, s. 6) (Vesterinen, 2003, s. 11)

Polttoaine	Tuhkapitoisuus [p-% ka]	Hakkeen raaka-aine	Tuhkapitoisuus [p-% ka]
Kokopuuhake, mänty	0,6	Karsittu ranka, koivu	0,68
Kokopuuhake, sekapuu	0,5	Karsittu ranka, leppä	0,92
Koivuhake	0,4-0,6	Karsittu ranka, haapa	0,92
Hakkuutähdehake	1,33	Karsittu ranka, mänty	0,74
Hakkuutähdehake, kuusi	2,0-6,0	Karsittu ranka, kuusi	1,04
Kantohake	0,5	Kokopuu lehdittä, koivu	0,79
Pajuhake	1,7	Kokopuu lehdittä, leppä	1,08
Sahanpuru, kuorellinen	1,1	Kokopuu lehdittä, haapa	1,09
Sahanpuru, mänty kuoreton	0,08	Kokopuu lehdittä, mänty	0,8
Kutterinlastu	0,4	Kokopuu lehdittä, kuusi	1,25
Kuori, mänty	1,7/1,8/2,55	Kokopuu lehtineen, koivu	0,98
Kuori, kuusi	2,34/2,8/3,4	Kokopuu lehtineen, leppä	1,25
Kuori, koivu	1,6/2,18	Kokopuu lehtineen, haapa	1,3
Kuori, tammi	1,5	Kokopuu lehtineen, mänty	0,86
Oksat, mänty	1,03	Kokopuu lehtineen, kuusi	1,56
Oksat, kuusi	1,88		
Oksat, koivu	1,23		
Neulaset, mänty	2,35		
Neulaset, kuusi	5,13		
Neulaset, koivu	5,45		
Puubriketti	0,3		
Puupelletti	0,3-0,6		
Puuhiili	0,5-10 %		
Halko ja klapi	1,2		
Jyrsinturve	5,1-5,9		
Palaturve	3,9-4,9		

Taulukosta voidaan nähdä, että suurin tuhkapitoisuus on turpeessa, erityisesti jyrsinturpeessa. Puupolttoaineisiin verrattuna turpeen tuhkapitoisuus on keskimäärin

noin kaksin-kolminkertainen, mutta se voi olla jopa yli kymmenkertainen riippuen puupolttoaineesta. Puussa tuhkapitoisuus on suurimmillaan puun uloimmissa osissa eli neulasissa ja lehdissä, oksissa ja kuoressa. Huomataan myös, että puulajeista kuusen tuhkapitoisuus on lähes kaikissa puunosissa korkein. Sen sijaan koivussa ja männyssä pitoisuudet ovat keskimäärin matalammat.

4.1.2 Puu- ja turvetuhkan ominaisuudet

Monissa selvityksissä on tutkittu turpeen ja puun seospolttoa sekä näiden suhteiden vaihtelun vaikutusta tuhkaan laatuun. Käytettävä polttoaineseos vaikuttaa syntyvän tuhkan määrään ja laatuun. Tässä kappaleessa keskitytään tuhkien haitta-ainepitoisuuksiin erityisesti kokonaispitoisuuksien osalta sekä ravinneaineiden pitoisuuksiin. Nämä ominaisuudet vaikuttavat tuhkan lannoitekelpoisuuteen.

Biomassan poltossa syntyvän tuhkan määrä vaihtelee huomattavasti. Tämä johtuu polttoaineen sisältämän tuhkan määrän vaihteluista, mutta myös tuhkapartikkelien koosta ja kemiasta. Puun poltossa syntyvän tuhkan määrän lisäksi myös sen laatu vaihtelee ja siksi sen hyödyntäminen on haastavaa. Vaikeimpia ovat lentotuhkat, joissa voi olla runsaastikin haitallisia aineita. Toisaalta tuhkat voivat sisältää myös polttoaineen mukana kattilaan tullutta hiekkaa tai muuta maa-ainesta, jotka eivät yleensä vaikeuta tuhkan hyödyntämistä. (Baxter, 2011, s. 62) (Pels & Sarabèr, 2011, ss. 226-227)

Puutuhkassa on enemmän ravinteita eikä se ole niin karkeaa kuin turvetuhka. Lisäksi turvetuhkan rakeistuvuus- ja lannoiteominaisuudet ovat puutuhkaa huonommat (Ojala, 2010, s. 5). Puutuhkassa ravinteet esiintyvät puiden lannoitusta ajatellen oikeissa suhteissa, mutta puhdasta puutuhkaa syntyy nykyään melko vähän, ja useimmiten tuhka onkin puu- ja turvetuhkan seosta (Huotari, 2012, s. 6). Puun ja turpeen seospoltossa on useita hyviä puolia, kuten se, että palamisen aikana puu sitoo turpeessa olevaa rikkiä ja turve puolestaan sitoo puussa oleva klooria. Tällöin puun alkalit sulfatoituvat ja vapautunut kloori muodostaa kloorivetyä. (Bioenergia ry) (Maaskola, 2002, s. 29)

Tuhkan sisältämät alkuaineet ilmoitetaan usein oksideina. Taulukossa 9 on esitetty eri tuhkien pääkomponenttien oksidien osuuksia. Puupolttoaineiden poltossa syntyvässä tuhkassa on eniten kalsiumin, magnesiumin ja kaliumin oksideja, kun taas turpeen tuhka sisältää paljon piistä, alumiinista ja raudasta muodostuneita oksideja. Puun ja turpeen seostuhka sisältää juuri näiden kuuden aineen yhdisteitä ja lisäksi rikkiä, mangaania, natriumia, raskasmetalleja ja jonkin verran palamatonta hiiltä. (Korpijärvi, ym., 2009, s. 16) (Laine-Ylijoki et al. 2002, s. 12) (Ojala, 2010, s. 5)

Taulukko 9. Tuhkan pääkomponenttien oksidien osuus painoprosentteina kuiva-aineesta. (Alakangas, 2000, ss. 39, 91)

Polttoaine	Pääkomponentin oksidi [p-% ka]									
	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	TiO ₂
Koivu	57,8/46	11,5/15	7,7/14,9	7,7/11,6	1,3	3,8/ 2,6	3,8/ 0,9	7,7/ 8,6		
Mänty	42	15,2	1	16	5,5	4,5	4,6	3		
Kuusi	36,7	29,6	1	10	8,5	4,2	1	3,2		
Paju	30,8	26,5	4,8	5,1	0,2	2,1	0,43	0,3	0,3	0,02
Kuori, mänty	40/40,6	3,3/7,6	2,6/4,8	2,6/4,5	5/0,3	3,7/2	14,5/ 1,3	2/ 0,5	5,3	0,1
Kuori, kuusi	50,5	3,5	2,6	4,2	1,8	1,6	21,7	2,8		
Kuori, koivu	60,3	4,1	3,5	5,9	1	4,8	3	0,7		
Sahanpuru, mänty	41,8	12,3	5,2	11,8	1,9	1,9	8,3	0,2	2	0,1
Turve	1,5-12	0,1-0,5	2-4	0,5-2,5	4-7		40- 75		1-16	0,5- 1

Puutuhkan sisältämistä ravinteista tärkeimpiä ovat fosfori, kalium ja hivenravinteet (Ojala, 2010, s. 5). Kirjallisuuden mukaan esimerkiksi metsätähdehakkeen poltossa syntyvässä tuhkassa on paljon kaliumia ja fosforia, kun taas puupellettien tai kuoren poltossa syntynyt tuhka sisältää lähinnä kalsiumia ja magnesiumia, jotka ovat hyödyksi esimerkiksi maaperän pH-arvon tasapainottamisessa (Pels & Sarabèr, 2011, ss. 226-227).

Keskimääräinen puutuhka sisältää 0,2-3 % fosforia, 0,5-10 % kaliumia, 5-40 % kalsiumia ja alle 0,1 % booria. Turvetuhkassa tarvittavia ravinteita on keskimäärin hieman puutuhkaa vähemmän: 0,5-2 % fosforia, 0,2-0,4 % kaliumia, 5-10 % kalsiumia ja alle 0,01 % booria. Molemmista tuhista kuitenkin puuttuu palamisprosessin vuoksi typpi, ja siksi ne soveltuvat lannoituskäytössä parhaiten runsastyyppisille alueille. (Huotari, 2012, s. 6) Taulukossa 10 on lueteltu eri polttoaineiden tuhkien ravinnepitoisuuksia.

Taulukko 10. Eri polttoaineiden tuhkien ravinnepitoisuuksia. (Ojala, 2010, s. 5)

Polttoaine	Ravinnepitoisuus [g/kg]									
	P	K	Ca	Mg	Mn	B	Fe	Zn	Cu	Al
puu	19,3	123,0	275,0	44,0	13,1	0,7	2,2	3,1	0,2	6,0
hake	19,8	110,0	279,0	33,0	-	-	-	-	-	-
puunkuori	8,4	21,0	191,0	17,0	6,9	0,3	14,4	0,2	0,1	20,0
turve	11,7	3,4	46,0	9,0	0,9	0,1	72,5	0,0	0,1	31,0
kivihiili	1,1	3,3	27,0	13,0	0,6	0,1	29,2	-	-	26,0
olki	11,2	240,0	32,0	7,0	1,0	0,1	3,1	0,4	0,4	-

Käytettävä polttoainekoostumus vaikuttaa ravinteiden lisäksi myös haitallisten aineiden pitoisuuksiin, jotka ovat puuperäisissä tuhissa keskimäärin hieman suuremmat kuin turvetuhkissa. Puun poltossa syntyvän tuhkan käyttö on haastavaa useimmiten suuren kadmiumpitoisuuden vuoksi. Puutuhkassa voi olla lisäksi Tshernobylin ydinvoimalaonnettomuuden vuoksi radioaktiivista cesiumia. Yleensä ainoastaan arseenia esiintyy enemmän turve- kuin puupohjaisissa tuhissa. Eri tuhkien raskasmetallien pitoisuuksia on esitetty taulukossa 11. (Huotari, 2012, ss. 6-7) (Korpilahti, 2004, s. 8 ja 18)

Taulukko 11. Eri tuhkalajien raskasmetallipitoisuuksia. (Alakangas, 2000, ss. 39, 92) (Ranta & Wahlström, 2002, ss. 9, 21) (Laine-Ylijoki et al. 2002, s. 13) (Korpijärvi, ym., 2009, s. 17)

Alkuaine [mg/kg]	Tuhka puu	Pohjatuhka puu	Lentotuhka puu	Lentotuhka puunkuori-liete ¹	Lentotuhka puu-turve	Lentotuhka turve
As	0,2-60	0,2-3	1-60	11-26	30-120	2-365
Ba	200-1300				150-2200	
Cd	0,4-40	0,4-0,7	6-40	3,7-14	0,5-5	0,5-5
Co	0-200	0-7	3-200		10-50	10-50
Cr	40-250	60	40-250	50-230	43-130	40-130
Cu	15-300	15-300	200	52-85	60-200	60-160
Hg	0,02-1	0-0,4	0-1	0,004-1,1	0,3-2	0,1-2
Mn	2500-9000	2500-5500	6000-9000			
Mo	15				10-50	14-40
Ni	20-250	40-250	20-100	38-89	30-700	30-700
Pb	3-1100	15-60	40-1000	34-72	150-1000	75-970
Se	5-15		5-15		<10-26	<10-26
V	20-30	10-120	20-30		20-500	18-590
Zn	40-5100	15-1000	40-700	790-3700	50-2200	<20-540

¹Liete tarkoittaa biolietettä, jonka seassa on mahdollisesti kuorimo- ja kuitulietettä.

Pitoisuudet ovat puun osalta korkeammat lento- kuin pohjatuhkassa. Kun taas verrataan eri polttoaineiden lentotuhkia (puu, puunkuori-liete, puu-turve ja turve), huomataan arsenia olevan eniten turpeen lentotuhkassa ja kadmiumia puun lentotuhkassa. Lietteen ja puunkuoren seospoltossa pitoisuudet ovat keskimäärin alhaisempia kuin puun poltossa lukuun ottamatta sinkkiä, jonka pitoisuus on korkeimmillaan kuori-liete – poltossa. Taulukon mukaan turvetta sisältävien polttoaineiden tuhkissa myös elohopean, nikkelin, seleenin ja vanadiinin pitoisuudet ovat korkeimmillaan korkeampia kuin muiden polttoaineiden tuhkissa.

Biomassan ja turpeen poltossa syntyvässä tuhkassa olevien alkalimetallien (kuten kalium ja natrium) ja silikaattien (pii) vaikutuksesta tuhkan sulamispiste laskee, jopa noin 700 °C:een. Sen sijaan kalsium ja magnesium nostavat sitä. Alkaleja vapautuu kaasumuodossa kloridien ja hydroksidien muodostumisen yhteydessä, mutta jo kiinteässä tuhkassa olevien alkaliinien määrä yhdessä silikaattien kanssa vaikuttaa laskevasti sulamislämpötilaan. Näistä kaasumaisista alkaleista suurin osa poistuu savukaasujen mukana, mutta osa tiivistyy hienompiin lentotuhkapartikkeleihin. Loput,

tuhkaan jäävät alkalit esiintyvät sulfaatteina tai silikaatteina ja päätyvät karkeimpiin lentotuhkapartikkeleihin. (Grammelis et al. 2011, s. 130 ja 133)

Sekä puu- että turvetuhkat ovat yleensä vahvasti emäksisiä pH:n ollessa jopa 10-13 ja alkalisia (Ojala, 2010, s. 5). Alkalisissa tuhissa metallien liukoisuus useimmiten vähenee. Poikkeuksen tähän tekevät molybdeeni ja seleeni, joiden liukoisuus nousee alkalisissa tuhissa. Matalassa lämpötilassa suurempi osa metalleista jää inerttiin muotoon eikä näin ollen liukene kovin helposti. Turpeen ja puun seospoltossa syntyvän tuhkan tyypillisiä liukoisuuksia on esitetty taulukossa 12. (Laine-Ylijoki et al. 2002, s. 14)

Taulukko 12. Turpeen ja puun seospoltossa syntyvän tuhkan liukoisuuksia kahdessa eri uutto- eli L/S-suhteessa. (Laine-Ylijoki et al. 2002, s. 15)

Aine	Turpeen ja puun polton tuhka [mg/kg]	
	L/S 2	L/S 10
SO ₄ ²⁻	14	318
Cl	1900	705
As	0,02	0,05
Ba	4,8	6,8
Cd	0,001	0,003
Cr	0,08	0,17
Cu	0,01	0,04
Hg	0,001	0,003
Mo	0,79	2,04
Ni	0,004	0,02
Pb	0,01	0,02
Se	0,03	0,19
V	0,03	0,18
Zn	0,03	0,06
Al	380	1000

Kahdessa tutkimuksessa (Laine-Ylijoki et al. 2002, ss. 25, 28, 32) (Maaskola, 2002, s. 79) tutkittiin puun ja turpeen seospoltossa syntyvää tuhkaa. Näiden tuloksena on muun muassa havaittu, että kun puun osuus polttoaineessa kasvaa, kalsiumin, kaliumin, magnesiumin, kadmiumin, mangaanin, sinkin sekä sulfaatin pitoisuudet syntyvässä tuhkassa nousevat. Puuperäisestä tuhkasta liukeni enemmän kalsiumia, kaliumia, sulfaattia ja kromia kuin turvetuhkasta. Kalsiumin liukoisuuden kasvaessa myös pH-arvo nousi, mikä voi vaikuttaa metallien liukoisuuskäyttäytymiseen eri tavoin aineesta riippuen. Turpeen käyttö puolestaan lisäsi alumiinin, molybdeenin sekä hieman myös nikkelin pitoisuuksia, ja sitä kautta myös näiden liukoisuudet kasvoivat. Lisäksi esimerkiksi öljyn käytön seurauksena tuhkan vanadiinin ja koboltin liukoisuus voi olla nousta puun ja turpeen polttoon verrattuna.

Toisessa edellä mainituista tutkimuksista (Laine-Ylijoki et al. 2002, s. 32) on myös todettu, että biolietteen poltto yhdessä puun ja turpeen kanssa ei lisää kokonaispitoisuuksia eikä sitä kautta liukeneviakaan pitoisuuksia. Sen sijaan lietteen korkea tuhkapitoisuus ja inertti koostumus enemmänkin laimentavat haitallisten aineiden pitoisuuksia tuhkassa. Kuitenkin lietteen vaikutus tuhkan laatuun on hyvin vähäinen.

Kloorin mukana olo vaikuttaa merkittävästi joidenkin haitallisten aineiden höyrystyslämpötilaan ja sitä kautta siihen, päätyvätkö ne lento- vai pohjatuhkaan. Esimerkiksi nikkeli, lyijy ja tallium höyrystyvät noin 600 astetta alhaisemmassa lämpötilassa, kun polttoaineessa on 10 % klooria. (Laine-Ylijoki et al. 2002, s. 14)

Tuhkissa esiintyvät haitalliset aineet voivat olla peräisin hyvin pienestä määrästä ”likaantunutta” polttoainetta, vaikka muuten käytettäisiinkin esimerkiksi puhdasta puuta. Alla olevassa taulukossa on esitelty muutamia yleisiä syitä haitallisten aineiden esiintymiselle polttoaineessa ja sitä kautta tuhkassa.

Taulukko 13. Haitallisten aineiden lähteitä. (Korpijärvi, ym., 2009, s. 18)

Alkuaine	Lähde (suluissa käyttötarkoitus)
Arseeni, As	kyllästys, (painomuste (vanh.), parkitusaine, korroosionesto)
Kadmium, Cd	pigmentti, muovien (kuten PVC) lämpö- ja valostabilaattori
Kloori, Cl	PVC-muovi, suola
Kromi, Cr	metalliseokset, värit (keltainen, vihreä), kyllästys, kromaus, parkitusaine
Kupari, Cu	metalli, messinki, kyllästysaine, katalyytti, pigmentti
Elohopea, Hg	katalyytti muoveissa, uretaanivaaho
Nikkeli, Ni	metalli (niklaus), metalliseokset, katalyytti, pigmentti
Lyijy, Pb	metalli, messinki, juotostina, pigmentti, tiiviste, muovistabilaattori (PVC), polymeerikatalyytti, lyijysilikaatit
Antimoni, Sb	metalliseokset, palonestoaine, maaliväri (keltainen, oranssi), vulkanointiaine, kyllästys-/peittäysaine
Sinkki, Zn	metalli (sinkitys), messinki, kyllästys, palonesto, vulkanointi, pigmentti, öljyjen kovetin, ruosteenesto, stabilaattori

Höyrystyminen vaikuttaa aineista muodostuviin yhdisteisiin ja niiden sitoutumiseen tuhkaan. Haitalliset aineet on mahdollista jakaa höyrystymis- ja sitoutumiskäyttäytymisen perusteella kolmeen ryhmään. Aineet, jotka höyrystyvät polton aikana ja poistuvat höyryfaasissa savukaasujen mukana kuuluvat ensimmäiseen ryhmään. Toisen ryhmän aineet höyrystyvät polton aikana, mutta tiivistyvät kiinteiden hiukkasten pinnalla ja näin rikastuvat pieniin lentotuhkahiukkasiin. Kolmannessa ryhmässä on aineet, jotka eivät höyrysty lainkaan. Nämä aineet eivät kiinnity hienoimpaan lentotuhkaan, vaan hiukkasiin, jotka ovat kooltaan yli 1 µm. (Korpijärvi, ym., 2009, s. 18)

4.2 Poltto-olosuhteet

Poltto-olosuhteilla on suuri vaikutus tuhkan laatuun. Tässä kappaleessa käsitellään lähinnä muutamia merkittävimpiä poltto-olosuhteita, eli kattilatyyppejä ja kuorman suuruutta. Sen sijaan esimerkiksi palamisen yhteydessä kattilaan syötettäviä lisäaineita ei tämän työn puitteissa voida käsitellä.

4.2.1 Kattilatyypit

Tuhkan muodostuminen ja erilaiset tuhkareaktiot vaativat tietyn lämpötilan, tarpeeksi aikaa ja sekoitusta reagoidakseen loppuun asti. Eri kattiloissa, kuten pölypoltto-, arina- tai leijupetikattiloissa, nämä ominaisuudet vaihtelevat ja voivat näin ollen vaikuttaa syntyvään tuhkaan, vaikka itse reaktiot ovatkin samoja.

Tuhkan muodostumista on tutkittu paljon hiilen pölypoltton yhteydessä (Raiko et al. 1995, s. 213) (Lind, 1999, s. 24). Arina- ja leijupetikattiloiden, erityisesti kiertoleijukattiloiden, osalta tutkimusta on tehty jonkin verran. Kaksi merkittävintä kattilatyyppejä tämän työn kannalta ovat arinakattila ja kuplaleijupetikattila. Näissä kattiloissa syntyvissä tuhissa on suuria eroja. Arinakattiloissa suurin osa tuhasta poistuu pohjatuhkana, jossa on usein mukana palamatonta ainesta eli hiiltä. Arinakattilan tuhissa ei ole mukana hiekkaa, kun taas leijupetikattiloissa pohjatuhkan sekaan sekoittuu suuri määrä petihiekkaa, mikä nostaa kattilan pohjan kautta poistuvan aineksen määrää. Leijupetikattilan tuhasta suurempi osa on kuitenkin lentotuhkaa, ja hiilen osuus etenkin pohjatuhkasta on hyvin pieni. Leijupetikattilassa palamislämpötila on matala, viipymäajat pitkiä, palaminen stabiilia ja sekoittuminen hyvää, jolloin esimerkiksi raskasmetallit ja dioksiinit sitoutuvat tuhkaan ja halogeenit kalkkiin (Laine-Ylijoki et al. 2002, s. 11). Taulukossa 14 on esitetty jätteenpoltossa syntyvien tuhkien jakaantuminen eri kattiloissa. (Korpilahti, 2004, s. 5) (Anttila & Korpilahti, 1998, s. 28)

Taulukko 14. Jätteenpolton tuhkien jakautuminen eri kattiloissa [%]. (Ranta & Wahlström, 2002, s. 31)

Kattilatyyppi	Pohjatuuhka	Lentotuuhka syklonilta/ekonomaiserilta	Lentotuuhka suodattimelta	APC- tuote ¹
Arinakattila	60-90	10-35	2-10	2-4
Kuplaleijupeti	22-30	6-8	61-72	
Kiertoleijupeti	20-30		70	

¹ happamien kaasujen käsittelystä syntyvät tuotteet, Air Pollution Control, APC

Kattilan palamislämpötilalla on vaikutusta tuhkan laatuun ja siihen, päätyvätkö metallit pohja- vai lentotuuhkaan. Esimerkiksi kadmiumin höyrystymislämpötila on noin 700 °C, jolloin se kulkeutuu savukaasujen mukana savukaasukanavaan. Kun savukaasu jäähtyy, kadmium tiivistyy tuhkahiukkasten pinnalle. Mitä paremmin tuhka eli pienhiukkaset saadaan eroteltua savukaasusta, sitä enemmän kadmiumia kertyy tuhkaan. Boori päätyy savukaasujen mukana helposti taivaalle, sillä se höyrystyy jo 150 – 200 °C:ssa. Arina- ja pölypoltossa, jossa lämpötila on yli 1000 °C, muodostuu sulamisen ja nopean jäähtymisen seurauksena pii- ja alumiinioksidista lasia, johon suurin osa raskasmetalleista ja muista epäorgaanisista aineista jää. (Korpilahti, 2004, s. 6)

Taulukossa 15 on esimerkki muutamien raskasmetallien jakautumisesta eri kattiloissa jätteenpolton yhteydessä. Kun huomioidaan se, kuinka eri aineet jakautuvat tuhkiin ja kuinka tuhkat jakautuvat eri kattiloissa, on voitu arvioida, että arinakattiloiden lentotuhkien pitoisuus on useita kymmeniä kertoja suurempi kuin leijupetikattiloiden lentotuhkissa. (Ranta & Wahlström, 2002, s. 32)

Taulukko 15. Alkuaineiden suhteellinen jakautuminen eri tuhkiin jätteenpolton yhteydessä. (Ranta & Wahlström, 2002, s. 33)

Alkuaine	Leijupetikattila, kuori-liete		Arinakattila, sekajäte	
	Pohjatuuhka/ kuona [%]	Lentotuuhka/ savukaasu [%]	Pohjatuuhka/ kuona [%]	Lentotuuhka/ savukaasu [%]
Arseeni (As)	25	75	40-60	60-40
Elohopea (Hg)	15	85	2	98
Kadmium (Cd)	3	97	10	90
Kromi (Cr)	30	70		
Lyijy (Pb)	10	90	70	30
Sinkki (Zn)			60	40

4.2.2 Kuorma

Kuorman, eli kattilan ”käyttöasteen” vaikutusta tuhkan laatuun on tutkittu melko vähän. VTT:n tekemässä tutkimuksessa vertailtiin samoilla polttoaineseoksilla matalan ja korkean kuorman aikana syntyviä tuhkia. Suurimmat erot löytyivät molybdeenin muodostumisessa, jossa viidellä eri polttoaineseoksella korkea kuorma antoi suuremman molybdeenin kokonaispitoisuuden. Sen sijaan kalsiumin ja kadmiumin kokonaispitoisuuksissa ei havaittu olevan eroa kuorman vaihteluiden suhteen. (Laine-Ylijoki et al. 2002, s. 25, 32)

Korkealle molybdeenipitoisuudelle ei löytynyt yksiselitteistä syytä, mutta yksi syy korkeampaan pitoisuuteen korkeilla kuormilla voi olla öljyn polttaminen. Korkeamman kuorman aikana petilämpötilat laskivat selvästi matalammalle tasolle, ja siksi toisinaan oli käytettävä öljyä tukipolttoaineena. Toisaalta öljyn käytön myötä myös rikkidioksidin määrän olisi pitänyt nousta, mutta tällaista ei tutkimuksessa havaittu. Lämpötilan lasku voi johtaa myös siihen, että haitallisten aineiden haihtuminen vähenee, jolloin niitä päätyy vähemmän lentotuhkaan. (Laine-Ylijoki et al. 2002, liite 2)

4.3 Tuhkan jälkikäsitely

Mikäli polttoaineella tai poltto-olosuhteilla ei voida vaikuttaa tuhkaan halutulla tavalla, on mahdollista käsitellä jo syntynyttä tuhkaa. Syntyneen tuhkan käsittelyvaihtoehtoja ovat muun muassa savukaasujen puhdistus, tuhkan varastointi sekä tuhkan pesut ja termiset käsittelyt.

