

Jutta Laine-Ylijoki, Margareta Wahlström,  
Kari Peltola, Miina Pihlajaniemi & Esa Mäkelä

## Seospolton tuhkien koostumus ja ympäristölaadunvarmistus- järjestelmä

# **Seospolton tuhkien koostumus ja ympäristölaadunvarmistus- järjestelmä**

Jutta Laine-Ylijoki, Margareta Wahlström, Kari Peltola,  
Miina Pihlajaniemi & Esa Mäkelä

VTT Prosessit



ISBN 951-38-5891-X (nid.)  
ISSN 1235-0605 (nid.)

ISBN 951-38-5892-8 (URL: <http://www.inf.vtt.fi/pdf/>)  
ISSN 1455-0865 (URL: <http://www.inf.vtt.fi/pdf/>)

Copyright © VTT 2002

JULKAISIJA – UTGIVARE – PUBLISHER

VTT, Vuorimiehentie 5, PL 2000, 02044 VTT  
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 456 4374

VTT, Bergsmansvägen 5, PB 2000, 02044 VTT  
tel. växel (09) 4561, fax (09) 456 4374

VTT Technical Research Centre of Finland, Vuorimiehentie 5, P.O.Box 2000, FIN-02044 VTT, Finland  
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 456 4374

VTT Prosessit, Biologinkuja 7, PL 1401, 02044 VTT  
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 456 7026

VTT Processer, Biologgränden 7, PB 1401, 02044 VTT  
tel. växel (09) 4561, fax (09) 456 7026

VTT Processes, Biologinkuja 7, P.O.Box 1401, FIN-02044 VTT, Finland  
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 456 7026

Toimitus Leena Ukskoski

Otamedia Oy, Espoo 2002

Laine-Ylijoki, Jutta, Wahlström, Margareta, Peltola, Kari, Pihlajaniemi, Miina & Mäkelä, Esa. Seospolton tuhkien koostumus ja ympäristölaadunvarmistusjärjestelmä [Environmental properties of fly ash from the co-combustion and an environmental quality assurance system]. Espoo 2002. VTT Tiedotteita – Research Notes 2141. 51 s. + liitt. 59 s.

**Avainsanat** co-combustion, peat, wood fuels, industrial waste sludges, paper industry, fly ash, composition, sampling, solubility, environmental quality

## Tiivistelmä

Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää metsäteollisuuden jätteiden ja turpeen seospoltoissa syntyvien tuhkien koostumusvaihtelut, ympäristökelpoisuus maarakentamisessa sekä seospolton ja käytettyjen polttoaineiden vaikutus syntyvän tuhkan laatuun. Lisäksi luotiin ehdotus seospolton tuhkien ympäristölaadunvarmistusjärjestelmäksi, joka sisältää tuhkien ympäristökelpoisuuden arviointiin soveltuvat näytteenottomenetelmät sekä tuhkien ympäristöominaisuuksien arviointikriteerit ja laadunvalvontamenetelmät.

Tutkimukseen liittyvät koepolttojaksoja toteutettiin metsäteollisuuden jätteitä hyödyntävässä turvevoimalaitoksessa. Eri prosessiolosuhteilla ja polttoaineseossuhteilla tehtyjen koeajojaksojen avulla selvitettiin käytettyjen polttoaineiden ja prosessiolosuhteiden vaikutus syntyvän tuhkan koostumukseen sekä tuhkan ympäristöominaisuudet ja niihin vaikuttavat kriittiset parametrit. Tuhkien ympäristökelpoisuutta arvioitiin ensisijaisesti saatujen koostumustietojen ja karakterisointiliukoisuustestituloksien perusteella.

Tuhkien sijoituskelpoisuuden arviointi perustuu edustavista näytteistä tutkittujen ympäristöominaisuuksien sekä tuhkien koostumusvaihtelujen tuntemiseen. Lisäksi on tärkeää tunnistaa tuhkan ominaisuuksiin ja koostumukseen vaikuttavat parametrit, kuten käytetyt polttoainejakeet sekä vallitsevat tai mahdollisesti muuttuvat ympäristöolosuhteet. Seospolton tuhkat vastaavat koostumukseltaan ja liukoisuudeltaan tyypillisiä kivihiilen ja turpeen lentotuhkia. Lietteen oheispoltto ei lisännyt tuhkan kokonaispitoisuuksia eikä vaikuttanut tässä yhteydessä tutkittuihin liukoisuusominaisuuksiin. Kromi- ja vanadiinipitoisuudet olivat tutkituissa tuhkissa pienempiä kuin yleensä kivihiilen lentotuhkassa todetut pitoisuudet.