4.3.1 Savukaasupuhdistimen vaikutus

Savukaasujen puhdistuksella on mahdollista vaikuttaa syntyvän tuhkan laatuun ja määrään. Savukaasua voidaan suodattaa ennen savukaasupesuria olevalla sähkösuodattimella tai pesurin jälkeen sijoitettavalla kuitusuodattimella sekä

sykloneilla. Savukaasun puhdistuksessa talteen otettava aines on lentotuhkaa, joka sisältää paljon epäpuhtauksia. (Ranta & Wahlström, 2002, s. 29)

Sähkösuodatinta käytettäessä suuret tuhkapartikkelit jäävät suodattimen ensimmäiseen kenttään, kun taas pienet kulkeutuvat viimeisiin kenttiin. Tätä lajittumista voitaisiin hyödyntää ja johtaa ensimmäiseen kenttään jäänyt puhtaampi tuhka eri säiliöön kuin muu sähkösuodattimelta tuleva tuhka. Usein kuitenkin niin suuri osa tuhkasta jää juuri ensimmäiseen kenttään, ettei pienimpien partikkelien erottamisella ole suurta vaikutusta ”puhtaamman” tuhkan haitallisten aineiden kokonaispitoisuuksiin. (Korpijärvi, ym., 2009, s. 21)

Kuitu- eli letkusuodatin voi olla sähkösuodatinta tehokkaampi tuhkan erottamisessa savukaasuista. Letkujen pinnalle kertyy tuhkaa, joka toimii ikään kuin lisäsuodattimena ja samalla savukaasut reagoivat letkuihin tarttuneen tuhkan kanssa. Tällöin eri tuhkareaktiot voivat mennä loppuun asti. (Vakkilainen, 2013)

Eräs keino tuhkan hallitsemiseksi on tuhkan luokittelu. Luokittelussa kuiva tuhka jaetaan karkeisiin ja hienoihin jakeisiin partikkelikoon ja ominaispainon perusteella. Tämä jako voidaan tehdä esimerkiksi ilmaluokitteluna tai seuloilla, joissa on ultraäänivärähtelijöitä. Kaikkein pienimmissä hiukkasissa reaktiivisten, liukoisten aineiden sekä raskasmetallien konsentraatio on kaikkein suurin. Tämän vuoksi pienten partikkelien erottaminen muusta tuhkasta on tehokas keino vähentää tuhkan haitallisuutta ja pienentää haitallisen tuhkan määrää. Puu-turvetuhkalle tehdyssä tutkimuksessa (Korpijärvi, ym., 2009, s. 41) ilmaluokittelussa saadussa karkeammassa jakeessa esimerkiksi arseenin pitoisuus sekä kromin, molybdeenin ja sulfaatin liukoisuudet olivat huomattavasti käsittelemätöntä puu-turvetuhkaa alhaisemmat. (Korpijärvi, ym., 2009, s. 21)

4.3.2 Tuhkan varastointi

Tuhkan laadun muutoksiin vaikuttaa myös varastointi eli ikäännyttäminen. Varastoinnin aikana tuhka neutraloituu ilman hiilidioksidin ja kosteuden kanssa. Tällöin tuhkan pH-arvo laskee ja aineiden liukoisuuskäyttäytyminen voi muuttua. Ikäännyttäminen voidaan tehostaa hiilidioksidin avulla. Korpijärven ym. tutkimuksessa havaittiin, että maarakennukseen kelpaamattoman turve-puutuhkan tehostettu ikäännyttäminen 10 viikon ajan kosteuskammiossa toisten aineiden kohdalla lisää liukoisuutta ja toisten kohdalla laskee sitä. Esimerkiksi seleenin ja sulfaatin liukoisuudet nousivat niin, etteivät ne enää ikäännyttämisen jälkeen sopineet päällystettyyn maarakentamiseen. Kun ikäännyttämistä jatkettiin aina 20 viikkoon saakka, liukoisuus useammin väheni kuin nousi, mutta väheneminen ei välttämättä ollut riittävä alkuperäisen tason saavuttamiseksi. Vertailun vuoksi testissä oli myös tuhkanäyte, jota säilytettiin 20 viikkoa muovipussissa huoneenlämmössä. Tällöin useamman aineen liukoisuus nousi, mutta toisaalta esimerkiksi bariumin liukoisuus väheni, jolloin tuhka täytti päällystetylle maarakentamiselle annetut raja-arvot. (Korpijärvi, ym., 2009, ss. 21, 38, 63)

Toisessa tutkimuksessa (Kyyhkynen et al. 2010, s. 80) tuhkaa varastoitiin vuoden ajan läjitettynä ilman katosta ja analyysit tehtiin kolmen kuukauden välein. Tuloksissa todettiin, että vuoden aikana esimerkiksi bariumin, kromin (kokonaispitoisuus), kuparin, antimoinin, sinkin liukoisuudet vähenivät. Sen sijaan seleenin ja sulfaatin liukoisuudet lisääntyivät. Kokonaispitoisuuksien osalta yhtä selkeitä linjoja ei ollut havaittavissa. Yhdenkään aineen kokonaispitoisuus ei noussut tai vähentynyt suoraan ajan suhteessa (Kyyhkynen et al. 2010, s. 83)

Varastoinnin kestolla, eli kontaktiajalla todettiin myös olevan vaikutusta. Kun kontaktiaikaa tuhkan ja varastointiympäristön välillä pidennettiin yhdestä vuorokaudesta seitsemään vuorokauteen, sulfaattia liukeni vähemmän. Sen sijaan kadmiumin liukoisuus kasvoi kontaktiajan pidentyessä. (Laine-Ylijoki et al. 2002, s. 32)

Eräissä tutkimuksissa (Laine-Ylijoki et al. 2002, s. 28) todettiin, että tuhkien neutraloituminen ilmakehän hiilidioksidin kanssa ei todennäköisesti lisää liukoisuuksia. Tutkimuksen mukaan happamissa olosuhteissa, pH:n ollessa alle 5, liukeni eniten kadmiumia ja sinkkiä. pH:n noustessa neutraaliksi kromin, molybdeenin, seleenin ja vanadiinin liukoisuus oli merkittävää, ja emäksissä olosuhteissa, kun pH oli yli 9, liukeni eniten kromia ja molybdeeniä. Etenkin puupohjaisissa tuhissa on paljon kalsiumia, mikä nostaa tuhkan pH-arvoa, jolloin esimerkiksi myös lyijyn liukoisuus voi nousta (Korpijärvi, ym., 2009, s. 19). Suolojen, eli natriumin, kaliumin, kalsiumin ja sulfaatin liukoisuuksiin pH-arvo ei juuri vaikuttanut.

4.3.3 Muut menetelmät

Erilaisilla pesumenetelmillä voidaan vähentää haitallisten aineiden liukoisuutta. Pienellä vesilisäyksellä saadaan helppoliukoiset suolat erottumaan. Raskasmetallien ja muiden niukkaliukoisten yhdisteiden erottaminen on suurillakin vesimäärillä vaikeaa, mutta se onnistuu happopesulla. Happopesu on kuitenkin kallis vaihtoehto, sillä jo valmiiksi emäksisen tuhkan käsittelyyn happoa kuluu paljon. Lisäksi on järjestettävä pesuissa syntyneiden jätevesien kunnollinen käsittely. (Korpijärvi, ym., 2009, s. 21)

Raskasmetallien poistaminen on mahdollista myös erilaisilla kuumennusmenetelmillä. Termiset menetelmät perustuvat haitallisten aineiden höyrystymiseen noin 1300-1500 °C:ssa ja poistumiseen kaasujen mukana. Kaasuissa metallit tiivistyvät ja ne voidaan erottaa. Suolahapon vaikutuksesta metallit muodostavat klorideja, ja ne voidaan poistaa tuhasta lähes kokonaan 900 °C:ssa. Tällöin myös energiaa kuluu vähemmän kuin muissa termisissä menetelmissä. Höyrystymättömät aineet poistetaan sulatteena tai sintrattuna, ja joissakin menetelmissä tuhka voidaan rakeistaa lietteen kanssa ennen sintrausta. Termiset menetelmät kuluttavat kuitenkin paljon energiaa ja ovat siten kalliita, eikä tuhka välttämättä puhdistu riittävästi. (Korpijärvi, ym., 2009, s. 21)

5 AIEMMAT TUHKA-ANALYYSIT

Osana normaalia tuhkan laaduntarkkailua energiayhtiö teettää laitoksiltaan otetuista tuhkanäytteistä tuhka-analyysejä. Analyysituloksia muutamalta viime vuodelta on tässä työssä tutkittu ja käytetty pohja-aineistona. Tuhkanäytteet voivat olla vuoden tai lyhyemmän ajanjakson aikana koottuja kokoomanäytteitä tai yksittäisiä kertonäytteitä, ja analyysit laaduntarkkailutestejä. Tarkastelun alla on tuhkanäytteitä noin 30 energiantuotantolaitoksesta eri puolilta Suomea.

Näissä laitoksissa poltetaan kiinteitä polttoaineita (KPA), joista tärkeimmät polttoaineet ovat metsähake, kokopuuhake, rankahake, metsätähdehake, kuori, sahanpuru, kantomurske, puupelletit sekä pala- ja jyrshinturve. Lisäksi lähes jokaisessa laitoksessa on käynnistys- ja varapolttoaineena kevyttä (POK) tai raskasta polttoöljyä (POR). Tuhkanäytteitä otettaessa on merkitty ylös käytetty polttoaine, mutta polttoaineista ei ole teetetty alkuaineanalyysejä. Näin ollen ei voida tutkia täsmällisesti polttoaineen vaikutusta tuhkaan. Tässä kappaleessa polttoaineet on luokiteltu vain puuksi, turpeeksi tai pelletiksi.

Laitoksilla on useita erilaisia ja teholtaan vaihtelevia kattiloita. Selkeyden vuoksi tässä työssä tutkittavia arinakattiloita ei ole jaoteltu alaluokkiin eikä arina- ja kuplaleijupetikattiloiden lisäksi muita kattilatyyppejä ole niiden pienen lukumäärän vuoksi huomioitu lainkaan. Taulukossa 16 on esitelty kattilat, joista muodostuneiden tuhkien analyysejä on käytetty pohja-aineistona.

Taulukko 16. Pohja-aineistoon kuuluvat kattilat ja niiden lukumäärät.

Polttoainetehto [MW]	Arinakattila	Kuplaleijukattila
<5	20	
5-10	4	2
10-20	1	3
>20		3
Yhteensä	25	8

Taulukosta nähdään, että suurin osa tuhkaa tuottavista kattiloista on pieniä, polttoaineteholtaan alle 5 MW:n kattiloita ja yli 20 MW:n kattiloita on vain muutama. Keskimäärin arinakattilat ovat pienempiä kuin leijukattilat. Tyypillisimpiä kattiloita ovat noin 2 MW:n arinakattila ja noin 15 MW:n kuplaleijupetikattila.

Analysoituja tuhkanäytteitä on 65 kappaletta. Näistä näytteistä on tehty 37 maarakennuskelpoisuus-, 38 lannoitekelpoisuus- ja 53 kaatopaikkakelpoisuusanalyysiä.

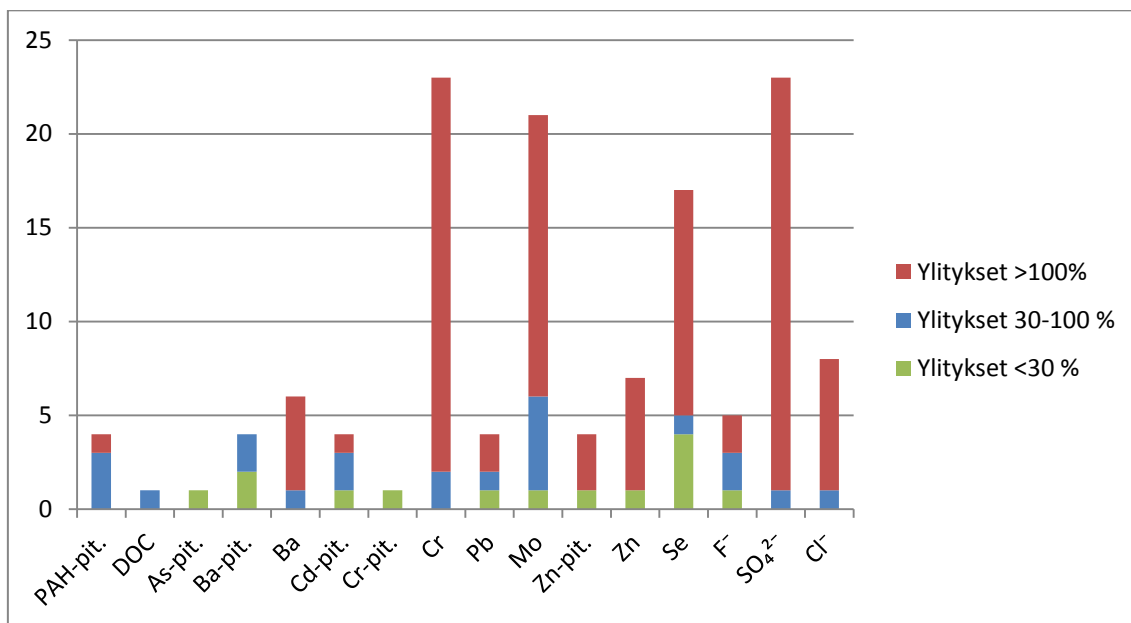
Analyysituloksia on tarkasteltu useista eri näkökulmista. Tulokset on jaoteltu kattilatyypin, analysoidun tuhkan ja käytetyn polttoaineen perusteella. Lisäksi on tarkasteltu, minkä aineiden kohdalla raja-arvot ylittyvät. Näiden jaottelujen avulla on saatu selville tyypillisimmät ongelmat.

Seuraavissa kappaleissa olevissa kuvissa 5-10 on esitetty erikseen eri käyttötarkoituksille, kuinka monta raja-arvon ylitystä on tullut milläkin alkuaineella. Ylitykset on luokiteltu kolmeen osaan siten, että vihreällä on merkitty ylitykset, jotka ovat alle 30 % suurempia kuin annettu raja-arvo, sinisellä on merkitty ylitykset, joissa mitattu pitoisuus on 30-100 % suurempi kuin raja-arvo ja punaisella ylitykset, jotka ovat 100 % suurempia kuin annettu raja-arvo.

Niin maarakennus-, lannoite- kuin kaatopaikkakohteissa on kahdet eri raja-arvot. Näistä ensimmäiset ovat tiukemmat ja toiset sallivat korkeammat haitallisten aineiden pitoisuudet. Selvää on, että tiukemmat rajat läpäisee harvempi näyte kuin löyhemmät rajat.

5.1 Maarakennuskäyttö

Pohja-aineistoon kuului yhteensä 37 maarakennuskelpoisuusanalyysiä, joista peitetyn maarakennuksen raja-arvot täytti 11 % tuhkista ja päällystetyn maarakentamisen 38 % tuhkista.

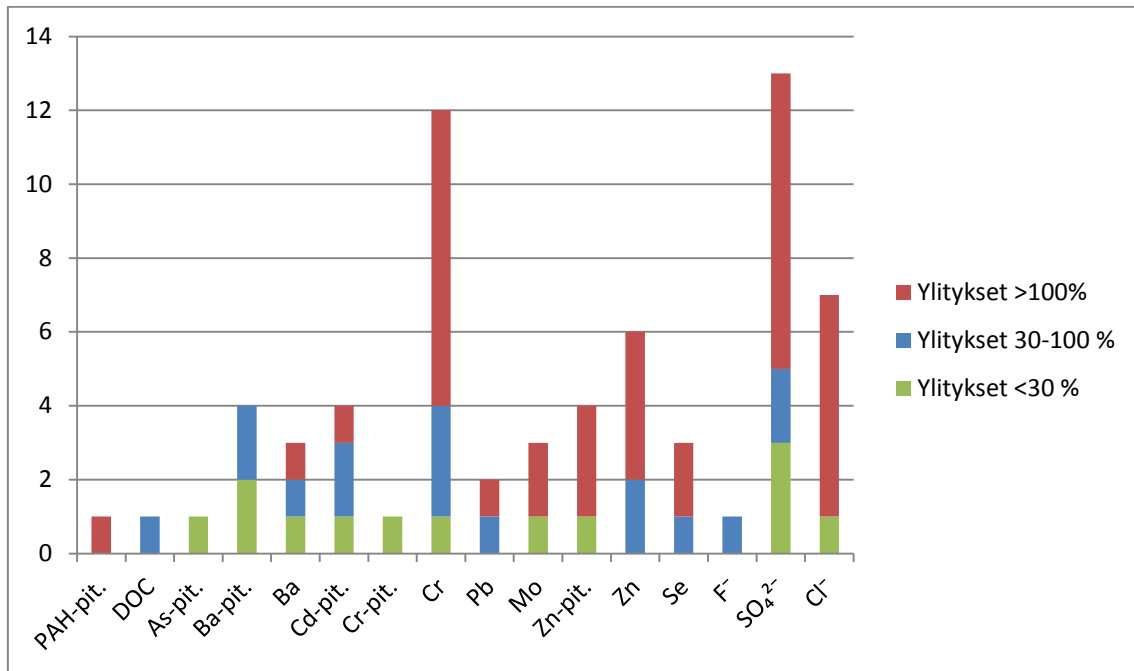


Kuva 5. Peitetyn maarakennuksen raja-arvojen ylitykset. Kuvassa on vain aineet, joiden kohdalla ylityksiä oli.

Peitetyn maarakennuksen raja-arvot ovat tiukemmat kuin päällystetyn maarakennuksen. Suurimmat ongelmat peitetyn maarakennuksen osalta olivat liukoiset kromi (23 raja-arvon ylitystä/ 37 tutkittua tuhkanäytettä), sulfaatti (23/37) ja molybdeeni (21/37). Myös seleeni ylitti raja-arvon useasti (17/37). Näiden aineiden osalta ylitykset olivat myös hyvin selviä, sillä suurin osa näytteistä ylitti raja-arvon yli 100 %:lla. Kunkin aineen kohdalla eniten ylityksiä syntyi arinakattilan pohjatuhkan analyyseissa, mutta suhteellisesti lentotuhka oli huonointa, sillä yksikään kymmenestä lentotuhkanäytteestä ei kelvannut peitettyyn ja vain yksi päällystettyyn maarakennukseen.

Ylityksiä oli niin puun, turpeen kuin pelletin kohdalla. Ongelmallisin polttoaine oli puu, sillä esimerkiksi 20 puutuhkanäytteestä 16 ylitti liukoisen kromin ja 13 sulfaatin raja-arvon. Polttoaineen ollessa seosta, jossa puolet on puuta ja puolet turvetta, sulfaatin (5/6), seleenin (4/6) ja molybdeenin (4/6) liukoisuuksien raja-arvot ylittyivät useammin kuin alittuivat. Tuhkanäytteitä, joissa polttoaineena oli yli puolet turvetta sisältävää

seosta, oli vain kaksi. Näissä kummassakin niin molybdeeni kuin sulfaatti ylitti raja-arvot.

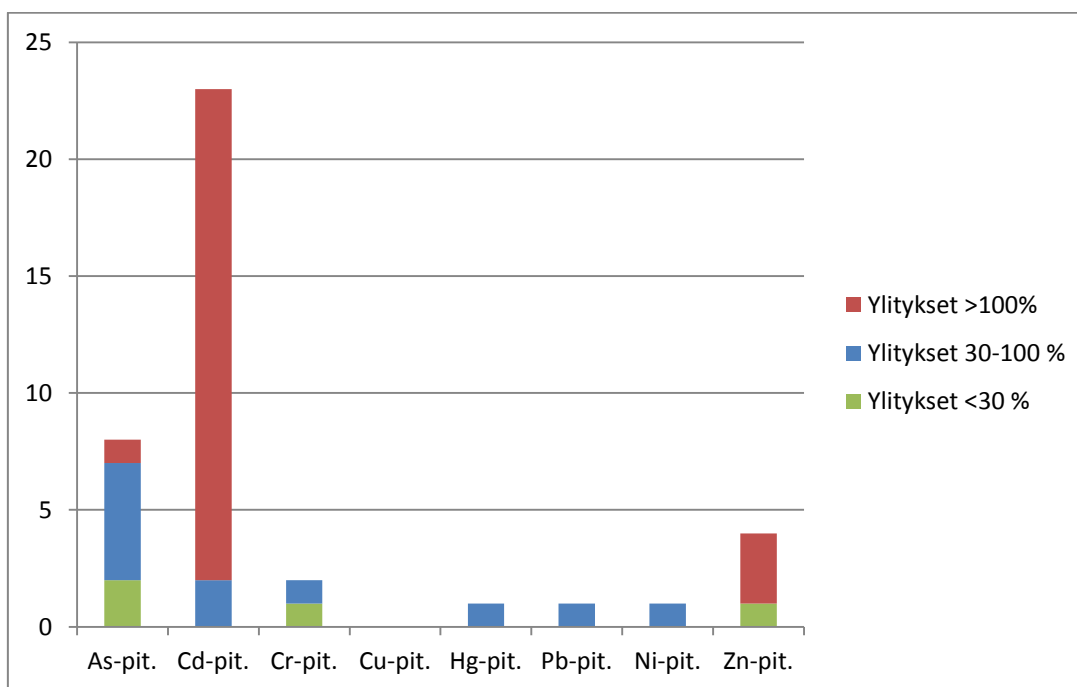


Kuva 6. Päälystetyn maarakennuksen raja-arvojen ylitykset. Kuvassa on vain aineet, joiden kohdalla ylityksiä oli.

Päälystetyn maarakennuksen tuhka-analyseissä liukoisen kromin ja sulfaatin raja-arvojen ylityksiä oli selvästi enemmän kuin muiden aineiden raja-arvojen ylityksiä. Myös kloridi aiheutti useita raja-arvojen ylityksiä. Turvetta sisältävien polttoaineiden poltossa syntyneiden tuhkan raja-arvojen ylitykset vähenivät selvästi, ja puupolttoaineidenkin osalta vähennystä tapahtui jonkin verran. Sen sijaan pellettituhkan kohdalla oli monia aineita, joiden liukoisuus tai pitoisuus oli niin korkea, että ne ylittivät myös päälystetyn maarakentamisen raja-arvot.

5.2 Lannoitekäyttö

Lannoitekelpoisuusanalyysi tehtiin 38 tuhkanäytteelle. Näistä 24 % täytti tiukemmat maa- ja puutarhalannoitteen raja-arvot ja 74 % löyhemmät metsälannoitteen raja-arvot. Lannoitekelpoisuusanalyysija tarkasteltaessa huomioitiin vain haitta-aineet, sillä tuhkista ainoastaan viisi ei täyttänyt lannoitteille asetettuja muita vaatimuksia. Kaikissa tapauksissa kyse oli arinakattilan pohjatuhkasta. Maa- ja puutarhatalouden osalta ongelmana oli kahdessa tuhkassa liian alhainen kokonaisneutraloivakyky polttoaineen ollessa puu-turve-seosta tai pellettiä. Metsätalouslannoitekäyttöön liian alhaiset fosfori+kalium –pitoisuudet mitattiin kolmessa eri tuhkassa: turpeen, turve-puuseoksen sekä pelletin tuhkassa. Lisäksi pellettituhkassa kalsiumpitoisuus oli liian alhainen.



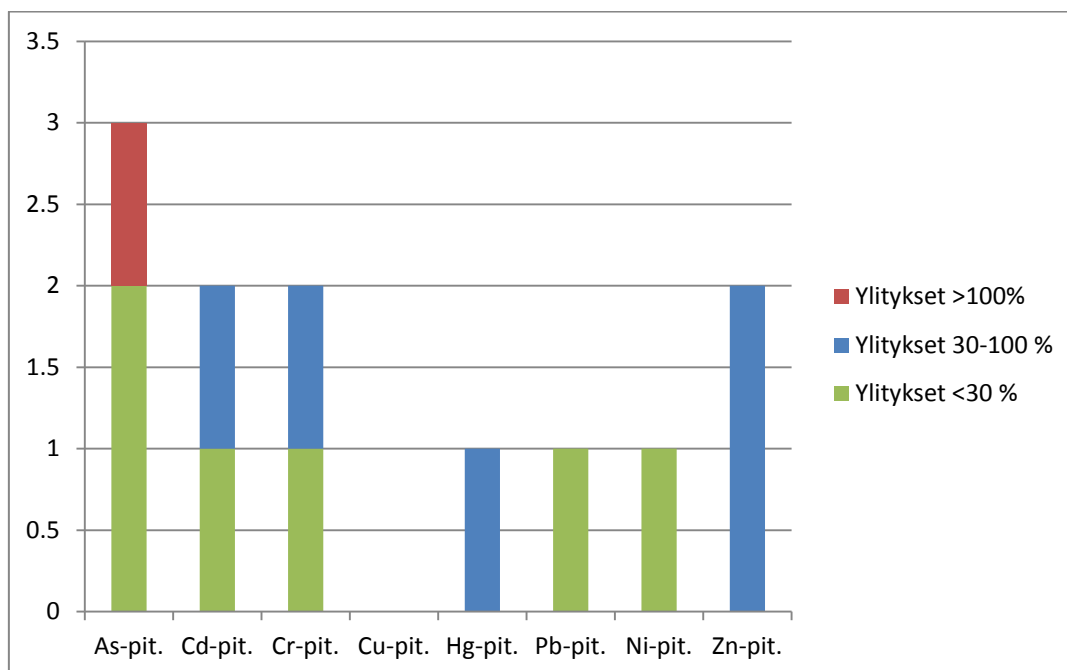
Kuva 7. Maa- ja puutarhatalouslannoitteen raja-arvojen ylitykset.

Maa- ja puutarhatalouden kohdalla selvästi ongelmallisimpia haitta-aineita olivat kadmium ja arseeni. Kadmiumilla ylityksiä oli eniten (23 raja-arvon ylitystä/38 tutkittua

tuhkanäytettä) ja lisäksi suurimmassa osassa ylitys oli yli 100 %. Eniten kadmiumpitoisuuden ylityksiä syntyi puupolttoaineiden tuhkissa (16/21). Arseenipitoisuuden ylitykset sen sijaan nousivat, kun polttoaineessa oli mukana turvetta (8/13). Sinkkipitoisuuden raja-arvo ylittyi vain puupolttoaineen kohdalla (4/21).

Lentotuhkassa oli runsaimmin eri raja-arvojen ylityksiä, etenkin kadmiumin osalta (10/11). Myös lento- ja pohjatuhkan seos ylitti useasti kadmiumin raja-arvon (7/9). Kaikki sinkkipitoisuuden ylitykset tapahtuivat puun poltossa syntyvällä lentotuhkalla (4/7).

Arinakattilan tuhkat soveltuivat lentotuhkien osalta hieman paremmin lannoitekäyttöön, kun taas leijupetikattilan tuhkat olivat parempia pohjatuhkien osalta.



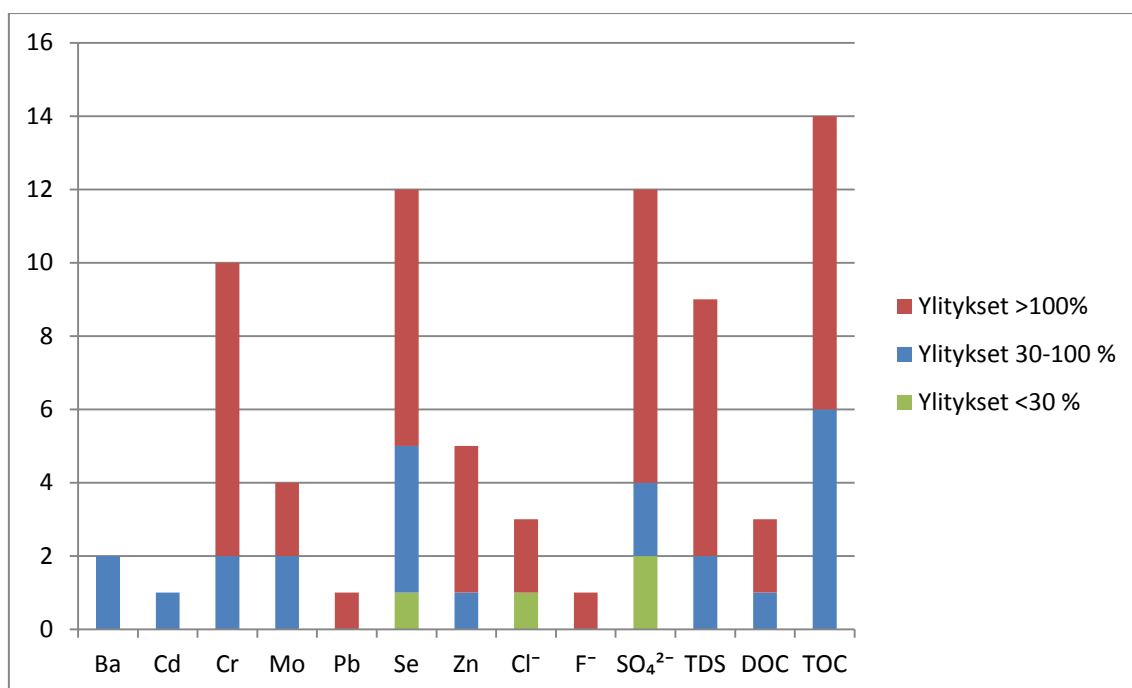
Kuva 8. Metsätalouselannoitteen raja-arvojen ylitykset.

Metsätalouselannoitekelpoisuuden vaatimukset täyttyivät huomattavasti useammin kuin maa- ja puutarhatalouden vaatimukset. Eniten ongelmia tuotti arseeni, jonka ylitykset

olivat niin lukumäärältään (3/38) kuin pitoisuudeltaan suurimmat. Arseenipitoisuus ylittyi ainoastaan puun ja turpeen seospolton tuhkassa.

5.3 Kaatopaikkasijoitus

Kaatopaikkakelpoisuusanalyysija tehtiin enemmän kuin maarakennus- tai lannoiteanalyysija. Tavanomaisen jätteen kaatopaikalle kelpasi 53 tuhkanäytteestä 43 % ja vaarallisen jätteen kaatopaikalle, jonne raja-arvot eivät olleet niin tiukat, soveltui 68 % tuhkista.



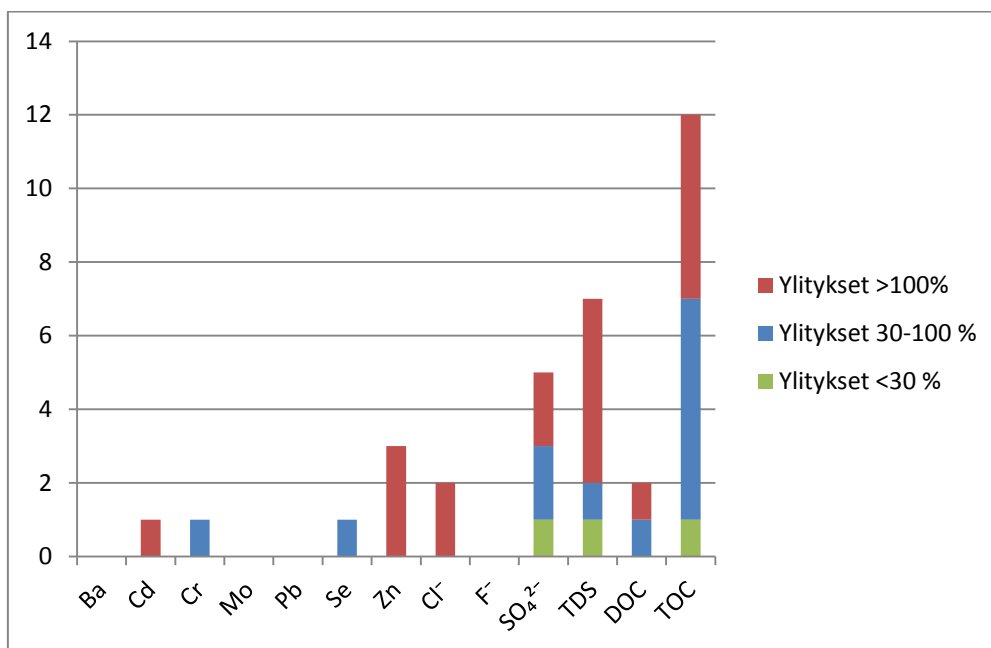
Kuva 9. Tavanomaisen jätteen kaatopaikan raja-arvojen ylitykset. Kuvassa on vain aineet, joiden kohdalla ylityksiä oli.

Tavanomaisen jätteen kaatopaikan raja-arvot ylittyivät useiden aineiden kohdalla. Eniten ja suurimpia ylitykset olivat TOC:n eli orgaanisen hiilen kokonaispitoisuuden (14 raja-arvon ylitystä/53 tutkittua tuhkanäytettä) sekä seleenin (12/53) ja sulfaatin

(12/53) liukoisuuksien kohdalla. Myös kromin liukoisuus (10/53) ja liuenneiden aineiden kokonaismäärä eli TDS (9/53) oli usein reilusti annettua raja-arvoa suurempi.

Puuta poltettaessa syntyi suurin osa seleeni-, sulfaatti- ja TDS-ylityksistä. Myös TOC-ylityksiä oli paljon puutuhkalla (5/26), mutta prosentuaalisesti vielä enemmän puun- ja turpeen seostuhkalla (6/12). Myös pellettituhkan kromiliukoisuus oli ongelmallinen (3/4).

Sekä leijupeti- että arinakattilan lentotuhkassa oli paljon ylityksiä. Pohjatuhkan osalta ero kattiloiden välillä oli suurempi, sillä leijupetikattilan kolmesta pohjatuhkasta yksikään ei sopinut tavallisen jätteen kaatopaikalle, mutta arinakattilan yli kahdestakymmenestä pohjatuhkasta yli puolet soveltui.



Kuva 10. Vaarallisen jätteen kaatopaikan raja-arvojen ylitykset. Kuvassa on vain aineet, joiden kohdalla ylityksiä oli.

Vaarallisen jätteen kaatopaikan raja-arvoista eniten ylityksiä oli TOC:lla, ja merkille pantavaa on, että TOC-ylityksien määrä ei juuri laskenut tavanomaisen jätteen

kaatopaikan raja-arvoihin verrattuna. Näytteistä on niin tavanomaisen kuin vaarallisen jätteen kohdalla huomattavissa se, että eniten (11/14) TOC-ylityksiä syntyi arinakattilan pohja- tai seostuhkilla, mutta ei koskaan kuplapetikattilan pohjatuhkalla.

5.4 Johtopäätökset

Pohja-aineistona käytettäviä aiemmin tehtyjä tuhka-analyyseja on runsaasti, yli 120, mutta toisaalta näytteitä on myös hyvin monenlaisia. Kun niistä halutaan tutkia pienempiä kokonaisuuksia, esimerkiksi arinakattilassa turpeen poltossa syntyvää lento- ja pohjatuhkaa, ei analyyseja jää yhteen kategoriaan kovin montaa. Tällaisista liian pienen otannan kategorioista ei voi analyysien avulla päätellä kovinkaan paljon, mutta tuhkanäytteiden analyyseistä huomataan kuitenkin muutamia suuria linjoja: prosentuaalisesti useammin raja-arvot alittivat eli parempilaatuisia olivat pohjatuhkat kuin lentotuhkat ja leijupetikattilan tuhkat kuin arinakattilan tuhkat.

Pohjatuhkan hyvälaatuisuutta selittää muutama eri tekijä. Kuten teoriaosuudessa mainittiin, leijupetikattilassa lämpötilat ovat matalia, jolloin aineiden höyrystyminen on vähäisempää. Tällöin paljon esimerkiksi haitta-aineita jää pohjatuhkaan, mutta koska pohjatuhkan seassa on paljon hiekkaa tai muita inerttejä aineita, pitoisuudet ovat alhaisia. Arinakattilassa palamislämpötilat ovat keskimäärin korkeampia kuin leijupetikattilassa, jolloin enemmän haitta-aineita päätyy lentotuhkaan. Näin ollen pohjatuhkan pitoisuudet jäävät arinakattilassakin alhaisemmiksi. Lisäksi lentotuhkaan päätyy runsaasti aineita, jotka liukenevat helposti ja tällöin kaatopaikka- ja maarakennuskelpoisuus on vaikeampi saavuttaa.

Leijupetikattilassa lentotuhka on edellä mainitusta syystä parempilaatuista kuin arinakattilassa ja se selittää osaltaan sitä, miksi leijupetikattilan tuhkat ovat parempilaatuisia. Lisäksi leijupetikattilassa materiaalin sekoittuminen on hyvää ja viipymäaika pitkä, jolloin myös TOC:n osuus jää hyvin alhaiseksi, ja tämän takia leijupetikattilan tuhkat kelpaavat useammin esimerkiksi kaatopaikalle. Arinakattilan tuhkissa, etenkin pohjatuhkassa taas palamattomia voi olla hyvin runsaasti.

Kaatopaikkakelpoisuusanalyysija tarkasteltaessa huomattiinkin, että suurin osa TOC-ylityksistä tapahtui arinakattilan pohja- tai seostuhkalla.

Se, että lannoitekäyttöön kelpasivat lentotuhkien osalta parhaiten arinakattilan tuhkat, ei täsmää täysin teoriaosuuden kanssa, sillä eniten haitta-aineita pitäisi olla juuri arinakattilan lentotuhkassa. Otanta on kuitenkin melko pieni, ja poikkeukselliset tuhkat voivat vääristää tuloksia.

Huonoiten tuhkat kelpasivat maarakennuskäyttöön, ja suurin syy tähän oli liian korkeat liukoisuudet. Maarakennuskäytössä liukoisuuksien raja-arvot ovat selvästi tiukemmat kuin kaatopaikkakäytössä. Sen sijaan lannoitekelpoisia tuhkia oli eniten. Lannoitekelpoisuuteen vaikuttavia raja-arvoja oli vähiten, eikä siinä otettu huomioon liukoisuuksia.

Eniten tuhkanäytteitä on otettu tilanteissa, joissa polttoaineena on ollut puupohjainen polttoaine, kuten metsähake. Tämän vuoksi puupolttoaineiden kohdalla on myös lukumäärällisesti eniten raja-arvojen ylityksiä. Toisaalta yhtiön pääasiallinen polttoaine KPA-laitoksilla on puu, joten juuri nämä ovat yhtiön kannalta ongelmalliset.

Eniten ongelmia tuottavia liukoisia haitta-aineita ovat kromi, molybdeeni, seleeni ja sulfaatti. Nämä ylittyvät eri polttoaineilla, ja tuloksista on vaikea nähdä, millä polttoaineella ylityksiä olisi suhteellisesti eniten. Esimerkiksi kaatopaikkakelpoisuuden sulfaattiliukoisuusraja ylittyi useimmin puulla, mutta maarakennuksessa turpeella ja turve-puu-seoksella. Tämä voisi selittyä aiemmin mainitulla asialla eli sillä, että maarakennuskelpoisuuden raja-arvot ovat tiukemmat kuin kaatopaikkakelpoisuuden. Tällöin maarakennuskäytön raja-arvot ylittyvät useammilla polttoaineilla, ja ylityksien suhteellinen osuus kunkin polttoaineen kohdalla kasvaa, vaikka kyseisen polttoaineen tuhkanäytteitä ei olisikaan kovin montaa.

Analyysistä voidaan pitoisuuksien suhteen todeta sama kuin teoriaosuudessa, eli kadmiumpitoisuus on ongelma vain tuhkillä, joiden polttoaineessa on ollut vähintään puolet puuta. Vastaavasti arseenipitoisuus on ylittynyt vain tuhkillä, jotka ovat

syntyneet poltettaessa turvetta sisältäviä polttoaineita. Pellettituhkan suurelle kromiliukoisuudelle ei löydy tukea teoriaosuudesta, mutta mahdollista on, että kromiliukoisuus johtuisi jostain muusta kuin polttoaineesta, esimerkiksi kattilarakenteista.

6 TUHKAKOKEET

Diplomityöhön päätettiin sisällyttää tutkimukset kahdella laitoksella, joiden avulla voidaan käytännössä tarkastella tuhkan laatuun vaikuttavia tekijöitä. Tuhkakokeisiin käytettäviksi laitoksiksi valikoitui kaksi erilaista laitosta Etelä- ja Lounais-Suomesta. Laitosten tiedot on esitelty taulukossa 17.

Taulukko 17. Tuhkakoelaitosten tiedot.

Ominaisuus	LAITOS A	LAITOS B
Kattila	kuplaleijupeti, 6 MW	viistoarina, 5 MW
Sk-puhdistus	letkusuodatin	sähkösuodatin
Polttoaineet	metsätähdehake rankahake kantomurska kuori sahanpuru	rankahake palaturve
Tuhkalaadut	kuiva pohjatuhka kuiva lentotuhka pohjatuhkan sekaan tulee tuhkaa myös sk-kanavasta (konvektiolta ja luvolta)	märkä pohjatuhka (kosteus >40 %) kuiva lentotuhka
Tuhka-analyysit	Perusmäärittelyjä ja vastaavuustestauksia lannoite- ja kaatopaikkakelpoisuudesta	Perusmäärittelyjä ja vastaavuustestauksia lannoite- ja kaatopaikkakelpoisuudesta
Tutkimuksen kohde	Kuinka lentotuhka saadaan pysymään lannoitekelpoisena? Mikä on polttoaineen vaikutus lannoitekelpoisuuteen? Mikä on lämpötilan vaikutus lannoitekelpoisuuteen?	Kuinka vähennetään Cd:n ja Zn:n määrää? Kuinka polttoaineella voidaan vaikuttaa lentotuhkan laatuun?
Tuhkakoe	16.-20.3.2015	2.3.2015 ja 18.3.2015

Tuhkakokeet toteutettiin maaliskuussa 2015 liitteessä I esiteltävien mittausjärjestelyiden mukaisesti. Laitoksella A tutkittiin sekä leijupedin lämpötilan että polttoaineen vaikutusta tuhkaan. Laitoksella B tutkittiin polttoaineen vaikutusta tuhkaan. Tällöin pystyttiin vertaamaan myös leijupeti- ja arinakattilalla syntyviä tuhkia toisiinsa. Polttoaineen vaikutusta tuhkaan tutkittaessa oli tärkeää selvittää myös polttoaineen ominaisuudet. Tämän takia näytteitä otettiin niin tuhkasta kuin polttoaineista.

6.1 Tutkittavat tuhkat

Laitoksella A ongelmia aiheutti lentotuhka ja sen analyysitulosten vaihtelu. Lentotuhka ei aiempien analyysien perusteella täyttänyt tavanomaisen jätteen kaatopaikalle, maa- ja puutarhataloudessa käytettävälle lannoitteelle eikä peitettyssä tai päällystetyssä maarakentamisessa käytettävälle tuhkalle asetettuja raja-arvoja. Lentotuhka soveltui vaarallisen jätteen kaatopaikalle ja metsätaloudessa käytettäväksi. Tuhkalle on olemassa metsätalouden lannoitekäyttökohde, joten yksi tuhkakokeiden tavoite on selvittää, kuinka tuhkan lannoitekelpoisuus voidaan varmistaa. Taulukossa 18 on esitelty tarkemmin laitoksella A aiemmin tehtyjen tuhka-analyysien tuloksia.

Taulukko 18. Laitoksen A tuhkista tehtyjen tuhka-analyysien tulokset.