Julkaisussa käsitellään myös ympäristökelpoisuuden arviointiin soveltuvien menetelmien laadunvarmistusta. Liukoisuustutkimusten laadunvarmistusta varten esitetään nettelytapaesimerkki vertailumateriaalin valmistuksesta, karakterisoinnista ja liukoisuusominaisuuksien arvioinnista sekä kelpoisuusmenetelmien arvioimiseksi tehtyjen vertailumittausten tuloksia.

Laine-Ylijoki, Jutta, Wahlström, Margareta, Peltola, Kari, Pihlajaniemi, Miina & Mäkelä, Esa. Seospolton tuhkien koostumus ja ympäristölaadunvarmistusjärjestelmä [Environmental properties of fly ash from the co-combustion and an environmental quality assurance system]. Espoo 2002. VTT Tiedotteita – Research Notes 2141. 51 p. + app. 59 p.

**Keywords** co-combustion, peat, wood fuels, industrial waste sludges, paper industry, fly ash, composition, sampling, solubility, environmental quality

## Abstract

The aim of the present research was to characterise the compositional variations of fly ash from co-combustion of peat, wood and biological paper work sludge, environmental acceptability of fly ashes and the correlation of used fuels on ash end-quality. In addition a proposed system for environmental quality assessment of fly ashes was established, including sampling methods for environmental qualification of ashes, assessment criteria for environmental properties of ashes and quality control methods.

The combustion cycles related to the research were conducted at a peat-fired power plant utilising forest industrial waste. By varying process conditions and fuel compositions during the combustion cycles the effects on fly ash composition, environmental properties and critical parameters relating to these were established. The environmental acceptability of ashes was primarily assessed through obtained compositional data and results from characteristic leaching tests.

The evaluation of environmental acceptability of ashes is based on environmental properties and compositional variations of representative ash samples. It is also very important to identify the parameters influencing ash properties and compositions, such as fuel fractions, prevailing and possibly changing pH-conditions. Ashes from co-combustion are similar to peat and coal fly ashes in terms of composition and leaching properties. The supplementary combustion of sludge did not increase the overall concentration of ashes and did not have an influence on studied leaching properties. The Chromium and Vanadium concentrations were lower in the studied ash samples than those typically found in coal fly ashes.

The quality control methods suitable for environmental qualification assessments are also discussed in the present paper. For quality control of leaching tests an example procedure on manufacturing of reference material, characterisation and assessment of leaching properties is presented. Included are also results from reference measurements to assess environmental acceptance methods.

# Alkusanat

Tämä tutkimus kuului osana Tekesin Jätteiden energiankäyttöohjelmaan. Tutkimuksessa selvitettiin metsäteollisuuden jätteiden ja turpeen seospoltossa syntyvien tuhkien koostumusvaihtelut, ympäristökelpoisuus sekä käytettyjen polttoaineiden vaikutus syntyvän tuhkan laatuun. Lisäksi tutkimuksen yhteydessä luotiin seospolton tuhkille ympäristölaadunvalvontajärjestelmä, joka voidaan liittää osaksi voimalaitoksen muuta laadunvalvontaa.

Tutkimusta rahoittivat Tekesiin lisäksi Fortum Power and Heat Oy, Metsä-Serla Oyj Simpeleen Kartonkitehdas, Foster Wheeler Energia Oy, VAPO Oy ja VTT Kemiantekniikka (1.1.2002 lähtien VTT Peosessit). Tutkimuksen johtoryhmään kuuluivat seuraavat henkilöt:

Jouko Helenius, Fortum Power and Heat Oy, puheenjohtaja  
Matti Hiltunen, Foster Wheeler Energia Oy  
Yrjö Lehti, Metsä-Serla Oyj Simpeleen Kartonkitehdas  
Helena Manninen, Tekes  
Leena Siltaloppi, VAPO Oy  
Esa Mäkelä, VTT Kemiantekniikka  
Margareta Wahlström, VTT Kemiantekniikka  
Jutta Laine-Ylijoki, VTT Kemiantekniikka, sihteeri.

Tutkimuksen vastuullisena johtajana oli Kari Larjava, VTT Kemiantekniikka, ja projektipäällikkönä toimi tutkija Jutta Laine-Ylijoki, VTT Kemiantekniikka. Tutkimusryhmässä olivat mukana erikoistutkija Margareta Wahlström, VTT Kemiantekniikka, ja teknikko Miina Pihlajaniemi, VTT Kemiantekniikka.