Laitos A				
Raja-arvot ylittävät liukoisuudet ja kokonaispitoisuudet (taulukkoon merkitty”-pit.”)				
	lentotuhka 11/2013	lentotuhka 01/2014	lentotuhka 03/2014	lentotuhka 06/2014
tavanomaisen jätteen kaatopaikka	SO ₄ ²⁻ , TDS, TOC	Mo, Se ja SO ₄ ²⁻	ei analyysia	ei analyysia
vaarallisen jätteen kaatopaikka	TOC, LOI	kelpaa	ei analyysia	ei analyysia
maa- ja puutarhatalouden lannoite	Cd-pit., Zn-pit.	As-pit., Cd-pit.	As-pit., Cd-pit., Hg-pit.	Cd-pit., Pb-pit.
metsätalouden lannoite	kelpaa	As-pit.	As-pit., Hg-pit.	Cd-pit., Pb-pit.
maarakennus, peitetty	PAH-pit., Cr, Mo, Se, SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻	PAH-pit., Cr, Mo, Se, SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻	ei analyysia	ei analyysia
maarakennus, päällystetty	SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻	Cr, Mo, Se, SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻	ei analyysia	ei analyysia

Tutkittavaksi kohteiksi valittiin laitoksella A lentotuhka sekä savukaasukanavasta konvektiotulistimelta ja ilman esilämmittimeltä eli luvolta saatavan tuhkan sekoitus. Konvektio-luvotuhka johdetaan samalle lavalle pohjatuhkan kanssa ja lentotuhka menee omalle lavalleen. Nämä tuhkat poistuvat kattilan yläosasta, ja nyt voitiin tarkkailla, muuttuuko yläosasta poistuvan tuhkan koostumus lämpötilan tai polttoaineen vaihdellessa. Tuhkille tehtiin lannoite- ja kaatopaikkakelpoisuusanalyysit. Laitoksen tuhkalle aiemmin tehtyjen kolonnikokeiden ja kaksivaiheisten ravistelutestien tulokset vastaavat melko hyvin toisiaan. Viimeisimmän analyysin mukaan tutkimuksissa olisi kuitenkin käytettävä sekä kolonnikoetta että ravistelutestiä, ja tämän takia tuhkalle oli tehtävä ainakin yksi perusmäärittely. Lisäksi tuhkakokeiden aikana otettiin näytteitä polttoaineista ja teetettiin niistä polttoaineanalyysit. Näin voitiin tutkia tarkemmin polttoaineen vaikutusta tuhkan laatuun.

Laitoksella B oli teetetty vain yksi tuhka-analyysi lentotuhkasta ja yksi pohjatuhkasta. Lentotuhka ei analyysin perusteella kelpaa tavanomaisen tai vaarallisen jätteen kaatopaikalle eikä lannoitteeksi. Sitä ei myöskään voida käyttää peitettyssä eikä päällystetyssä maarakentamisessa. Pohjatuhka sen sijaan soveltuu kaikkiin muihin kohteisiin, paitsi peitettyyn maarakennukseen. Tuhkakokeessa pyrittiin selvittämään, voidaanko tuhkan kadmium- ja sinkkipitoisuutta lentotuhkassa vähentää. Taulukossa 19 on yksityiskohtaisemmat tiedot laitoksen tuhka-analyyseistä.

Taulukko 19. Laitoksen B tuhkista tehtyjen tuhka-analyysien tulokset.

Laitos B		
Raja-arvot ylittävät liukoisuudet ja kokonaispitoisuudet (taulukkoon merkitty"-pit.")		
	lentotuhka 05/2013	pohjatuhka 05/2013
tavanomaisen jätteen kaatopaikka	Se, SO ₄ ²⁻ , TDS	kelpaa
vaarallisen jätteen kaatopaikka	SO ₄ ²⁻ , TDS	kelpaa
maa- ja puutarhatalouden	Cd-pit., Zn-pit.	kelpaa

lannoite		
metsätalouden lannoite	Cd-pit., Zn-pit.	kelpaa
maarakennus, peitetty	Cd-pit., Zn-pit., Cr, Mo, Zn, Se, F, SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , DOC	Ba, Cr, Pb
maarakennus, päällystetty	Cd-pit., Zn-pit., Zn, Se, F, SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , DOC	kelpaa

Tutkittavaksi tuhiksi valittiin laitokselta B sekä pohja- että lentotuhka, joille kummallekin tehtiin lannoite- ja kaatopaikkakelpoisuusanalyysit. Tuhkille ei ole aiemmin tehty perusmäärittelyjä, ja sen vuoksi tuhkakokeiden yhteydessä päätettiin tehdä perusmäärittely kummallekin tuhalle. Kuten laitoksella A, myös laitoksella B tehtiin polttoaineanalyysit.

6.2 Polttoaineanalyysit

Tuhkakokeista teetettyjen polttoaine-analyysien tulokset ovat nähtävissä kokonaisuudessaan liitteessä II. Laitoksella A tuhkakokeissa käytettäviä polttoaineita oli kolme ja laitoksella B käytettiin kahta polttoainetta. Nämä on listattu taulukkoon 20.

Taulukko 20. Tuhkakokeissa käytetyt polttoaineet.

Laitos	Polttoaineen numero	Polttoaine
A	1	metsätähdehake
A	2	metsätähdehake+rankahake A 1:1
A	3	rankahake A
B	4	rankahake B
B	5	rankahake B+palaturve 1:1

Polttoaineanalyyseistä voidaan nähdä, että metsätähdehakeessa tuhkapitoisuus on yli kaksinkertainen muihin polttoaineisiin verrattuna. Tämä johtuu siitä, että metsätähdehakeessa on paljon neulasia ja oksia, joiden tuhkapitoisuus on korkeampi kuin runkopuussa. Rankahakkeen tuhkapitoisuus onkin huomattavasti matalampi. Turpeen tuhkapitoisuus on usein korkeampi kuin puun, mutta koska tässä tapauksessa

turpeen seassa on myös rankahaketta, niin polttoaineseoksen kokonaistuhkapitoisuus laskee matalammaksi kuin pelkän turpeen tuhkapitoisuus. Polttoaineanalyseistä saadut tuhkapitoisuudet vastaavat hyvin teoriaosuudessa esitettyjä tuhkapitoisuuksia.

Metsätähdehakkeessa oli eniten ravinteita, eli kaliumia, kalsiumia ja fosforia. Kuten teoriaosuudessa on mainittu, korkeat ravinnepitoisuudet johtuvat siitä, että metsätähdehakkeessa on mukana neulasia, oksia ja kuorta, joissa on runkopuuta enemmän ravinteita.

Haitallisten aineiden osalta sinkkiä ja kadmiumia oli selvästi enemmän metsätähdehakkeessa kuin muissa polttoaineissa, mikä vastaa hyvin teoriaosuudessa esitettyjä tietoja. Kun laitoksella A metsätähdehakkeen sekaan lisättiin rankahaketta A, kaikki pitoisuudet pienenevät, ja puhtaan rankahakkeen kohdalla laitoksella A pitoisuudet laskivat ennestään. Toisaalta, rankahakepolttoaineita oli kahdelta eri toimittajalta, ja näiden välillä oli eroja esimerkiksi kalsiumin, kromin, kuparin, nikkelin, sinkin ja bariumin kohdalla. Rankahakkeessa B pitoisuudet olivat kaikkien aineiden kohdalla korkeammat, kuin laitoksen rankahakkeessa A. Rankahakkeet ovat peräisin eri puolilta eteläistä Suomea, ja tämä voi olla yksi syy niiden välisiin eroihin.

Turpeen ja rankahakkeen seoksessa kupari-, arseeni-, lyijy- ja vanadiinipitoisuudet olivat selkeästi korkeimmat. Lisäksi rikkiä, klooria ja nikkeliä oli hieman enemmän kuin muissa polttoaineissa. Korkeat arseeni-, kupari- ja rikkipitoisuudet noudattavat teoriaosuudessa esiteltyjä tietoja, mutta muiden aineiden osalta pitoisuudet ovat hieman ristiriitaisia. Alkuaineiden korkeat pitoisuudet turpeessa selittynevät kuitenkin sillä, että turpeen laatu ja siinä olevien alkuaineiden määrä voi vaihdella huomattavasti esimerkiksi turvesuon sijainnin mukaan.

6.3 Tuhka-analyysit

Tuhka-analyysijä voi tarkastella usealla eri tavalla, ja tuloksista voikin löytää paljon erilaisia yksityiskohtia. Kokonaisuudessaan tulokset on esitetty liitteessä III. Alla

olevissa taulukoissa 21-22 on esitetty kaikki raja-arvojen ylitykset ja se, kuinka suuresta ylityksestä on kyse verrattuna annettuun raja-arvoon.

Taulukko 21. Tuhkakokeissa havaitut ylitykset kaatopaikkakelpoisuuden osalta. Ylitykset on luokiteltu suuruutensa mukaan kolmeen eri kategoriaan.

Kaatopaikkakelpoisuus			Ylitys <30%		Ylitys 30-100 %		Ylitys >100 %	
Poltto- aine	Huomi- oitavaa	Tuhka- näyte	tavanom.	vaarall.	tavanom.	vaarall.	tavanom.	vaarall.
Laitos A								
1	810 °C	LT ³ I	TDS		TOC	TOC		
1	810 °C	KL ⁴ I						
1	850 °C	LT II	TDS		TOC	TOC		
1	850 °C	KL II						
1	890 °C	LT III						
1	890 °C	KL III						
2	ravist. ¹	LT IV	Se		SO ₄ ²⁻	TDS	TDS	
2	läpiv. ²	LT IV		TDS	SO ₄ ²⁻ , TDS			
2	ravist.	KL IV			TOC	TOC		
2	läpiv.	KL IV			TOC	TOC		
3		LT V	Se	TOC	TOC	TDS	SO ₄ ²⁻ , TDS	
3		KL V	TDS		TOC	TOC		
Laitos B								
4		LT I	Zn				Se, SO ₄ ²⁻ , TDS	SO ₄ ²⁻ , TDS
4		PT ⁵ I		TDS	TDS		Mo	Mo
5	ravist.	LT II	TOC	TOC	Mo, Se, SO ₄ ²⁻			
5	läpiv.	LT II	Mo, Se, TOC	TOC	SO ₄ ²⁻			
5	ravist.	PT II		Mo			Mo, TOC	TOC
5	läpiv.	PT II		Mo			Mo, TOC	TOC

¹ ravistelutesti

² läpivirtaustesti

³ LT = lentotuhka

⁴ KL = konvektio-luvotuhka

⁵ PT = pohjatuhka

Taulukko 22. Tuhkakokeissa havaitut ylitykset lannoitekelpoisuuden osalta. Ylitykset on luokiteltu suuruutensa mukaan kolmeen eri kategoriaan.

Lannoitekelpoisuus			Ylitys <30%		Ylitys 30-100 %		Ylitys >100 %	
Poltto- aine	Huomi- oitavaa	Tuhka- näyte	maatal.	metsätal.	maatal.	metsätal.	maatal.	metsätal.
Laitos A								
1	810 °C	LT ¹ I					Cd	
1	810 °C	KL ² I					Cd	
1	850 °C	LT II					Cd	
1	850 °C	KL II					Cd	
1	890 °C	LT III					Cd	
1	890 °C	KL III					Cd	
2		LT IV	Hg, Zn	Hg			Cd	
2		KL IV					Cd	
3		LT V			Zn		Cd	
3		KL V					Cd	
Laitos B								
4		LT I				Zn	Cd, Zn	Cd
4		PT ³ I					Cd	
5		LT II				Cd	As, Cd, Hg, Pb, Zn	As, Hg, Pb
5		PT II						

¹ LT = lentotuhka

² KL = konvektio-luvotuhka

³ PT = pohjatuhka

6.3.1 Testimenetelmän vaikutus

Yksi testattavista asioista oli testimenetelmän vaikutus tuhkan liukoisuustuloksiin. Kevyemmän ravistelutestin ja kattavamman läpivirtaustestin tuloksia voidaan verrata toisiinsa, ja mikäli ne ovat tarpeeksi samanlaiset, tuhkan laadunvalvontaan liukoisuuksien osalta riittää jatkossa pelkkä ravistelutesti.

Laitoksella A metsätähde- ja rankahakeseoksen poltossa syntyneelle tuhkanäytteelle tehtiin sekä ravistelu- että läpivirtaustesti. Ravistelu- ja läpivirtaustestin tulokset vastaavat melko hyvin toisiaan niin lento- kuin konvektio-luvotuhkankin osalta. Vain

lentotuhkanäytteen seleenin liukoisuudessa oli ratkaiseva ero eri testimenetelmien välillä, sillä ravistelutestin tulos ylitti tavanomaisen jätteen kaatopaikalle annetun raja-arvon. Konvektio-luvotuhkan kloridi- ja sulfaattiliukoisuuksissa oli myös selkeä ero, sillä ravistelutesti antoi suuremman kloridiliukoisuuden ja läpivirtaustesti reilusti suuremman sulfaattiliukoisuuden, mutta ne eivät vaikuttaneet raja-arvojen ylityksiin.

Laitoksella B ravistelu- ja läpivirtaustestit tehtiin myös seospolttoaineen, eli rankahakkeen ja palaturpeen seoksen tuhkalle. Merkittävimmät eroavaisuudet syntyivät molybdeenin ja seleenin liukoisuuksiin. Molybdeenin osalta suurempi liukoisuus syntyi ravistelutestissä, samoin lentotuhkan seleenin osalta. Kuten laitoksella A, myös laitoksella B ravistelutestissä lentotuhkan seleenin liukoisuus ylitti tavanomaisen jätteen kaatopaikalle annetun raja-arvon. Läpivirtaustestin tulos sivusi raja-arvoa. Sen sijaan pohjatuhkan osalta suurempi seleenin liukoisuus saatiin läpivirtaustestissä, mutta se ei ylittänyt raja-arvoja.

6.3.2 Polttoaineen vaikutus

Polttoaineen vaikutusta tuhkan laatuun tutkittiin sekä laitoksella A että B. Laitoksella A testattiin kolmen eri polttoaineen vaikutusta lento- ja konvektio-luvotuhkaan ja laitoksella B testattiin kahden eri polttoaineen vaikutusta lento- ja pohjatuhkaan. Kaikille tuhille tehtiin kaatopaikka- ja lannoitekelpoisuusanalyysit.

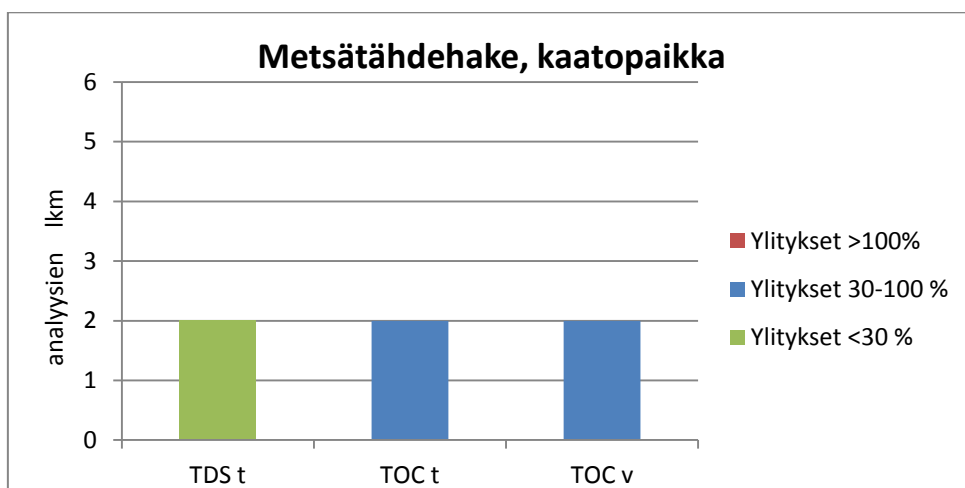
Seuraavissa kuvissa on esitetty polttoaineittain, kuinka monta ylitystä on tullut milläkin polttoaineella. Ylitykset on luokiteltu kolmeen osaan siten, että vihreällä on merkitty ylitykset, jotka ovat alle 30 % suurempia kuin annettu raja-arvo, sinisellä on merkitty ylitykset, joissa mitattu pitoisuus on 30-100 % suurempi kuin raja-arvo ja punaisella ylitykset, jotka ovat 100 % suurempia kuin annettu raja-arvo.

Työtä on rajattu siten, että tuhka-analyyseja tutkittaessa tarkastellaan vain yhden haitta-aineen raja-arvoa kerrallaan. Työssä ei siis oteta huomioon esimerkiksi sitä, että mikäli sulfaatin tai kloridin liukoisuus on liian korkea, voidaan niiden sijaan käyttää TDS:n

raja-arvoa. Työssä ei myöskään huomioida sitä, että mikäli DOC:n liukoisuus on alle 800 mg/kg ka, voidaan TOC-pitoisuuden raja-arvo kohottaa kaksinkertaiseksi.

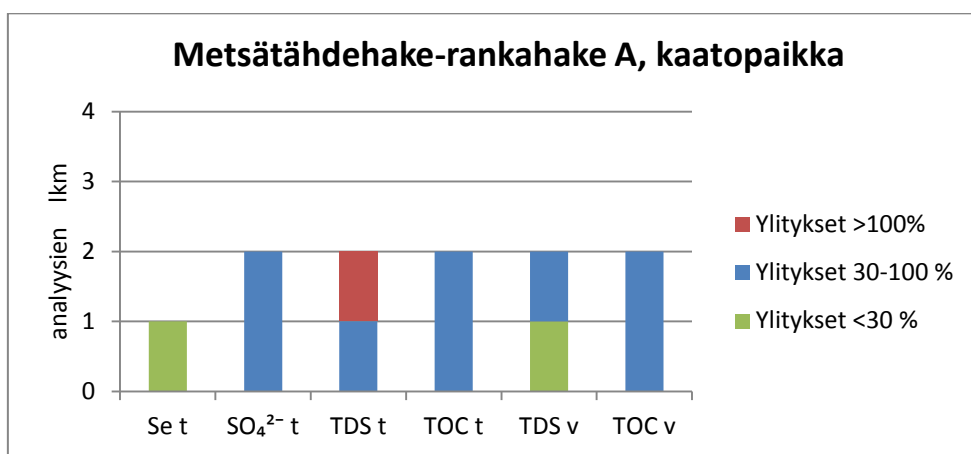
Kaatopaikkakelpoisuus

Polttoaineiden vaikutus tuhkien kaatopaikkakelpoisuuteen näkyy kuvissa 11-15. Kaatopaikkakelpoisuuteen vaikuttaa haitallisten aineiden liukoisuudet sekä orgaanisen hiilen kokonaispitoisuus TOC. Tavanomaisen jätteen kaatopaikan (t) raja-arvot ovat tiukemmat kuin vaarallisen jätteen kaatopaikan (v) raja-arvot. Vertailtaessa eri polttoaineiden poltossa syntyvää tuhkaa, erot ovat suhteellisen pieniä, sillä noin puolella aineista liukoisuudet olivat samat joka polttoaineen kohdalla.



Kuva 11. Metsätähdehakkeen poltossa syntyneen tuhkan kaatopaikkakelpoisuuden raja-arvojen ylitykset (t = tavanomaisen jätteen kaatopaikka, v = vaarallisen jätteen kaatopaikka)

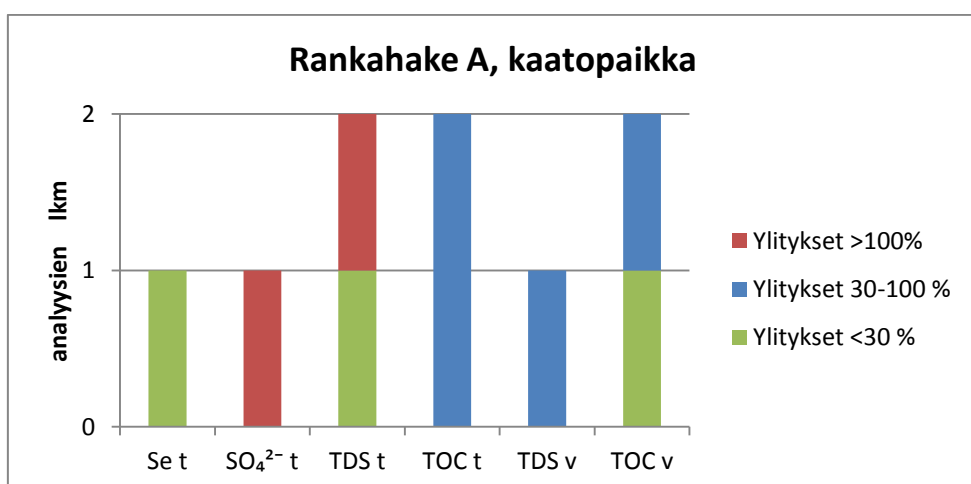
Metsätähdehaketuhkia analysoitiin tuhkakokeissa yhteensä kuusi kappaletta. Näistä kaksi ei kelvannut tavanomaisen eikä vaarallisen jätteen kaatopaikalle. Ainoat raja-arvojen ylitykset syntyivät liuenneiden aineiden kokonaismäärän TDS ja orgaanisen hiilen kokonaispitoisuuden TOC kohdalla. TOC-pitoisuus oli niin korkea, että se ylittyi myös vaarallisen jätteen kaatopaikalla.



Kuva 12. Metsätähdehakkeen ja rankahakkeen A seospoltossa syntyneen tuhkan kaatopaikkakelpoisuuden raja-arvojen ylitykset

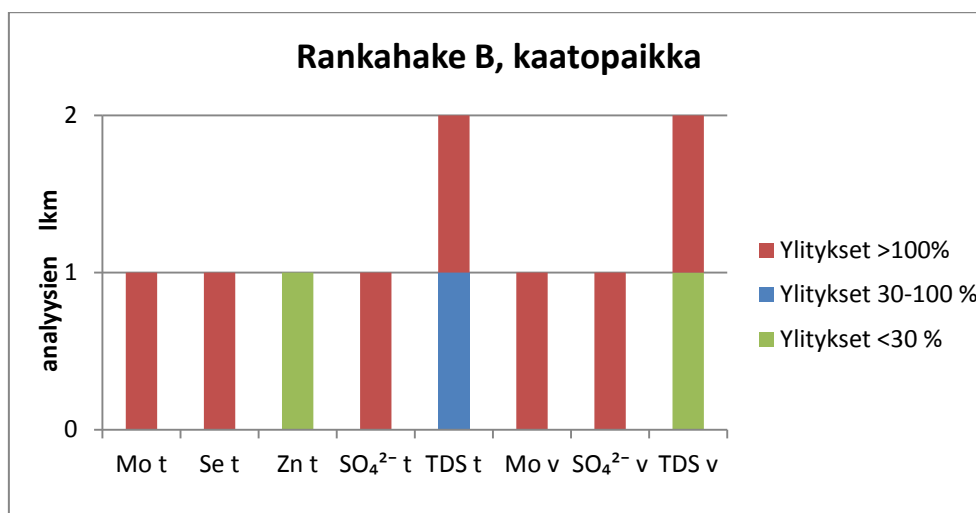
(t = tavanomaisen jätteen kaatopaikka, v = vaarallisen jätteen kaatopaikka)

Metsätähde- ja rankahakkeen seoksen poltosta tehtyjä tuhka-analyyseja oli yhteensä neljä, joista kaksi oli ravistelutestejä ja kaksi läpivirtaustestejä. Tämän seospolttoaineen tuhista yksikään ei kelvannut tavanomaisen eikä vaarallisen jätteen kaatopaikalle liian korkean TOC- tai TDS-määrän vuoksi.