# Sisällysluettelo

Abstract.....	4
Alkusanat.....	5
1. Tausta ja tavoitteet.....	9
2. Seospolton tuhkien sijoituskelpoisuuskaavat.....	11
2.1 Tuhkan muodostuminen ja ominaisuudet.....	11
2.2 Tuhkien sisältämät haitta-aineet.....	12
2.3 Kelpoisuusarviointi.....	15
2.3.1 Periaatteet.....	15
2.3.2 Hyötykäyttö maarakentamisessa.....	16
2.3.3 Tapauskohtainen tarkastelumalli.....	17
2.3.4 Kaatopaikkasijoitus.....	18
3. Metsäteollisuuden jätteiden seospoltto turvevoimalaitoksessa.....	19
3.1 Toteutus.....	19
3.2 Laitoksen kuvaus.....	20
3.3 Prosessiolosuhteet.....	20
3.4 Näytteenotot ja näytteiden käsittely.....	21
3.5 Laboratoriotutkimukset.....	22
3.5.1 Testiohjelma.....	22
3.5.2 Polttoaineominaisuudet ja tuhkien kokonaispitoisuudet.....	23
3.5.3 Tuhkien liukoisuustutkimukset.....	24
3.6 Tulokset.....	25
3.6.1 Kokonaispitoisuudet.....	25
3.6.2 Liukoisuusominaisuudet.....	27
3.6.2.1 Poltto-olosuhteiden ja polttoaineseosten vaikutus.....	27
3.6.2.2 pH-olosuhteiden vaikutus tuhkien liukoisuusominaisuuksiin.....	28
3.6.2.3 Liukenemiskäyttäytymisen arviointi kolonnitestien avulla.....	29
3.6.2.4 Tuhkan koostumusvaihtelujen vaikutus.....	29
3.6.2.5 Testimenetelmän vaikutus.....	31
3.7 Sijoituskelpoisuuden arviointi.....	31
4. Tutkimusmenetelmien soveltuvuuden arviointi.....	34
4.1 Vertailumateriaalit.....	34
4.1.1 Vertailunäytteen valmistus ja karakterisointi.....	35
4.1.2 Vertailunäytteen liukoisuusominaisuudet.....	35
4.1.3 Vertailunäytteen käytön soveltuvuusalue.....	36

4.2	Vertailumittaukset .....	37
4.2.1	Kokonaispitoisuusmääritysten vertailu .....	37
4.2.2	Liukoisuusmenetelmien vertailu .....	38
5.	Seospolton tuhkien ympäristökelpoisuuden arviointi .....	40
5.1	Näytteenotto .....	40
5.1.1	Näytteenottopaikka .....	40
5.1.2	Näytteiden lukumäärä .....	41
5.2	Kelpoisuusarviointiin soveltuvat tutkimusmenetelmät .....	42
5.3	Kelpoisuuden arviointi .....	43
5.3.1	Hyötykäyttökelpoisuus .....	43
5.3.2	Kaatopaikkakelpoisuus .....	45
6.	Ehdotus ympäristölaadun-varmistusjärjestelmäksi .....	46
	Kirjallisuus .....	49
	Liitteet 1–8	



# 1. Tausta ja tavoitteet

Vuosittain Suomessa muodostuu erilaisen seospolton yhteydessä noin 300 000 tonnia tuhkaa, josta hyödynnetään tällä hetkellä 50 %. Turpeen tai hiilen sekä erilaisten bio- ja jättepolttoaineiden seoskäyttö mahdollistaa biomassan hyödyntämisen sellaisissakin laitoksissa, joissa se ei yksinään riittäisi polttoaineeksi. Seospolton tuhkien tehokas hyötykäyttö, mahdollinen tuotteistaminen sekä lupamenettelyyn liittyvä luotettava ympäristökelpoisuuden arviointi edellyttävät kuitenkin tuhkan koostumuksen ennalta ohjaamista ja laatuvaihtelujen tuntemista. Lisäksi EU:n kaatopaikkadirektiivi korostaa luotettavilla menetelmillä tapahtuvaa jätteiden analysointia ja luokittelua sekä erityisesti edustavan näytteenoton tärkeyttä. Tuhkien koostumusvaihtelujen tunteminen mahdollistaa myös niiden käytännön haitattoman hyötykäytön varmistamisen esimerkiksi muun laaduntarkkailun yhteyteen liitetyllä, ympäristöominaisuuskriteerit sisältävällä ympäristölaadunvarmistusjärjestelmällä.