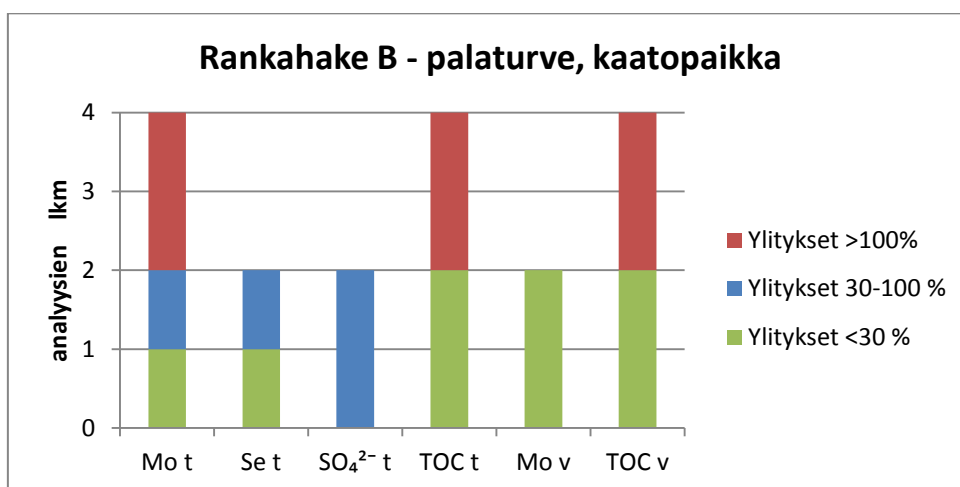
Kuva 13. Rankahakkeen A poltossa syntyneen tuhkan kaatopaikkakelpoisuuden raja-arvojen ylitykset. (t = tavanomaisen jätteen kaatopaikka, v = vaarallisen jätteen kaatopaikka)

Laitoksella A rankahaketuhka-analyyseja teetettiin kaksi. Näiden analyysien perusteella huomataan, että molemmat tuhkat ylittivät sekä tavanomaisen että vaarallisen jätteen kaatopaikan raja-arvot TOC-pitoisuuden osalta.



Kuva 14. Rankahakkeen B poltossa syntyneen tuhkan kaatopaikkakelpoisuuden raja-arvojen ylitykset. (t = tavanomaisen jätteen kaatopaikka, v = vaarallisen jätteen kaatopaikka)

Rankahakkeen B poltosta teetettiin kaksi tuhka-analyysia. Näistä kumpikin ylitti sekä tavanomaisen että vaarallisen jätteen kaatopaikkakelpoisuuden raja-arvot TDS:n osalta. Rankahakkeen B tuhkassa yhtään TOC-pitoisuuden ylitystä ei ollut, mutta molybdeeniliukoisuus ylitti tavanomaisen jätteen kaatopaikan raja-arvon yli 17-kertaisesti. Näytteissä todettiin myös sinkin liukoisuuden ylitys, jota ei muiden tuhkien kohdalla ollut. Lisäksi useat muut ylityksistä olivat hyvin korkeita, ja ne ylittivät annetut raja-arvot yli 100 %:lla.



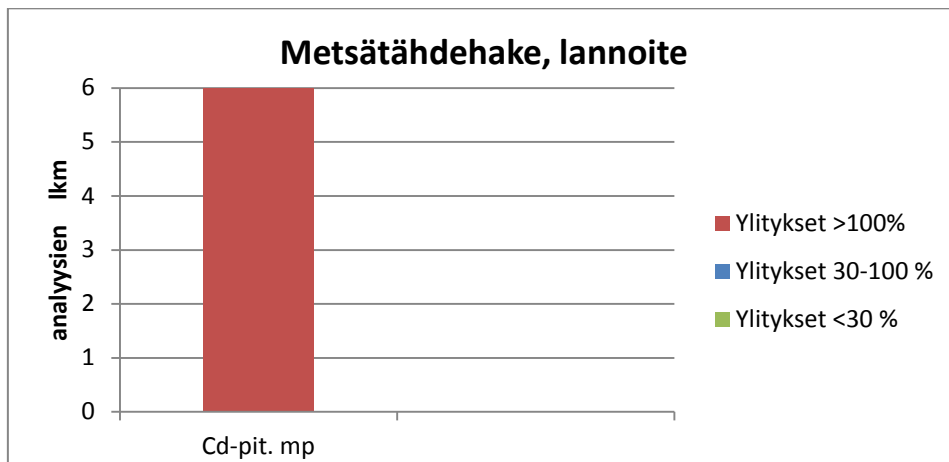
Kuva 15. Rankahakkeen B ja palaturpeen seospoltossa syntyneen tuhkan kaatopaikkakelpoisuuden raja-arvojen ylitykset.

(t = tavanomaisen jätteen kaatopaikka, v = vaarallisen jätteen kaatopaikka)

Rankahakkeen ja palaturpeen seosta poltettiin laitoksella B ja syntyneestä tuhkasta tehtiin neljä analyysia. Kussakin näytteessä TOC-pitoisuus ja molybdeenin liukoisuus olivat liian suuria tavanomaisen jätteen kaatopaikalle. TOC-pitoisuudet olivat myös huomattavasti liian korkeita vaarallisen jätteen kaatopaikalle.

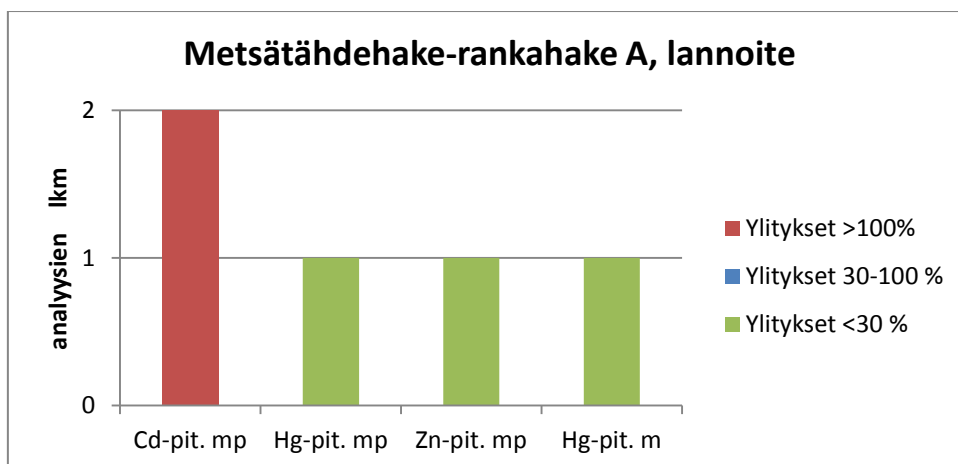
Lannoitekelpoisuus

Seuraavissa kuvissa 16-20 on esitelty polttoaineiden vaikutusta lannoitekelpoisuuteen. Lannoitekelpoisuuteen vaikuttavat vain tuhkan sisältämät ravinteiden ja haitallisten aineiden kokonaispitoisuudet. Sen vuoksi niille ei ollut tarpeen tehdä kahta erilaista liukoisuustestiä, ja siksi lannoitekelpoisuus analyysien määrä on hieman alhaisempi kuin kaatopaikkakelpoisuusanalyysien. Maa- ja puutarhatalouden (mp) raja-arvot ovat tiukemmat kuin metsätalouden (m) raja-arvot.



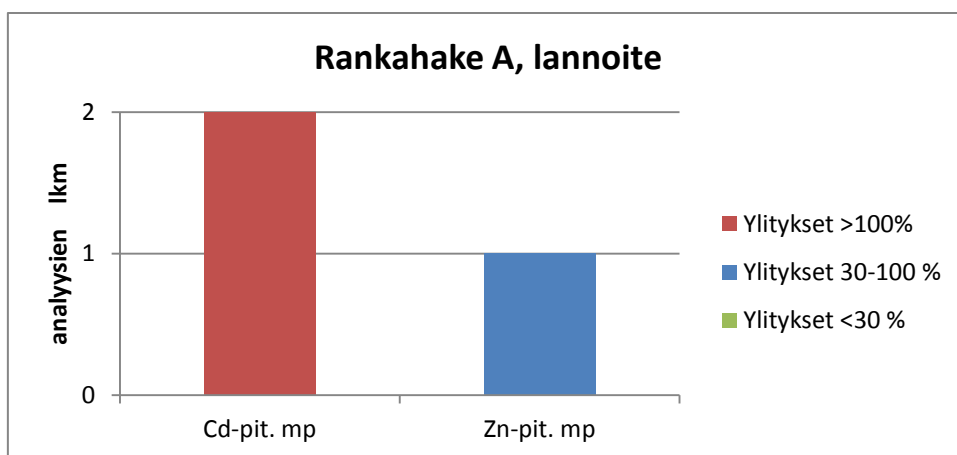
Kuva 16. Metsätähdehakkeen poltossa syntyneen tuhkan lannoitekelpoisuuden raja-arvojen ylitykset. (mp = maa- ja puutarhatalouslannoite, m = metsätalouslannoite)

Metsätähdehaketta poltettaessa ainoa raja-arvot ylittävä aine oli kadmium. Kadmiumin pitoisuus ylitti maa- ja puutarhatalouslannoitteen raja-arvot jokaisessa kuudessa tuhka-analyysissä yli 100 %:lla. Sen sijaan metsätalouslannoitteen raja-arvot alittuivat.



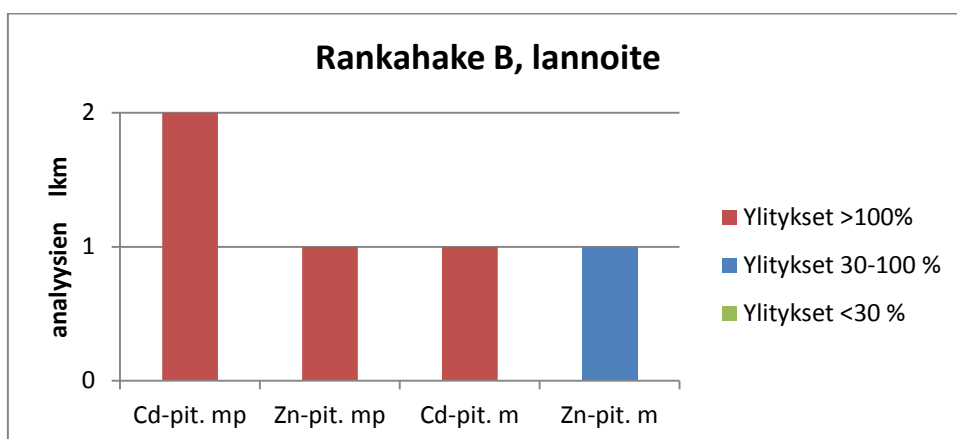
Kuva 17. Metsätähdehakkeen ja rankahakkeen A seospoltossa syntyneen tuhkan lannoitekelpoisuuden raja-arvojen ylitykset. (mp = maa- ja puutarhatalouslannoite, m = metsätalouslannoite)

Metsätähdehakkeen ja rankahakkeen A seospolton tuhkista tehtiin kaksi analyysia. Näistä kumpikaan ei kelvannut maa- ja puutarhatalouteen, mutta toinen sopi metsätalouteen.



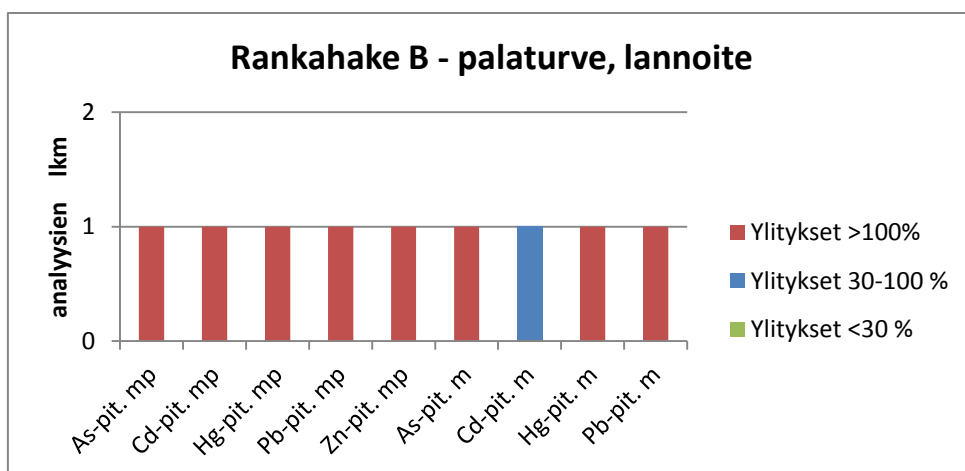
Kuva 18. Rankahakkeen A poltossa syntyneen tuhkan lannoitekelpoisuuden raja-arvojen ylitykset. (mp = maa- ja puutarhatalouslannoite, m = metsätalouslannoite)

Pelkän rankahakkeen A poltosta otettiin kaksi tuhkanäytettä. Molemmat tuhkista kelpaavat metsätalouden lannoitteeksi, mutta eivät maa- ja puutarhatalouteen.



Kuva 19. Rankahakkeen B poltossa syntyneen tuhkan lannoitekelpoisuuden raja-arvojen ylitykset. (mp = maa- ja puutarhatalouslannoite, m = metsätalouslannoite)

Tuhka, joka muodostui rankahakkeen B poltossa, ei täytä maa- ja puutarhatalouden kriteereitä. Kahdesta teetetystä tuhka-analyysistä toinen ei sovi myöskään metsätalouteen.

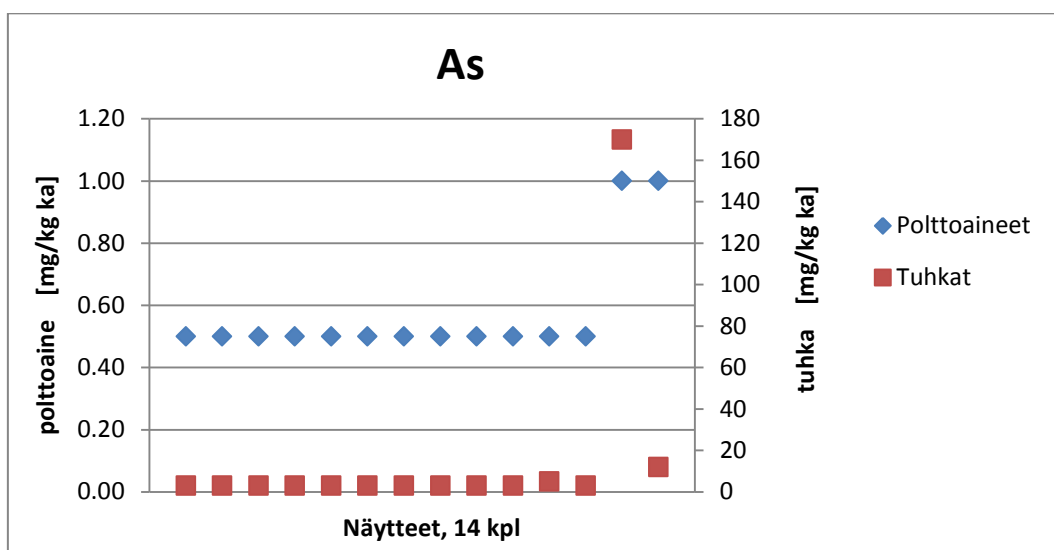


Kuva 20. Rankahakkeen B ja palaturpeen seospoltossa syntyneen tuhkan lannoitekelpoisuuden raja-arvojen ylitykset. (mp = maa- ja puutarhatalouslannoite, m = metsätalouslannoite)

Rankahakkeen B ja palaturpeen seoksen poltossa syntyneestä tuhkasta tehtiin kaksi analyysia. Analyyseilla oli suuri ero, sillä kaikki kuvassa 20 näkyvät raja-arvojen ylitykset esiintyivät samassa tuhkassa. Toinen tuhkista kelpasi niin maa- ja puutarha- kuin metsätalouslannoitteeksi.

Polttoaineen ja tuhkan välinen riippuvuus

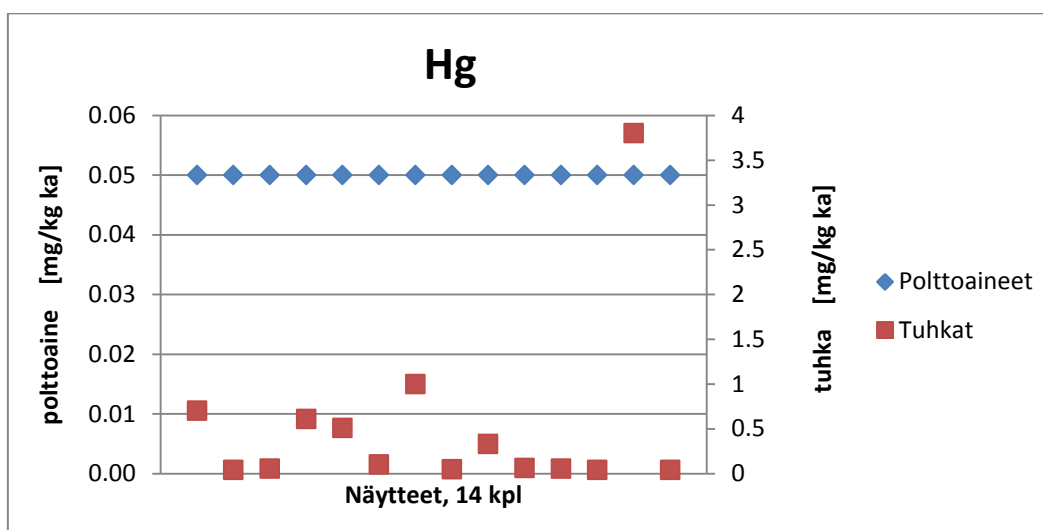
Vertailtaessa polttoaineen alkuainepitoisuuksia tuhkan alkuainepitoisuuksiin, voidaan joidenkin aineiden kohdalla havaita, että kun alkuainepitoisuus polttoaineessa nousee, se nousee myös tuhkassa. Toisten aineiden kohdalla riippuvuus ei ole niin selvä ja osalla aineista ei voida havaita juuri minkäänlaista riippuvuutta. Lannoitekelpoisuusanalyysien kohdalla riippuvuus on huomattavissa selkeästi ainakin arseenin, lyijyn ja nikkelin kohdalla. Kuvassa 21 on esimerkki arseenipitoisuudesta polttoaineessa ja tuhkassa.



Kuva 21. Tuhkakokeiden mukaan esimerkiksi arseenin pitoisuus tuhkassa vastaa hyvin polttoaineen arseenipitoisuutta.

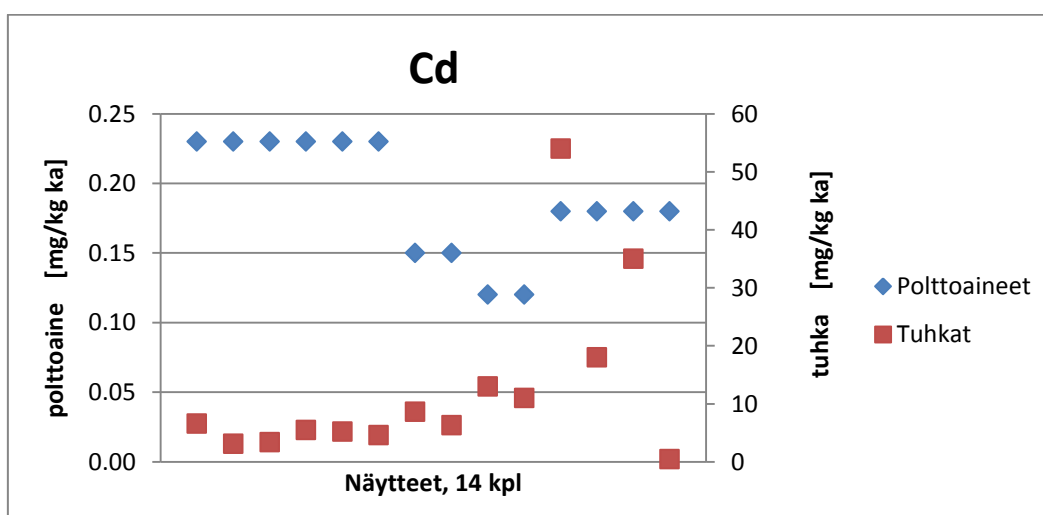
Kuvassa on kaikkien tuhkakokeissa otettujen tuhkanäytteiden ja niissä käytettyjen polttoaineiden arseenipitoisuudet. Siitä voidaan nähdä, että tuhkan arseenipitoisuus nousee, kun polttoaineen arseenipitoisuus nousee.

Sen sijaan tutkittujen tuhkanäytteiden kuparin, kromin ja elohopean pitoisuudet seuraavat vain osittain polttoaineessa olevan aineen pitoisuuksia. Kuva 22 esittää tällaista tilannetta. Elohopean pitoisuudet ovat jokaisessa polttoainenäytteessä samalla tasolla, mutta tuhkanäytteiden pitoisuuksissa on hieman vaihtelua.



Kuva 22. Tuhkakokeiden mukaan esimerkiksi elohopean pitoisuus tuhkassa vastaa osittain polttoaineen elohopeapitoisuutta.

Tuhkakokeissa havaittiin myös tapauksia, joissa tuhkan alkuainepitoisuudet eivät ole riippuvaisia polttoaineen pitoisuuksista. Tällaisia aineita olivat esimerkiksi ravinteet eli kalsium, kalium ja fosfori sekä sinkki ja kadmium, jonka pitoisuudet polttoaineessa ja tuhkassa on esitetty kuvassa 23.



Kuva 23. Tuhkakokeiden mukaan esimerkiksi kadmiumin pitoisuus tuhkassa ei vastaa polttoaineen kadmiumpitoisuutta.

6.3.3 Lämpötilan vaikutus

Lämpötilan vaikutusta tuhkan laatuun testattiin laitoksella A kuplaleijupetikattilassa muuttamalla pedin lämpötilaa. Matalin lämpötila oli 810 °C, keskimäinen 850 °C ja korkein 890 °C. Kussakin tilanteessa poltettiin metsätähdehaketta ja otettiin näytteet niin lento- kuin konvektio-luvotuhkasta. Tuhkanäytteille tehtiin kaatopaikka- ja lannoitekelpoisuusanalyysit.

Kaatopaikkakelpoisuus

Lentotuhkan osalta kaatopaikkakelpoisuuteen vaikuttavissa tekijöissä ei tapahtunut suuria muutoksia lämpötilan vaihdellessa. Bariumin, kromin, molybdeenin ja seleenin kohdalla liukoisuudet hieman laskivat, kun lämpötila nousi. Muutokset olivat hyvin pieniä, alle prosentin raja-arvosta, muiden aineiden paitsi seleenin kohdalla. Sen sijaan sinkin, kloridin ja sulfaatin osalta muutokset eivät korreloineet lämpötilan kanssa, joskin ne olivat pieniä, vain alle 2,5 % raja-arvosta.

Lentotuhka soveltui kaikilta osin vaarallisen jätteen kaatopaikalle, mutta tavanomaisen jätteen kaatopaikalle orgaanisen hiilen kokonaispitoisuus (TOC) oli liian korkea 810 °C:ssa ja 850 °C:ssa. Lisäksi samoissa tuhkanäytteissä myös liuenneiden aineiden kokonaismäärä (TDS) ylitti tavanomaisen jätteen kaatopaikan rajan. Sen sijaan kuplaleijupedin lämpötilan ollessa 890 °C sekä TOC- että TDS-raja-arvot alittuivat myös tavanomaisen jätteen kaatopaikan osalta. Lämpötilan vaikutus oli siis ratkaiseva liuenneiden aineiden kokonaismäärän (TDS) ja orgaanisen hiilen kokonaispitoisuuden (TOC) kohdalla.

Alla olevassa taulukossa on esitetty aineet, joiden liukoisuuksiin tai pitoisuuksiin lämpötilalla oli vaikutusta enemmän kuin 10 prosenttia raja-arvosta.

Taulukko 23. Aineet, joiden kohdalla lämpötilan vaikutus oli noin 10 % tavanomaisen jätteen kaatopaikan raja-arvosta, lentotuhka.

Aine	Raja-arvo [mg/kg ka] tavanomaisen / vaarallisen jätteen kaatopaikka	810 °C	850 °C	890 °C
Se	0,5 / 7	0,22	0,2	<0,05
TDS	60 000 / 100 000	63800	63200	58300
TOC	5 / 6 %	9,52	7,82	3,9

Konvektio-luvotuhka alitti kussakin testatussa lämpötilassa sekä tavanomaisen että vaarallisen jätteen kaatopaikan raja-arvot. Lämpötila vaikutti kuitenkin hieman eri liukoisuuksiin. Bariumin kohdalla tapahtui samoin kuin lentotuhkan tapauksessa eli liukoisuus laski lämpötilan noustessa. Kloridin, sulfaatin ja TDS:n liukoisuudet sen sijaan nousivat, kun lämpötila nousi. Usean aineen, kuten kromin, molybdeenin, antimonin, seleenin ja sinkin liukoisuus ei kuitenkaan vaikuttanut olevan lineaarisesti riippuvainen lämpötilan suhteen. Samoin oli orgaanisen hiilen kokonaispitoisuuden kohdalla, sillä suurimmillaan TOC oli 850 °C:ssa ja matalimmillaan 890 °C:ssa. Useimmilla aineilla lämpötilan aiheuttamat erot olivat vain muutamia prosentteja tavanomaisen jätteen kaatopaikan raja-arvosta, mutta alla taulukossa 24 on esitetty aineet, joilla vaikutus oli yli 10 %.

Taulukko 24. Aineet, joiden kohdalla lämpötilan vaikutus oli noin 10 % tavanomaisen jätteen kaatopaikan raja-arvosta, konvektio-luvotuhka.

Aine	Raja-arvo [mg/kg ka] tavanomaisen / vaarallisen jätteen kaatopaikka	810 °C	850 °C	890 °C
Se	0,5 / 7	0,11	<0,05	<0,05
SO ₄ ²⁻	20 000 / 50 000	4000	5280	9350
TDS	60 000 / 100 000	29900	37800	44700
TOC	5 / 6 %	4,05	4,75	2,67

Lannoitekelpoisuus

Niin lento- kuin konvektio-luvotuhkat olivat lannoitekäyttöön kelpaamattomia liian korkean kadmiumpitoisuuden vuoksi. Lentotuhkan lannoitekelpoisuuden suhteen lähes kaikkien haitallisten aineiden kohdalla alhaisimmat pitoisuudet näyttivät olevan keskimmaisella lämpötilalla eli 850 °C:ssa. Ainoastaan kromin pitoisuus oli alhaisin matalimmassa lämpötilassa, mutta lukuun ottamatta kromia kaikki vaihtelut olivat melko pieniä eivätkä vaikuttaneet raja-arvojen ylityksiin. Myös ravinneaineiden kohdalla alhaisimmat pitoisuudet olivat 850 °C:ssa. Tulokset on nähtävissä taulukossa 25.

Taulukko 25. Lämpötilan vaikutus lannoitekelpoisuuteen, lentotuhka.

Aine	Raja-arvo [mg/kg ka] maa- ja puutarhatalous / metsätalous	810 °C	850 °C	890 °C
As-pit.	25 / 40	<3	<3	<3
Cd-pit.	1,5 / 25	6,6	3,4	5,2
Cr-pit.	300 / 300	16	18	18
Cu-pit.	600 / 700	77	50	66
Hg-pit.	1 / 1	0,7	0,056	0,51
Pb-pit.	100 / 150	50	20	33
Ni-pit.	100 / 150	29	18	22
Zn-pit.	1500 / 4500	1020	720	830

Konvektio-luvotuhkan osalta alhaisimmat haitallisten ja ravinneaineiden pitoisuudet saavutettiin matalimmalla lämpötilalla eli 810 °C:ssa. Keskimmaisessa lämpötilassa pitoisuudet sen sijaan olivat korkeimmillaan, kuten taulukosta 26 voidaan nähdä.

Taulukko 26. Lämpötilan vaikutus lannoitekelpoisuuteen, konvektio-luvotuhka.

Aine	Raja-arvo [mg/kg ka] maa- ja puutarhatalous / metsätalous	810 °C	850 °C	890 °C
As-pit.	25 / 40	<3	<3	<3
Cd-pit.	1,5 / 25	3,1	5,5	4,6
Cr-pit.	300 / 300	17	17	19
Cu-pit.	600 / 700	47	80	66
Hg-pit.	1 / 1	<0,04	0,61	0,1
Pb-pit.	100 / 150	19	41	24
Ni-pit.	100 / 150	19	26	19
Zn-pit.	1500 / 4500	540	1150	710

6.3.4 Kattilan vaikutus

Kattilan vaikutusta tuhkan laatuun voidaan tutkia vertailemalla lentotuhkan ominaisuuksia poltettaessa rankahaketta kahdessa erityyppisessä kattilassa: kuplaleijukattilassa ja arinakattilassa. Tuloksia tarkasteltaessa on muistettava, että rankahakkeet eivät olleet täysin samanlaisia, vaan ne olivat eri toimittajilta eri puolelta Suomea.

Kaatopaikkakelpoisuus

Useimpien aineiden osalta lentotuhkien liukoisuudet olivat kuplaleiju- ja arinakattilassa samansuuruisia ja alittivat annetut kaatopaikkakelpoisuuden raja-arvot. Suurimmat erot olivat lyijyn, seleenin, sinkin, kloridin, sulfaatin ja TDS:n liukoisuudessa, ja nämä on esitetty taulukossa 27. Näissä kussakin liukoisuudet olivat suuremmat arinakattilan lentotuhkassa. Kummassakin kattilassa seleenin liukoisuus ylitti tavanomaisen jätteen kaatopaikkakelpoisuuden raja-arvot ja TDS:n liukoisuus ylitti jopa vaarallisen jätteen kaatopaikkakelpoisuuden. Arinakattilan lentotuhkan osalta sinkin liukoisuus ylitti tavanomaisen ja sulfaatin liukoisuus vaarallisen jätteen kaatopaikan raja-arvon. Leijupetikattilan lentotuhkassa sulfaatin liukoisuus ylitti vain tavanomaisen jätteen kaatopaikan kriteerit. Sen sijaan TOC:n pitoisuus oli huomattavasti suurempi leijupetikattilan lentotuhkassa.

Taulukko 27. Aineet, joiden kohdalla kattilan vaikutus oli yli 10 % tavanomaisen jätteen kaatopaikan raja-arvosta.

Aine	Raja-arvo [mg/kg ka] tavanomaisen / vaarallisen jätteen kaatopaikka	Kuplaleiju	Arina
Pb	10 / 50	0,37	2,4
Se	0,5 / 7	0,57	1,6
Zn	50 / 200	4,1	55,3
Cl ⁻	15 000 / 25 000	4600	8120
SO ₄ ²⁻	20 000 / 50 000	49800	114000
TDS	60 000 / 100 000	150000	286000
TOC	5 / 6 %	7,09	1,58

Lannoitekelpoisuus

Arinakattilan lentotuhkan ravinnepitoisuudet olivat hieman suuremmat kuin leijupetikattilan lentotuhkan, joskin kaikki kriteerit täyttyivät kummankin tuhkan osalta. Myös haitallisten aineiden pitoisuudet olivat keskimäärin suuremmat arina- kuin leijupetikattilalla. Leijupetikattilan lentotuhkan kadmiumin ja sinkin liukoisuus ylitti maa- ja puutarhatalouslannoitteen raja-arvon, mutta arinakattilalla samojen aineiden kohdalla ylittyivät metsätalouslannoitteen raja-arvot, kuten taulukosta 28 nähdään.

Taulukko 28. Kattilan vaikutus lannoitekelpoisuuteen, lentotuhka.

Aine	Raja-arvo [mg/kg ka] maa- ja puutarhatalous / metsätalous	Kuplaleiju	Arina
As-pit.	25 / 40	3	5
Cd-pit.	1,5 / 25	13	54
Cr-pit.	300 / 300	21	11
Cu-pit.	600 / 700	110	140
Hg-pit.	1 / 1	0,33	0,055
Pb-pit.	100 / 150	71	84
Ni-pit.	100 / 150	23	26
Zn-pit.	1500 / 4500	2570	7480

6.4 Johtopäätökset

Teetettyjen tuhkakokeiden perusteella voidaan tehdä erilaisia johtopäätöksiä, mutta on otettava huomioon, että analyysien määrä on hyvin vähäinen. Lisäksi tuhkakokeiden aikana olosuhteet eivät pysyneet välttämättä koko ajan täysin vakioina ja näytteenotossa on voinut valmisteluista huolimatta tapahtua näytteisiin vaikuttavia virheitä.

6.4.1 Polttoaineanalyysit

Polttoaineanalyyseissä todetut tuhkapitoisuudet vastaavat hyvin teoriaosuutta, eli metsätähdehakkeen tuhkapitoisuus on korkeampi kuin rankahakkeen. Turpeen tuhkapitoisuus on yleensä korkeampi kuin puupolttoaineiden, mutta koska turpeen seassa oli rankahaketta, seoksen tuhkapitoisuus oli matalampi kuin metsätähdehakkeella. Ravinteiden pitoisuudet vastaavat erittäin hyvin teoriaosuutta, eli metsätähdehakkeessa niitä on eniten.

Haitta-aineiden osalta tulokset ovat hieman ristiriitaisia. Yleensä puupolttoaineissa, ja etenkin metsätähdehakkeen kaltaisissa puun uloimpia osia sisältävissä polttoaineissa, on enemmän kaikkia muita raskasmetalleja paitsi arseenia. Tässä tapauksessa kuitenkin myös esimerkiksi nikkeli- ja lyijypitoisuudet olivat korkeammat turvetta sisältävässä polttoaineseoksessa. Korkeat turveseoksen haitta-ainepitoisuudet voivat selittyä rankahakkeen mukana ololla ja sillä, että turpeen laatu voi vaihdella paljon turvesuon sijainnin ja nostosyvyyden mukaan.

Polttoaineanalyyseistä nähdään myös, että vaikka laitoksilla A ja B poltetaan samalla nimikkeellä olevaa polttoainetta eli rankahaketta, niin silti alkuainepitoisuuksissa voi olla eroja. Siksi tuhka-analyysien yhteydessä on tärkeää analysoida myös käytetty polttoaine. Kuten teoriaosuudessa on mainittu, laadun vaihteluun vaikuttaa muun muassa käytetty puulaji.

6.4.2 Testimenetelmä

Useimmiten raja-arvojen ylityksen kannalta ei ole väliä, käytetäänkö liukoisuuksien mittaamisessa ravistelu- vai läpivirtaustestiä. Testimenetelmä voi kuitenkin vaikuttaa tuhkaan laatuun ja hyötykäyttökelpoisuuteen, mikäli liukoisuudet ovat lähellä raja-arvoa. Tuhkakokeissa tällainen tilanne oli lentotuhkissa olevan seleenin kohdalla laitoksella A, jolloin ravistelutestin tulos ylitti tavanomaisen jätteen kaatopaikkakelpoisuuden raja-arvon.

6.4.3 Polttoaineen vaikutus

Polttoaineen vaikutusta tuhkaan tutkittiin laitoksilla A ja B yhteensä viidellä eri polttoaineella. Tuloksia analysoitiin kaatopaikkakelpoisuuden ja lannoitekelpoisuuden suhteen. Suurin osa vaihteluista ei vaikuttanut tuhkan kaatopaikkakelpoisuuteen eikä lannoitekelpoisuuteen.

Kaatopaikkakelpoisuus

Kaatopaikkakelpoisuusanalyseissa kaikilla polttoaineilla tapahtui TDS- ja TOC-ylityksiä. Lisäksi kaikilla muilla paitsi metsätähdehakeella seleenin ja sulfaatin liukoisuudet ylittivät vähintään tavanomaisen jätteen kaatopaikan raja-arvot. Lisäksi liukoinen molybdeeni ylitti niin tavanomaisen kuin vaarallisen jätteen kaatopaikkojen raja-arvot poltettaessa rankahaketta B.

Vähiten eri aineiden liukoisuuksien raja-arvojen ylityksiä syntyi metsätähdehakeen poltossa. Verrattuna pelkän metsätähdehakeen polttoon metsätähdehakeen ja rankahakeen A seospolttoaineen tuhkassa raja-arvojen ylityksiä tapahtui useammissa aineissa. Lisäksi TDS-arvo oli seostuhkassa niin korkea, että se ylitti myös vaarallisen jätteen kaatopaikan raja-arvon.

Kun verrataan pelkän rankahakeen A polttoa metsätähdehake-rankahake A -seospolttoaineeseen, huomataan että pelkän rankahakeen tuhkassa suurempi osuus tuhkanäytteistä ylittää annetut raja-arvot.

Rankahakkeiden A ja B poltossa syntyneiden tuhkien välillä on muutamia eroja. Rankahakkeen A poltossa harvemman aineen raja-arvo ylittyi ja ylitykset olivat keskimäärin pienempiä kuin rankahakkeen B poltossa. Kuitenkin rankahake B ei aiheuttanut yhtään TOC-pitoisuuden ylitystä.

Verrattaessa rankahakkeen B poltossa syntyneitä tuhkia rankahakkeen B ja palaturpeen seospolton tuhkiin huomataan, että rankahakkeen poltossa raja-arvojen ylitykset ovat suuremmat. Pelkällä rankahakkeella myös raja-arvon ylittäneitä aineita on enemmän. Turpeen poltto nosti TOC-pitoisuutta, mutta laski seleenin, sinkin ja sulfaatin liukoisuuksia. Korkea TOC-pitoisuus voi johtua siitä, että turpeessa on hieman enemmän hiiltä kuin puussa.

Laitoksella A tavoitteena oli selvittää, voiko kattilasta yläkautta poistuvien tuhkien laatuun vaikuttaa esimerkiksi polttoaineen avulla. Liukoisuuksien osalta laitoksella A oli eniten raja-arvojen ylityksiä rankahakkeen kohdalla, ja nekin liukoisuudet, jotka eivät ylittäneet raja-arvoa, olivat monesti suurimmillaan rankahakkeen kohdalla. Sen sijaan metsätähdehake-rankahakeseos oli hieman parempaa ja puhdas metsätähdehake kaikkein parasta polttoainetta. Näin ollen voidaan todeta, että polttoaineella oli vaikutusta laitoksella A kattilasta yläkautta poistuvan tuhkan laatuun.

Lannoitekelpoisuus

Lannoiteraja-arvojen kohdalla eniten ylityksiä aiheutti kadmium, ja lisäksi nämä ylitykset olivat lähes aina yli 100 % suurempia kuin annettu raja-arvo. Myös sinkkipitoisuus ylitti raja-arvot usein, mutta ylitykset eivät olleet prosentuaalisesti niin suuria kuin kadmiumin kohdalla.

Metsätähdehakkeen poltossa vain kadmiumin maa- ja puutarhatalouslannoitteen raja-arvo ylittyi ja kaikki tuhkanäytteet kelpasivat metsätalouslannoitteeksi. Pelkällä metsähakkeella sinkkipitoisuus ei ylittänyt yhtään raja-arvoa, mutta kaikissa rankahaketta sisältävissä polttoaineissa tai polttoaineseoksissa sinkkipitoisuus ylitti vähintään maa- ja puutarhatalouslannoitteen raja-arvon.

Suuri kadmiumpitoisuus on puupolttoaineiden tuhkille tyypillinen ongelma teoriaosuuden mukaan, ja tämä vahvistui myös tuhkakokeissa. Vain yhdessä 14 teetetystä tuhka-analyysistä kadmiumpitoisuus ei ylittänyt maa- ja puutarhatalouden raja-arvoa. Tämä tapahtui rankahakkeen B ja palaturpeen seospoltossa. Rankahake-palaturve seoksen poltossa syntynyt parempilaatuinen tuhka oli pohjatuhkaa ja lannoitteeksi kelpaamaton tuhka lentotuhkaa. Tämä selittää kadmiumpitoisuuden eron ja vahvistaa teoriaosuudessa esitettyjä tietoja, joiden mukana lentotuhkassa on enemmän haitallisia aineita kuin pohjatuhkassa.

Poltettaessa rankahakkeen B ja palaturpeen seosta useiden eri aineiden raja-arvot ylittyivät. Turpeen lisäämisen seurauksena esimerkiksi arseenin ja lyijyn pitoisuudet ylittivät molempien lannoitteiden raja-arvot, mitä ei tapahtunut muiden polttoaineiden kohdalla. Arseenin lisääntyminen on linjassa teoriaosuuden kanssa.

Mielenkiintoista on se, että pelkän metsätähdehakkeen tai pelkän rankahakkeen A poltossa ei syntynyt elohopearaja-arvon ylityksiä, mutta näiden kahden polttoaineen seospoltossa elohopeapitoisuus ylitti jopa metsätalouslannoitteen raja-arvon. Myös rankahakkeen B ja palaturpeen seospoltossa pitoisuus ylitti metsätalouslannoitteen raja-arvon. Aiemmin tehdyissä tuhka-analyyseissa elohopea pitoisuuksien ylitykset olivat hyvin harvinaisia. Niitä esiintyi vain yksi, joka syntyi puun ja turpeen seoksen poltossa.

Laitoksella B ongelmana olivat alun perin korkeat kadmium- ja sinkkipitoisuudet sekä sinkkiliukoisuus. Tuhkakokeiden perusteella rankahake-palaturveseoksella sinkkipitoisuus ja -liukoisuus vähenivät selvästi, joten sinkkiylityksiä voisi mahdollisesti välttää vähentämällä rankahakkeen polttoa. Kuitenkin rankahakkeen ja turpeen seospoltossa lentotuhka ylittää useiden muiden aineiden raja-arvot, joten seospolttoaine ei ole yksiselitteisesti hyvä ratkaisu.

Polttoaineen ja tuhkan välinen riippuvuus

Tuhkan haitta- ja ravinneaineiden pitoisuuksia verrattiin polttoaineen vastaaviin pitoisuuksiin, mutta täysin selkeää riippuvuussuhdetta ei tulosten perusteella löytynyt.

Joidenkin aineiden, kuten arseenin ja nikkelin kohdalla riippuvuus oli positiivinen ja tuhkassa olevat pitoisuudet nousivat, kun polttoaineen pitoisuudet nousivat.

Toisten aineiden, esimerkiksi kromin ja elohopean, kohdalla riippuvuus ei ollut niin selkeä. Tällöin pääosa tuhkanäytteistä korreloi polttoaineen pitoisuutta, mutta mukana oli myös täysin päinvastoin käyttäytyviä näytteitä.

Tuhkakokeista nähdään myös, että osa tuhkan alkuainepitoisuuksista, kuten kadmium ja sinkki, ei näyttänyt riippuvan lainkaan polttoaineen alkuainepitoisuudesta. Näin ollen polttoaineen alkuaineanalyysin perusteella ei voi suoraan sanoa, millaista tuhkaa poltossa syntyy.

6.4.4 Lämpötilan vaikutus

Lämpötila aiheutti joitakin muutoksia leijupetikattilan yläosasta poistuvien tuhkien kaatopaikkakelpoisuudessa. Nämä olivat kuitenkin hyvin pieniä, pääsääntöisesti alle 5 % raja-arvoista, eivätkä vaikuttaneet raja-arvojen ylityksiin lukuun ottamatta lentotuhkan TOC- ja TDS-määriä. Molempien aineiden kohdalla raja-arvot ylittyivät 810 °C:ssa ja 850 °C:ssa, mutta arvot pienenevät lämpötilan noustessa. 890 °C:ssa tavanomaisen jätteen kaatopaikan raja-arvot alittuivat.

Konvektio-luvotuhka alitti tavanomaisen ja vaarallisen jätteen kaatopaikan raja-arvot kussakin lämpötilassa, mutta esimerkiksi TDS:n määrä nousi lämpötilan noustessa toisin kuin lentotuhkassa. Useiden muidenkin aineiden kohdalla liukoisuuden käyttäytyminen vaihteli tuhkasta riippuen eikä ollut välttämättä riippuvainen lämpötilasta. Esimerkiksi lentotuhkassa seleenin ja molybdeenin liukoisuus laski lämpötilan noustessa, mutta konvektio-luvotuhkassa niiden liukoisuudet eivät riippuneet lämpötilasta.

Tuhkakokeiden perusteella ei voida suoraan sanoa, miten eri aineet reagoivat lämpötilan suhteen, mutta tulosten mukaan korkein lämpötila eli 890 °C on paras kaatopaikkakelpoisuuden kannalta. TOC-pitoisuuden osalta tämä on loogista, sillä

korkeammissa lämpötiloissa palaminen menee paremmin loppuun eikä palamatonta hiiltä jää tuhkaan. Sen sijaan teoriaosuuden mukaan puutuhkissa liukoisuuksien eli TDS-määrän pitäisi lisääntyä korkeammissa lämpötiloissa.

Lannoitekelpoisuuden eli pitoisuuksien osalta lentotuhkalle saatiin parhaimmat tulokset keskimmaisessa lämpötilassa eli 850 °C:ssa, jolloin lähes kaikki pitoisuudet olivat matalimmillaan. Sen sijaan konvektio-luvotuhka saavutti korkeimmat pitoisuutensa juuri keskimmaisessa lämpötilassa ja oli lannoitekäytön kannalta parhainta matalimmassa lämpötilassa eli 810 °C:ssa. Lämpötiloilla ja pitoisuuksilla ei kuitenkaan ollut vaikutusta tuhkan lannoitekelpoisuuteen, sillä kadmiumpitoisuus oli liian korkea kaikissa lämpötiloissa.

6.4.5 Kattilan vaikutus

Tuhkakokeiden tulosten mukaan kattilalla voi olla vaikutusta tuhkien kaatopaikkakelpoisuuteen, sillä useimmat liukoisuudet olivat suurempia arinakattilan lentotuhkassa kuin kuplaleijupedin lentotuhkassa. Myös lannoitekelpoisuuden osalta suuremmat pitoisuudet olivat pääsääntöisesti arinakattilan lentotuhkassa.

Tuhkakokeissa saadut arinakattilan tuhkien korkeammat haitta-ainepitoisuudet vahvistavat teoriaosuuden tietoja. Arinakattilassa on korkeammat lämpötilat, jolloin suurempi osa haitta-aineista höyrystyy ja päättyy lentotuhkaan. Kuitenkin TOC-pitoisuus oli suurempi kuplaleijukattilan lentotuhkassa. Tämä ei ole tyypillistä, sillä useimmiten TOC on korkeampi arinakattiloissa.

Korkeammat pitoisuudet ja liukoisuudet voivat johtua osittain siitä, että arinakattilassa käytettävässä rankahakkeessa useat pitoisuudet olivat polttoaineanalyysien perusteella hieman suuremmat. Ainakin sinkin ja kloridin liukoisuuksia sekä kadmiumin, kuparin ja sinkin pitoisuuksia voi selittää korkeammilla polttoaineen pitoisuuksilla. Jotta kattilan vaikutusta olisi voitu arvioida vielä paremmin, olisi polttoaineen pitänyt tulla samalta toimittajalta samalta alueelta.

7 YHTEENVETO

Energiantuotannossa syntyvä tuhka voi olla laadultaan hyvin vaihtelevaa eikä laadunvaihtelulle ole aina helppoa löytää selitystä. Ympäristönsuojelulaki ja taloudelliset intressit ohjaavat tuhkantuottajia etsimään tuhkalle sopivia hyötykäyttökohteita, ja sen vuoksi tuhkan laatuun ja hyötykäyttökelpoisuuteen vaikuttavat tekijät halutaan selvittää.

Tässä diplomityössä on tutkittu pienissä, alle 50 MW:n polttolaitoksissa syntyvää tuhkaa ja sitä, kuinka tuhkan hyötykäyttökelpoisuuteen voidaan vaikuttaa. Työssä on tutkittu polttoainekoostumuksen, poltto-olosuhteiden ja tuhkan jälkikäsitteilyn vaikutusta tuhkassa olevien haitta-aineiden pitoisuuksiin ja liukoisuuksiin.

Työhön sisältyivät teoriaosuus, aiemmin tehtyjen tuhka-analyysien tarkastelu sekä tuhkakokeet energiayhtiön laitoksilla. Näitä kolmea tekijää vertailemalla voidaan havaita muutamia tärkeitä johtopäätöksiä tuhkan laadusta.

Aiemmin tehtyjen tuhka-analyysien perusteella voidaan sanoa, että lentotuhkien haitta-ainepitoisuudet ylittävät useammin loppusijoitukselle määrättyjä raja-arvoja kuin pohjatuhkat. Tämä vastaa teoriaosuudessa selvitettyä, jonka mukaan korkeissa lämpötiloissa, kuten arinakattilassa suurempi osa aineista haihtuu ja päätyy sitä kautta lentotuhkaan. Toisaalta matalammissa lämpötiloissa, kuten leijupetikattiloissa, haitta-aineet jäävät pohjatuhkaan, mutta ne sekoittuvat suureen hiekkamäärään, jolloin pohjatuhkan haitta-ainepitoisuus jää alhaiseksi. Myös tätä työtä varten tehdyt tuhkakokeet täsmäävät suurimmalta osin tähän teoriaan, sillä tuloksien mukaan lentotuhkanäytteissä haitta-ainepitoisuudet ylittävät raja-arvot useammin kuin pohjatuhkanäytteissä. Lentotuhkassa oli esimerkiksi korkeampia sulfaattiliukoisuuksia, kun taas pohjatuhkassa esimerkiksi TOC-pitoisuuden raja-arvo ylittyi usein.

Toinen asia, joka voidaan havaita sekä teoriaosuudesta, aiemmin tehdyistä tuhka-analyyseistä että tätä työtä varten tehdyistä tuhkakokeista on se, että arinakattilan tuhkissa on keskimäärin enemmän raja-arvojen ylityksiä kuin kuplaleijupetikattilan

tuhkissa. Teoriaosuuden mukaan arinakattiloiden tuhkissa voi olla korkea TOC-pitoisuus, joka huonontaa arinatuhkien laatua. Lisäksi edellä mainittu leijupetikattilan alhainen lämpötila ja pohjatuhkan sekoittuminen hiekkaan vähentää leijupetikattilan tuhkien haitta-ainepitoisuuksia.

Eniten raja-arvojen ylityksiä aiheuttavia aineita ovat aiempien tuhka-analyysien mukaan liukoiset kromi, molybdeeni, seleeni ja sulfaatti sekä liukoisten aineiden kokonaismäärä TDS ja orgaanisen hiilen kokonaispitoisuus TOC. Myös tätä työtä varten teetetyissä tuhkakokeissa samat aineet kromin liukoisuutta lukuun ottamatta ylittivät raja-arvoja.

Pitoisuuksien osalta ongelmallisimpia haitta-aineita ovat niin aiemmissa kuin tätä työtä varten teetetyissä tuhka-analyyseissa kadmium ja sinkki. Aiemmissa tuhka-analyyseissa näiden lisäksi myös arseeni ja kromi tuottivat ongelmia.

Energiayhtiö käyttää laitoksillaan useita erilaisia polttoaineita, ja siksi on hyödyllistä tietää, mikä polttoaine antaa alhaisimmat haitta-ainepitoisuudet tuhkalle. Aiemmin tehtyjen tuhka-analyysien perusteella voidaan huomata, että puupohjaisten polttoaineiden poltossa syntyneissä tuhkissa haitta-ainepitoisuudet ylittävät asetetut raja-arvot turvetuhkaa useammin. Tämä täsmää hyvin teoriaosuuden kanssa, sillä useimmiten puupohjaisissa polttoaineissa on sekä ravinteita että monia haitta-aineita enemmän kuin turvepohjaisissa.

Tätä työtä varten tehdyissä tuhkakokeissa todettiin, että metsätähdehakkeen tuhkalla haitta-ainepitoisuudet ovat alhaisemmat ja tuhka kelpaa useammin hyötykäyttöön kuin rankahakkeen tuhka. Sen sijaan tuloksista oli vaikea tulkita, onko rankahaketuhka parempilaatuista kuin rankahakkeen ja palaturpeen seoksen tuhka. Teoriaosuuden mukaan turvetta poltettaessa arseenia lukuun ottamatta lähes kaikkien aineiden pitoisuuksien pitäisi olla matalampia kuin puun poltossa. Tätä ei pystytty kuitenkaan tuhkakokeissa täysin vahvistamaan.

Tuhkakokeissa tutkittiin myös lämpötilan vaikutusta tuhkan laatuun. Selkeää tulosta ei voitu muodostaa, sillä lentotuhkan pitoisuudet ja liukoisuudet vaihtelivat eri lailla eri

lämpötiloissa. Työssä tutkittiin myös polttoaineessa olevien haitta-ainepitoisuuksien vaikutusta tuhkassa oleviin samojen aineiden pitoisuuksiin. Osalle aineista löydettiin selkeä riippuvuussuhde, mutta toisten aineiden kohdalla riippuvuus oli heikompi ja toisten kohdalla sitä ei havaittu lainkaan.

Tuhkakokeiden osalta on otettava huomioon, että näytteitä ja analyyseja oli hyvin vähän. Lisäksi olosuhteet eivät pysyneet täysin vakioina koko ajan, vaan muun muassa lämpötilat ja polttoaineen laatu saattoivat vaihdella. Kattilan vaikutusta tutkittaessa luotettavampaan lopputulokseen olisi päästy, mikäli olisi voitu käyttää samanlaista polttoainetta samasta hankintalähteestä kummallakin laitoksella. Myös näytteenottomenetelmät ja mahdolliset virheet näytteenotossa voivat vaikuttaa tuhka-analyysituloksiin.

Työn aikana huomattiin, että tuhkan laatuun vaikuttaa moni tekijä, eikä selkeitä syy-seurausyhteyksiä aina voi löytää. Tulosten analysointi on monimutkaista, sillä muuttujia on paljon. Laboratorioissa tehtävissä tutkimuksissa olisi kenties mahdollista eliminoida osa muuttujista pois ja toteuttaa suuri määrä tuhkakokeita nopealla aikataululla, mutta silloin olosuhteet eivät olisi realistiset.

Jotta jatkossa voitaisiin saada mahdollisimman hyviä ja tarkkoja tuloksia laitoksilla tehtävissä tutkimuksissa, olisi parasta valita vain yksi tai kaksi muuttujaa, joita tutkitaan. Muuttuja voisi olla esimerkiksi ongelmallinen aine tuhkassa, kuten kadmium tai sinkki, tai polttoaineeseen lisättävä tekijä, esimerkiksi puun kuori. Polttoaineen analysoiminen on tärkeää, ja jatkossa kannattaisi teettää myös tuhka-analyysia vastaava polttoaineanalyysi. Etenkin, jos tuhkassa on toistuvasti tietynlaisia ongelmia, voi polttoaineanalyysi auttaa selvittämään ongelman lähdettä. Lisäksi tuhkakokeita pitäisi tehdä useampia, jotta voidaan tutkia, onko havaitut ilmiöt satunnaisia vai säännöllisiä.

8 LÄHDELUETTELO

- A 1907/2006. (30. 12. 2006). *Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) N:o 1907/2006 kemikaalien rekisteröinnistä, arvioinnista, lupamenettelyistä ja rajoituksista (REACH)*. Haettu 10. 9. 2015 osoitteesta EUR-Lex: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32006R1907&from=FI>
- Alakangas, E. (2000). *Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia*. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT Tiedotteita 2045. 172 s. + liitt. 17 s.
- Alakangas, E.; & Impola, R. (2014). *Puupolttoaineiden laatuohje*. Helsinki: Bioenergia ry, Energiateollisuus ry ja Metsäteollisuus ry.
- Anttila, P.; & Korpilahti, A. (1998). *Tuhkahankkeen väliseminaari*. Helsinki: Metsäteho Oy. Raportti 52.
- Bagnold, R. A. (1941). *The physics of blown sand and desert dunes*. William Morrow & Co.
- Basu, P. (2006). *Combustion and gasification in fluidized beds*. Boca Raton, FL, USA: CRC Press.
- Baxter, L. (2011). Biomass-Coal Cofiring: an Overview of Technical Issues. Teoksessa P. Grammelis, *Solid Biofuels for Energy - A Lower Greenhouse Gas Alternative* (s. 235). London: Springer.
- Bioenarea. (ei pvm). *The Bioenergy System Planners Handbook - BISYPLAN*. Haettu 9. 2. 2015 osoitteesta Ash analysis and properties: http://bisyplan.bioenarea.eu/ash_appendix.pdf
- Bioenergia ry. (ei pvm). *Turveinfo.fi*. Haettu 16. 11. 2015 osoitteesta Käyttötavat: <http://www.turveinfo.fi/kayttotavat/energiakaytto/turve-ja-puu-yhdessa>
- Cieplik, M.; Fryda, L.; van de Kamp, W.; & Kiel, J. (2011). Ash Formation, Slagging and Fouling in Biomass Co-firing in Pulverised-fuel Boilers. Teoksessa P. Grammelis, *Solid Biofuels for Energy - A Lower Greenhouse Gas Alternative* (s. 235). London: Springer.
- Dayah, M. (1. 10. 1997). *Dynamic Periodic Table*. Haettu 16. 3. 2015 osoitteesta Ptable: <http://www.ptable.com>

- Emilsson, S. (2006). *International Handbook - From Extraction of Forest Fuels to Ash Recycling*. Swedish Forest Agency: Skogsstyrelsen.
- Grammelis, P.;Karampinis, E.;& Nikolopoulos, A. (2011). Fluidized Bed Combustion of Solid Biomass for Electricity and/or Heat Generation. Teoksessa P. Grammelis, *Solid Biofuels for Energy - A Lower Greenhouse Gas Alternative* (s. 235). London: Springer.
- Herranen, T. (2009). *Turpeen rikkiptoisuus Suomessa*. Espoo: Geologian tutkimuskeskus, Turvetutkimusraportti 398, 55 sivua, 19 kuvaa ja 27 taulukkoa.
- Huhtinen, M.;Kettunen , A.;Nurminen, P.;& Pakkanen, H. (2000). *Höyrykattilatekniikka*. Helsinki: Edita, Opetushallitus. 379 s. ISBN: 951-37-3360-2.
- Huotari, N. (2012). *Tuhkan käyttö metsälannoitteena*. Vammala: Metsäntutkimuslaitos.
- Hupa, M. (2011). *Ash-Related Issues in Fluidized-Bed Combustion of Biomasses: Recent Research Highlights*. American Chemical Society.
- Kemikaalineuvonta. (25. 5 2015). *REACH-CLP-BIOSIDI -neuvonta*. Haettu 10. 9 2015 osoitteesta Usein kysyttyä: <http://www.kemikaalineuvonta.fi/fi/Useinkysyttya1/REACH/>
- Kentucky Geological Survey. (1. 8 2012). *Coal Information*. Haettu 1. 12 2015 osoitteesta Classification and Rank of Coal: <https://www.uky.edu/KGS/coal/coalkinds.htm>
- King, D. (1992). Fluidized catalytic crackers: an engineering review. Teoksessa O. Potter;& D. Nicklin (Toim.), *Proceedings of the Seventh Engineering Conference on Fluidization* (ss. 15-26). New York: Engineering Foundation.
- Korpijärvi, K.;Mroueh, U.-M.;Merta, E.;Laine-Ylijoki, J.;Kivikoski, H.;Järvelä, E.;ym. (2009). *Energiantuotannon tuhkien jalostaminen maarakennuskäyttöön*. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. VTT Tiedotteita - 2499. 75 s. + liitt. 19 s.
- Korpilahti, A. (2004). *Puu- ja turvetuhkan analysointi ja analyysituloksia*. Helsinki: Metsäteho Oy. Raportti 172.

- Kyyhkynen, A.;Muukkonen, E.;Mäkelä, L.;& Soininen, H. (2010). *Biopolttoaineita käyttävien energiantuotantolaitosten tuhkien hyötykäyttö ja logistiikkavirrat Itä-Suomessa*. Mikkeli: Mikkelin ammattikorkeakoulu.
- L 1126/2010. (12. 12 2014). *L 17.12.2010/1126 Jäteverolaki*. Haettu 10. 12 2014 osoitteesta Finlex: <http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2010/20101126>
- L 527/2014. (26. 6 2015). *L 27.6.2014/527 Ympäristönsuojelulaki*. Haettu 26. 3 2015 osoitteesta Finlex: <http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2014/20140527?search%5Btype%5D=pika&search%5Bpika%5D=ymp%C3%A4rist%C3%B6nsuojelulaki>
- L 539/2006. (24. 4 2015). *L 29.6.2006/539 Lannoitevalmistelaki*. Haettu 9. 12 2014 osoitteesta Finlex: <http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2006/20060539>
- L 646/2011. (7. 8 2015). *L 17.6.2011/646 Jätelaki*. Haettu 8. 12 2014 osoitteesta Finlex: <http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2011/20110646>
- Laine-Ylijoki, J.;Wahlström, M.;Peltola, K.;Pihlajaniemi, M.;& Mäkelä, E. (2002). *Seospolton tuhkien koostumus ja ympäristölaadunvarmistusjärjestelmä*. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. VTT Tiedotteita - 2141. 51 s. + liitt. 59 s.
- Lind, T. (1999). *Ash formation in circulating fluidised bed combustion of coal and solid biomass*. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. VTT Publications 378. 80 s. + liitt. 83 s.
- Luostarinen, K.;Vakkilainen, E.;& Bergamov, G. (2010). *Biochar filter - carbon containing ashes for agricultural purposes*. Lappeenranta: Lappeenranta University of Technology, Department of Energy Technology.
- Maaskola, T. (2002). *Puun ja turpeen sekapolton vaikutus leijukerroskattilan hiukkaspäästöihin*. Vantaa: Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu.
- Metsäkeskus. (2014). *Tuhkalannoitus ja materiaalit*. Haettu 9. 2 2015 osoitteesta <http://www.metsakeskus.fi/tuhkalannoitus-materiaalit>
- MMMa 11/12. (3. 5 2012). *MMMa 3.5.2012/11*. Haettu 9. 12 2014 osoitteesta Finlex: <http://www.finlex.fi/fi/viranomaiset/normi/2012/39201?search%5Btype%5D=pika&search%5Bpika%5D=24%2F11>

- MMMa 24/11. (1. 9 2011). *MMMa 1.9.2011/24*. Haettu 9. 12 2014 osoitteesta Finlex: <http://www.finlex.fi/fi/viranomaiset/normi/400001/37638?search%5Btype%5D=pika&search%5Bpika%5D=>
- Motiva. (2009). *Metsätuhkan ravinteet takaisin metsään*. Helsinki: Motiva.
- Nieminen, M. (30. 10 2014). Key Account Manager, Senior Research Scientist. (M. Kalliokoski, Haastattelija)
- Ojala, E. (2010). *Selvitys puu- ja turvetuhkan lannoite- sekä muusta hyötykäytöstä*. Energiateollisuus ry.
- Pels, J.;& Sarabèr, A. (2011). Utilization of Biomass Ashes. Teoksessa P. Grammelis, *Solid Biofuels for Energy - A Lower Greenhouse Gas Alternative* (s. 235). London: Springer. 234 s. ISBN: 978-1-84996-392-3.
- Raiko, R.;Kurki-Suonio, I.;Saastamoinen, J.;& Hupa, M. (1995). *Poltto ja palaminen*. Jyväskylä: International Flame Research Foundation. 573 s. ISBN: 951-666-448-2.
- Ranta, J.;& Wahlström, M. (2002). *Tuhkien laatu REF-seospoltossa*. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. VTT - Tiedotteita 2138. 53 s. + liitt. 13 s.
- SFS-EN 15297. (2011). *Solid biofuels. Determination of minor elements. As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V and Zn*. Suomen Standardisoimisliitto SFS ry.
- SFS-EN ISO 17225-2. (16. 6. 2014). *Kiinteät biopolttoaineet. Polttoaineen laatuvaatimukset ja -luokat. Osa 2: luokitellut puupelletit*. Suomen Standardisoimisliitto SFS ry.
- SFS-EN ISO 16967. (2015). *Solid biofuels - Determination of major elements - Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na and Ti*. Suomen Standardisoimisliitto SFS ry.
- Tiainen, M. (2014). *Voimalaitostuhkan hyödyntämismahdollisuudet - Case Kouvolan seutu*. Lappeenranta: Lappeenrannan teknillinen yliopisto.
- Tiehallinto. (2007). *Sivutuotteiden käyttö tierakenteissa*. Helsinki: Tiehallinto.
- Turvallisuus- ja kemikaalivirasto. (24. 3 2015). *Tukes*. Haettu 10. 9 2015 osoitteesta REACH-asetus: <http://www.tukes.fi/fi/Toimialat/Kemikaalit-biosidit-ja-kasvinsuojeluaineet/Teollisuus--ja-kuluttajakemikaalit/REACH---asetus/>

- Wahlström, M.;Laine-Ylijoki, J.;Eskola, P.;Vahanne, P.;Mäkelä, E.;Vikman, M.;ym. (2004). *Kaatopaikkojen tiivistysrakennemateriaaleina käytettävien teollisuuden sivutuotteiden ympäristökelpoisuus*. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus VTT - Tiedotteita 2246. 84 s. + liitt. 38 s.
- Vakkilainen, E. (2013). *Poltto- ja kattilatekniikan perusteet. Poltto- ja kattilatekniikan perusteet*. Lappeenranta, Suomi: Lappeenrannan teknillinen yliopisto.
- van Wachem, B.;& Sasic, S. (2008). Derivation, simulation and validation of a cohesive particle flow CFD model. *AICHE Journal*, 54(1), 9-19.
- Vesterinen, P. (2003). *Wood ash recycling state of the art in Finland and Sweden*. Jyväskylä: Valtion teknillinen tutkimuskeskus VTT.
- VNa 179/2012. (5. 2 2015). *VNa 19.4.2012/179 Valtioneuvoston asetus jätteistä*. Haettu 8. 12 2014 osoitteesta Finlex: <http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2012/20120179>
- VNa 331/2013. (5. 2 2015). *VNa 2.5.2013/331 Valtioneuvoston asetus kaatopaikoista*. Haettu 10. 12 2014 osoitteesta Finlex: <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2013/20130331>
- VNa 591/2006. (29. 12 2009). *VNa 28.6.2006/591 Valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa*. Haettu 9. 12 2014 osoitteesta Finlex: <http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2006/20060591>
- VNa 713/2014. (5. 11 2015). *VNa 4.9.2014/713 Valtioneuvoston asetus ympäristönsuojelusta*. Haettu 26. 3 2015 osoitteesta Finlex: <http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2014/20140713?search%5Btype%5D=pika&search%5Bpika%5D=ymp%C3%A4rist%C3%B6nsuojeluasetus>
- VNa 750/2013. (24. 10 2013). *VNa 24.10.2013/750 Valtioneuvoston asetus polttoaineteholtaan alle 50 megawatin energiantuotantoyksiköiden ympäristönsuojeluvaatimuksista*. Noudettu osoitteesta Finlex: <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2013/20130750>
- Ympäristöhallinto. (12. 9 2013). *Ympäristö.fi*. Haettu 8. 12 2014 osoitteesta Jätteet ja jätehuolto: http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Kulutus_ja_tuotanto/Jatteet_ja_jatehuolto

LIITE I TUHKAKOKEIDEN MITTAUSJÄRJESTELYT

Taulukko 1. Tuhkakoosuunnitelma, laitos A.

Tuhkakoosuunnitelma, laitos A			
nro	aika	olosuhteet	toimenpiteet
0	19.2.2015	normaaliolosuhteet	mittausjärjestelyjen suunnittelu
I	16.3.2015	810 °C metsätähdehake	- pa-näyte - lentotuhkanäyte LT I - konvektio- ja luvotuhkanäyte KL I
II	17.3.2015	850 °C metsätähdehake	- pa-näyte - lentotuhkanäyte LT II - konvektio- ja luvotuhkanäyte KL II
III	18.3.2015	890 °C metsätähdehake	- pa-näyte - lentotuhkanäyte LT III - konvektio- ja luvotuhkanäyte KL III
IV	19.3.2015	850 °C metsätähdehake+rankahake (noin 50:50)	- pa-näyte - lentotuhkanäyte LT IV - konvektio- ja luvotuhkanäyte KL IV
V	20.3.2015	850 °C rankahake	- pa-näyte - lentotuhkanäyte LT V - konvektio- ja luvotuhkanäyte KL V
Polttoaineanalyysit			
Tuhkapitoisuus 550 °C:ssa ja kokonaispitoisuusmääritykset As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, V, Zn, Cl, F, S, C, Ca, K, P - metsätähdehake - metsätähdehake+rankahake (noin 50:50) - rankahake			3 kpl
Tuhka-analyysit			
Lannoitekäyttö ja kaatopaikkakelpoisuus, vastaavuustestaus - tuhkat LT I, LT II, LT III, LT V, KL I, KL II, KL III, KL V			8 kpl
Lannoitekäyttö ja kaatopaikkakelpoisuus, perusmäärittely - tuhkat LT IV ja KL IV			2 kpl

Tuhkakokeen vaiheet:

1. Sunnuntaina 15.3. noin klo 16 alettiin laskea leijupedin lämpötilaa siten, että se oli maanantiaamuna 16.3. 810 °C. Lisäksi huolehdittiin siitä, että polttoon meni vain metsätähdehaketta.
2. Maanantaina 16.3. aamulla laitettiin pohjatuhkalavalle menevälle kolakuljettimelle kaksi näytteenkeräysastiaa (rosteriämpäri). Toinen laitettiin konvektiotuhkan putoamiskohdan alle (mittauspiste 1) ja toinen luvotuhkan putoamiskohdan alle (mittauspiste 2). Lisäksi laitettiin näytteenkeräysastia lentotuhkalavalle (mittauspiste 3). Astiat aseteltiin putoavan virran alle siten, että kaikki aukosta tippuva tuhka päätyi näytteenkeräysastiaan, kuten standardissa SFS-EN 932-1 on kerrottu. Tuhka-analyysejä tekevän laboratorion minimivaatimus analysoitavalle tuhkalle on 3 kg, ja siksi oli varmistettava, että tuhkaa saadaan riittävästi.



Kuva 1. Vasemmalla mittauspiste 1, jossa näytteenottoastia on asetettu konvektiotulistimelta putoavan tuhkavirran alle. Oikealla mittauspiste 2, jossa näytteenottoastia on asetettu ilmanesilämmittimeltä putoavan tuhkavirran alle. Normaalitylanteessa nämä tuhkavirrat tippuvat samalle kolakuljettimelle, jota pitkin

siirretään myös pohjatuhkaa ja näin ollen tuhkat sekoittuvat toistensa kanssa ja lopulta myös pohjatuhkaan.



Kuva 2. Vasemmalla mittauspiste 3. Ämpäri asetettiin lentotuhkalavalle letkusuodattimelta tippuvaan virtaan. Tuhkaa tuli runsaasti, joten näytteitä otettiin useita osanäytteitä, joista kuva oikealla.

- Mittauspisteiden 1 ja 2 kohdalla tuhkaa muodostui melko niukasti. Kun tuhka-astioihin oli kertynyt yhteensä vähintään 3 kg tuhkaa, ne yhdistettiin ja tämä seos pakattiin lähetettäväksi laboratorioon.

Mittauspisteessä 3 tuhkaa muodostui reilusti, ja tuhkaa saatiin näin ollen kerättyä useita kiloja. Nämä osanäytteet yhdistettiin, sekoitettiin ja niistä koostettiin 3 kg painava kokoomanäyte, joka pakattiin lähetettäväksi laboratorioon.



Kuva 3. Lentotuhkanäytteet yhdistettiin ja sekoitettiin tasalaatuiseksi yhdistetyksi tuhkanäytteeksi. Vasemmalla kuva ennen sekoittamista ja oikealla kuva sekoittamisen jälkeen. Oikealla näkyy myös standardin SFS-EN 932-1 mukainen näytteenottokauha, jolla sekoitetusta tuhkasta otettiin kokoomanäyte. Kokoomanäytteeseen otettiin useita kauhallisia tuhkaa eri puolilta, eri korkeuksilta ja eri syvyyksiltä tuhkakasasta, kuten standardissa SFS 932-1 mainitaan.



Kuva 4. Näytteiden annettiin jäähtyä, minkä jälkeen ne siirrettiin muoviämpäreihin, jotka lähetettiin laboratorioon. Kuvassa on valmiit kokoomanäytteet ensimmäisen päivän tuhkakokeesta.

4. Maanantaina 16.3. sen jälkeen, kun tarvittava määrä tuhkaa oli kertynyt alettiin vaihtaa pedin lämpötilaa siten, että se oli tiistaiamuna 17.3. 850 °C.
5. Tiistaina otettiin tuhkanäytteet kolmesta eri pisteestä samoin kuin maanantaina.
6. Tiistaina 17.3. sen jälkeen, kun tarvittava määrä tuhkaa oli kertynyt alettiin vaihtaa pedin lämpötilaa siten, että se oli keskiviikkoamuna 18.3. 890 °C.
7. Keskiviikkona 18.3. otettiin tuhkanäytteet kolmesta eri pisteestä samoin kuin maanantaina.
8. Keskiviikkona 18.3. sen jälkeen, kun tarvittava määrä tuhkaa oli kertynyt alettiin vaihtaa pedin lämpötilaa siten, että se oli torstaiamuna 19.3. 850 °C. Lisäksi muutettiin polttoaineseosta siten, että torstaiamuna 19.3. noin puolet polttoaineesta oli metsätähdehaketta ja puolet rankahaketta.
9. Torstaina 19.3. otettiin tuhkanäytteet kolmesta eri pisteestä samoin kuin maanantaina.
10. Torstaina 19.3. sen jälkeen, kun tarvittava määrä tuhkaa oli kertynyt, alettiin muuttaa polttoaineseosta siten, että perjantaiamuna 20.3. polttoon meni vain rankahaketta.
11. Perjantaina 20.3. otettiin tuhkanäytteet kolmesta eri pisteestä samoin kuin maanantaina.
12. Lisäksi otettiin polttoainenäytteitä putoavasta virrasta. Polttoaineesta otettiin tuhkakoepäivänä osanäytteitä noin puolen tunnin välein, ja näistä osanäytteistä koostettiin kokoomanäyte. Ensimmäisessä kolmessa tuhkakokeessa oli sama polttoaine, joten kolmen ensimmäisen päivän kokoomanäytteistä koostettiin vielä yksi yhteinen kokoomanäyte. Nämä näytteet toimitettiin laboratorioon polttoaineanalyysiin.



Kuva 5. Polttoainenäytteenottopiste ja polttoainenäytteenottoastiat. Polttoainenäytteet otettiin putoavasta virrasta standardin SFS-EN 932-1 mukaisesti.

Näin ollen laitoksen A tuhkakokeiden jälkeen oli 10 tuhkanäytettä: 5 konvektio- ja luvotuhkan sekoitusta sekä 5 lentotuhkanäytettä, ja 3 polttoainenäytettä: 1 näyte metsätähdehakkeesta, 1 näyte metsätähdehakkeen ja rankahakkeen seoksesta ja 1 näyte rankahakkeesta.

Taulukko 2. Tuhkakoosuunnitelma, laitos B.

Tuhkakoosuunnitelma, laitos B			
nro	aika	olosuhteet	toimenpiteet
0	25.2.2015	normaaliolosuhteet	mittausjärjestelyjen suunnittelu
I	2.3.2015	rankahake	- pa-näyte - lentotuhkanäyte LT I - pohjatuhkanäyte PT I
II	18.3.2015	rankahake+palaturve (2:1)	- pa-näyte - lentotuhkanäyte LT II - pohjatuhkanäyte PT II
Polttoaineanalyysit			
Tuhkapitoisuus 550 °C:ssa ja kokonaispitoisuusmääritykset As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, V, Zn, Cl, F, S, C, Ca, K, P - rankahake - rankahake+palaturve (noin 1:1)			2 kpl
Tuhka-analyysit			
Lannoitekäyttö ja kaatopaikkakelpoisuus, vastaavuustestaus - tuhkat LT I ja PT I			2 kpl
Lannoitekäyttö ja kaatopaikkakelpoisuus, perusmäärittely - tuhkat LT II ja PT II			2 kpl

Tuhkakokeen vaiheet:

1. Sunnuntaina 1.3. huolehdittiin siitä, että polttoon meni vain rankahaketta.
2. Maanantaina 2.3. aamulla tyhjennettiin pohjatuhkakuljetin pohjatuhkalavalle, jotta vanhat pohjatuhkat poistuivat kuljettimelta. Pohjatuhkaa muodostui hyvin vähän, joten tyhjä kuljetin pysäytettiin koko päiväksi. Iltapäivällä (noin klo 16), kun kuljettimelle oli tippunut riittävästi tuhkaa, otettiin näyte pohjatuhkakuljettimelta (mittauspiste 1). Näytteenkeräysastia (ämpäri) asetettiin kuljettimen päähän ja kuljetin käynnistettiin, jolloin kuljettimelta tippuva tuhka päätyi ämpäriin. Kun tuhkanäytettä oli riittävästi, se pakattiin lähetettäväksi laboratorioon.



Kuva 6. Vasemmalla mittauspiste 1, jossa pohjatuhkanäyte otettiin kuljettimelta tippuvasta tuhkasta. Pohjatuhka tippui kattilasta ensin sammutuskaukaloon, joten tuhka oli märkää. Tämän takia se oli pakattava ja lähetettävä analysoitavaksi näytteenottopulloissa, joista kuva oikealla.

3. Lentotuhkannäyte otettiin suoraan putoavasta virrasta. Sähkösuodattimen alle (mittauspiste 2) laitettiin aamulla 2.3. astia (metalliämpäri) siten, että kaikki suodattimelta tippuva tuhka tippui suoraan ämpäriin. Kun mittauspisteen 2 astiaan oli kertynyt riittävästi (yli 3 kg) tuhkaa, astia otettiin pois ja näyte pakattiin lähetettäväksi laboratorioon.



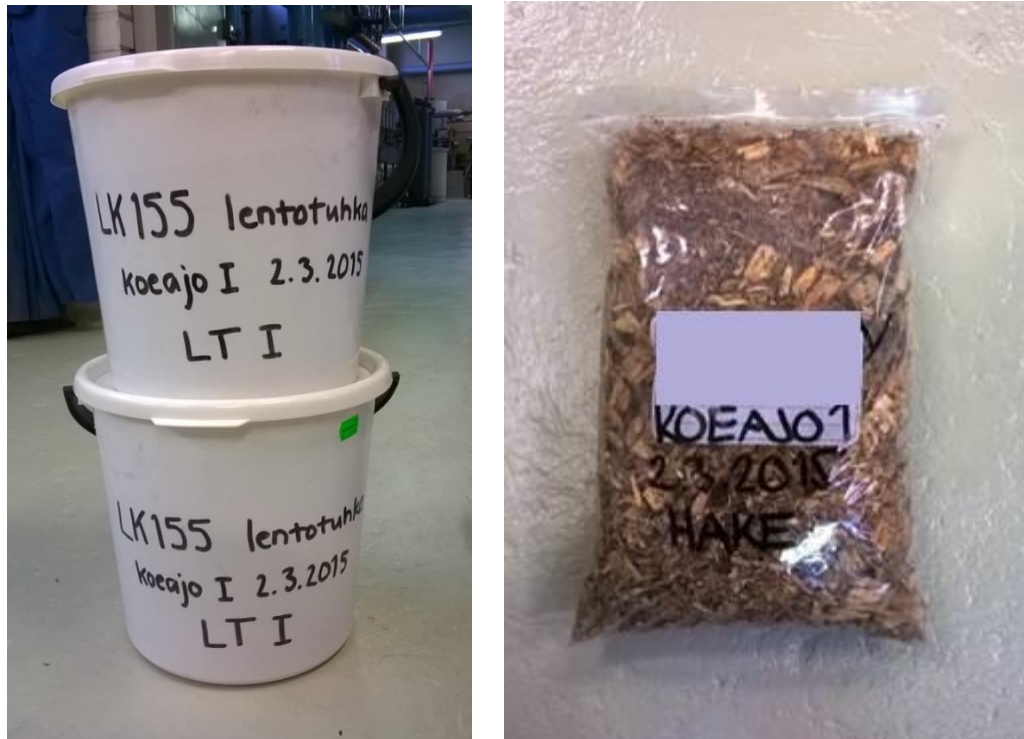
Kuva 7. Mittauspiste 2. Vasemmalla kuva lentotuhkalavasta sähkösuodattimen alla ja oikealla kuva näytteenottoastiasta putoavan tuhkavirran alla lentotuhkalavalla tuhkaruuvivin päällä. Näyte otettiin putoavasta virrasta, kuten standardissa SFS-EN 932-1 on kerrottu.

4. Polttoainenäyte otettiin ensimmäisessä tuhkakokeessa polttoainekuljettimen yläpäästä putoavasta virrasta. Toisessa tuhkakokeessa polttoainenäyte otettiin polttoainesiilosta kolakuljettimelle tippuvasta virrasta. Näytteenottokauhalla otettiin näytteet polttoainevirran läpi tasaisella liikkeellä, jotta koko poikkipinta-ala tuli otetuksi näytteeseen, kuten standardissa SFS-EN 932-1 on ohjeistettu.



Kuva 8. Polttoaineennäyttöottovälineet. Vasemmalla ensimmäisen tuhkakokeen näytteenottopiste ja -välineet. Oikealla toisen tuhkakokeen näytteenottopiste ja -välineet.

Näytteeseen kaavittiin näytteenottokauhalla muutama kauhallinen polttoainetta. Polttoaineesta otettiin yhteensä kolme osanäytettä tuhkakoepäivänä klo 9, 12 ja 15. Osanäytteet sekoitettiin ja ajettiin murskaimen läpi. Tämän jälkeen tehtiin kokoomanäyte, joka pakattiin ja lähetettiin laboratorioon polttoaineanalyysiin.



Kuva 9. Vasemmalla analysoitavaksi lähetettävä lentotuhkanäyte. Lentotuhka oli hyvin kevyttä, joten 3 kilogramman täyttämiseksi tarvittiin kaksi ämpäriä. Oikealla murskaimen läpi kulkenut polttoainenäyte valmiina lähetettäväksi.

5. Tuhkakoe toistettiin 18.3. eri polttoaineella. Tällöin polttoon meni rankahakkeen ja palaturpeen sekoitusta. Pohja- ja lentotuhkanäytteet sekä polttoainenäyte otettiin samoin kuin 2.3.

Näin ollen tuhkakokeiden päätyttyä oli 4 tuhkanäytettä: 2 pohjatuhkanäytettä ja 2 lentotuhkanäytettä, ja 2 polttoainenäytettä: 1 rankahake ja 1 rankahake-palaturve.

LIITE II TUHKAKOKEIDEN POLTTOAINEANALYYSIT

Taulukko 1. Tuhkakokeissa käytettyjen polttoaineiden alkuaine- ja tuhkapitoisuusanalyysien tulokset.

Näytteen numero ja käytetty polttoaine		LAITOS A			LAITOS B	
		1	2	3	4	5
		metsätähdehake	metsätähdehake + rankahake A (50:50)	rankahake A	rankahake B	rankahake B + palaturve (50:50)
Tuhkapitoisuus (550 °C)	m-% ka	3,1	1,5	0,6	0,9	1,5
S	m-% ka	0,04	0,02	<0,02	<0,02	0,1
Cl	m-% ka	0,012	0,007	0,003	0,004	0,022
F	m-% ka	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
C	m-% ka	52,7	51,5	51,1	50,6	53,4
K	mg/kg ka	2100	1600	1000	1100	540
Ca	mg/kg ka	4800	3100	1400	2300	1500
P	mg/kg ka	450	240	77	150	390
Cr	mg/kg ka	1,9	1,7	0,72	3,3	3
Cu	mg/kg ka	3,1	1,9	1,6	2,6	4,2
Ni	mg/kg ka	1	0,7	<0,5	1,5	2,1
Zn	mg/kg ka	58	40	17	35	19
Ba	mg/kg ka	41	31	14	39	30
Sb	mg/kg ka	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
As	mg/kg ka	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1
Cd	mg/kg ka	0,23	0,15	0,12	0,18	0,18
Pb	mg/kg ka	0,9	<0,5	<0,5	<0,5	5,5
Mo	mg/kg ka	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Se	mg/kg ka	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
V	mg/kg ka	0,53	<0,5	<0,5	<0,5	2,4
Hg	mg/kg ka	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

LIITE III TUHKAKOKEIDEN TUHKA-ANALYYSIT

Taulukko 1. osa 1. Tuhkakokeissa syntyneiden tuhkien kaatopaikkakelpoisuusanalyysien tulokset.

KAATOPAIKKASIJOTUS			laitos	A	A	A	A	A	A
			huomioitavaa	810 °C	810 °C	850 °C	850 °C	890 °C	890 °C
			tuhka	LT I	KL I	LT II	KL II	LT III	KL III
tavanomai- nen jäte	vaaralli- nen jäte	poltto-aine	1	1	1	1	1	1	1
Liukoiset pitoisuudet									
As	2	25	mg/kg ka	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15
Ba	100	300	mg/kg ka	2.6	5.4	2.5	4.6	2.4	2.9
Cd	1	5	mg/kg ka	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015
Cr	10	70	mg/kg ka	0.34	0.18	0.31	0.17	0.28	0.24
Cu	50	100	mg/kg ka	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Hg	0.2	2	mg/kg ka	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Mo	10	30	mg/kg ka	0.91	0.46	0.89	0.42	0.8	0.51
Ni	10	40	mg/kg ka	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Pb	10	50	mg/kg ka	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15
Sb	0.7	5	mg/kg ka	<0,05	<0,05	<0,05	0.096	<0,05	<0,05
Se	0.5	7	mg/kg ka	0.22	0.11	0.2	<0,05	<0,05	<0,05
V	-	-	mg/kg ka	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Zn	50	200	mg/kg ka	0.4	0.14	0.59	0.25	0.35	0.18
Cl ⁻	15000	25000	mg/kg ka	3180	800	2950	1040	2950	1640
F ⁻	150	500	mg/kg ka	<5	<5	<5	<5	<5	<5
SO ₄ ²⁻	20000	50000	mg/kg ka	15200	4000	16300	5280	15900	9350
TDS	60000	100000	mg/kg ka	63800	29900	63200	37800	58300	44700
DOC	800	1000	mg/kg ka	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Kokonaispitoisuudet									
TOC	5	6	% ka	9.52	4.05	7.82	4.75	3.9	2.67
pH	>6	-		12.8	12.5	12.8	12.8	12.8	12.7
ANC	tutkittava			9.3	6.1	9.4	6.4	9.3	7.5

Taulukko 1. osa 2. Tuhkakokeissa syntyneiden tuhkien kaatopaikkakelpoisuusanalyysien tulokset.

KAATOPAIKKASIJOTUS			laitos	A	A	A	A	A	A
			huomioitavaa	ravistelu	läpivirtaus	ravistelu	läpivirtaus		
			tuhka	LT IV	LT IV	KL IV	KL IV	LT V	KL V
tavanomai- nen jäte	vaaralli- nen jäte	poltto-aine	2	2	2	2	2	3	3
Liukoiset pitoisuudet									
As	2	25	mg/kg ka	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15
Ba	100	300	mg/kg ka	2.1	4.5	2.8	3.8	3	2.3
Cd	1	5	mg/kg ka	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015
Cr	10	70	mg/kg ka	0.64	0.31	0.3	<0,1	1	0.51
Cu	50	100	mg/kg ka	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Hg	0.2	2	mg/kg ka	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Mo	10	30	mg/kg ka	1.3	0.83	0.6	0.67	2.2	1.1
Ni	10	40	mg/kg ka	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Pb	10	50	mg/kg ka	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	0.37	<0,15
Sb	0.7	5	mg/kg ka	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Se	0.5	7	mg/kg ka	0.62	0.48	0.18	0.18	0.57	0.17
V	-	-	mg/kg ka	<0,05	<0,05	<0,05	0.057	<0,05	<0,05
Zn	50	200	mg/kg ka	1	0.5	0.81	0.39	4.1	1.4
Cl ⁻	15000	25000	mg/kg ka	6200	5930	1870	1610	4600	1790
F ⁻	150	500	mg/kg ka	<5	<5	<5	<5	7.7	9.1
SO ₄ ²⁻	20000	50000	mg/kg ka	38300	36200	10000	15200	49800	14300
TDS	60000	100000	mg/kg ka	163000	118000	58000	59000	150000	60700
DOC	800	1000	mg/kg ka	<50	<50	<50	<50	63	<50
Kokonaispitoisuudet									
TOC	5	6	% ka	4.65	4.65	8.41	8.41	7.09	9.75
pH	>6	-		12.9	12.9	12.8	12.8	12.9	12.9
ANC	tutkittava			11.9	11.9	8.3	8.3	11.3	6.3

Liite III

Taulukko 1. osa 3. Tuhkakokeissa syntyneiden tuhkien kaatopaikkakelpoisuusanalyysien tulokset.

KAATOPAIKKASIJOTUS			laitos	B	B	B	B	B	B
			huomioitavaa			ravistelu	läpivirtaus	ravistelu	läpivirtaus
			tuhka	LT I	PT I	LT II	LT II	PT II	PT II
	tavanomai- nen jäte	vaaralli- nen jäte	poltto-aine	4	4	5	5	5	5
Liukoiset pitoisuudet									
As	2	25	mg/kg ka	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	0.57	0.61
Ba	100	300	mg/kg ka	3.7	2.8	1.5	1.8	0.16	0.11
Cd	1	5	mg/kg ka	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015
Cr	10	70	mg/kg ka	0.73	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cu	50	100	mg/kg ka	<0,1	0.14	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Hg	0.2	2	mg/kg ka	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Mo	10	30	mg/kg ka	1.9	172	18.5	11.5	35	32.4
Ni	10	40	mg/kg ka	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Pb	10	50	mg/kg ka	2.4	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15
Sb	0.7	5	mg/kg ka	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0.15	0.16
Se	0.5	7	mg/kg ka	1.6	0.11	0.65	0.5	0.24	0.31
V	-	-	mg/kg ka	<0,05	0.058	0.69	0.65	8.1	8.7
Zn	50	200	mg/kg ka	55.3	4	0.31	0.24	0.2	<0,1
Cl ⁻	15000	25000	mg/kg ka	8120	231	1850	1720	155	170
F ⁻	150	500	mg/kg ka	16	<5	<5	<5	<5	<5
SO ₄ ²⁻	20000	50000	mg/kg ka	114000	13800	27100	28600	6460	6650
TDS	60000	100000	mg/kg ka	286000	120000	50100	51000	21300	21500
DOC	800	1000	mg/kg ka	<50	92	<50	<50	<50	<50
Kokonaispitoisuudet									
TOC	5	6	% ka	1.58	1.34	6.44	6.44	33.4	33.4
pH	>6	-		12.9	12.9	12	12	9.9	9.9
ANC	tutkittava			15.5	12.9	4.3	4.3	1.6	1.6

Taulukko 2. Tuhkakokeissa syntyneiden tuhkien lannoitekelpoisuusanalyysien tulokset

LANNOITEKÄYTTÖ			laitos	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B		
			huomioitavaa	810 °C	810 °C	850 °C	850 °C	890 °C	890 °C										
			tuhka	LT I	KL I	LT II	KL II	LT III	KL III	LT IV	KL IV	LT V	KL V	LT I	PT I	LT II	PT II		
	maa- ja puu- tarhatalous	metsä- talous	polttto-aine	1	1	1	1	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5		
Ravinteet																			
Kosteuspitoisuus			% ka	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	62,6	<0,5	61	
Kok.neutr.kyky	10	30-40	Ca % ka	20,3	12,8	20,9	14,7	21,2	18,1	25,9	18,4	25	14,8	32,8	31,7	12,6	7,9		
Ca		>6	% ka	16,3	9,1	10,4	15,7	14,5	13,4	19,2	11,9	18,3	10,1	21,9	22,9	10,9	4,2		
K		K+P >2	% ka	5	3,4	3,6	4,8	4	3,9	6,6	4,2	7,2	4,6	11,2	6,4	3,3	1,8		
P		K+P >2	% ka	1,5	0,84	0,93	1,5	1,4	1,23	1,7	0,98	1,3	0,66	1,6	1,6	2,2	1,1		
P (vesiliukoinen)		% ka	% ka	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01		
Haitalliset aineet																			
As-pit.	25	40	mg/kg ka	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	5	<3	170	12		
Cd-pit.	1,5	25	mg/kg ka	6,6	3,1	3,4	5,5	5,2	4,6	8,6	6,3	13	11	54	18	35	0,46		
Cr-pit.	300	300	mg/kg ka	16	17	18	17	18	19	16	15	21	43	11	16	69	38		
Cu-pit.	600	700	mg/kg ka	77	47	50	80	66	66	86	59	110	59	140	110	260	91		
Hg-pit.	1	1	mg/kg ka	0,7	<0,04	0,056	0,61	0,51	0,1	1	0,048	0,33	0,06	0,055	<0,04	3,8	<0,04		
Pb-pit.	100	150	mg/kg ka	50	19	20	41	33	24	50	29	71	30	84	14	1030	8		
Ni-pit.	100	150	mg/kg ka	29	19	18	26	22	19	21	16	23	22	26	31	63	37		
Zn-pit.	1500	4500	mg/kg ka	1020	540	720	1150	830	710	1910	770	2570	870	7480	1110	3770	60		