Tutkimuksessa selvitettiin metsäteollisuuden jätteiden ja turpeen seospoltossa syntyvien tuhkien koostumusvaihtelut, ympäristökelpoisuus maarakentamisessa sekä seospolton ja käytettyjen polttoaineiden vaikutus syntyvän tuhkan laatuun. Tutkimus sisälsi seuraavat seospolton tuhkien koostumusvaihtelujen selvittämisen kannalta keskeiset osa-alueet:

- Polttoaineiden karakterisointi ja sekä polttoaineiden vaikutus syntyvän tuhkan koostumukseen
- Prosessiolosuhteiden vaikutus syntyvän tuhkan laatuun
- Tuhkien ympäristöominaisuuksien tutkiminen ja ympäristökelpoisuuden kannalta kriittisten parametrien selvittäminen
- Tuhkien koostumusvaihtelujen selvittäminen ja tuhkan laaduntarkkailu
- Olemassa olevien testi- ja analyysimenetelmien soveltuvuuden arviointi vertailumittauksin ja vertailumateriaalin avulla
- Tuhkien ympäristökelpoisuuden arviointi maarakentamisessa
- Ympäristölaadunvarmistusmenetelmän luominen.

Tutkimukseen liittyvät koepolttojakso sekä polttoaine- ja tuhkanäytteenotot toteutettiin leijupetikattilalla varustetussa, metsäteollisuuden jätteitä hyödyntävässä turvevoimalaitoksessa. Eri prosessiolosuhteilla ja polttoaineseossuhteilla tehtyjen koeajojakson avulla selvitettiin käytettyjen polttoaineiden ja prosessiolosuhteiden vaikutus syntyvän tuhkan koostumukseen sekä tuhkan ympäristöominaisuudet, lukuun ottamatta tuhkan radioaktiivisuutta (Säteilyturvaohje 12.2), ja niihin vaikuttavat kriittiset parametrit. Tulosten perusteella arvioitiin seospolton tuhkan ympäristökelpoisuutta yleisellä tasolla. Lisäksi

luotiin seospolton tuhille ympäristölaadunvalvontajärjestelmä, joka voidaan toteuttaa osana voimalaitoksen muuta laadunvalvontaa.

Tutkimuksesta on tämän raportin lisäksi saatavilla Tuula Savolan Fortum Teknologian toimeksiannosta Teknilliseen korkeakouluun tehty diplomityö "Metsäteollisuuden seospolttoaineen vaikutus lentotuhkan koostumukseen ja ympäristökelpoisuuteen".

## 2. Seospolton tuhkien sijoituskelpoisuuskriteerit

Sähkön ja lämpöenergian tuotannossa syntyy kivihiilen, turpeen, puun ja näiden seka-  
polton palamistuotteena tuhkaa. Tuhkan laatuun ja tyyppiin vaikuttavat polttoaineen  
koostumus ja karkeus, voimalaitoksen polttolaitteiston tyyppi ja polttolämpötila. Leiju-  
poltossa tuhkan seassa on lisäksi polttoprosessissa käytettävää hienoa hiekkaa.

### 2.1 Tuhkan muodostuminen ja ominaisuudet

Yleisesti ottaen hiilituhkat ovat seospolton tuhkia helpommin hyödynnettäviä, koska ne  
ovat tasalaatuisempia ja sisältävät useimmiten vähemmän palamatonta hiiltä ja/tai hai-  
tallisia epäpuhtauksia. Kivihiilen poltosta syntyy eniten rakeisuudeltaan silttiä vastaavaa  
lentotuhkaa. Tämä lentotuhka saadaan yleensä lujittumaan, kun se tiivistetään rakentee-  
seen sopivassa vesipitoisuudessa. Hiilimurskeen poltossa syntyvä karkeampi, rakeisuu-  
deltaan hienoa hiekkaa vastaava lentotuhka ei ole lujittuvaa. Pohjatuhka vastaa rakei-  
suudeltaan hiekkaa ja pohjakuona soraa. Kummatkaan näistä tuhista eivät myöskään  
omaa lujittumisominaisuuksia. Turpeen ja puun poltosta syntyvä sekatuhka on yleensä  
kivihiilen lentotuhkaa karkeampaa ja sen rakeisuus vastaa silttiä tai silttistä hiekkaa.  
Seospolton lentotuhka on kuivana useimmiten lujittuvaa, mutta jo lyhytkin varastointi-  
aika kosteana näyttää heikentävän turvetuhkan lujittumiskykyä merkittävästi. Turvetuh-  
kan käyttömahdollisuuksia pyritäänkin parantamaan rakeistamalla. (Eskola *et al.* 1999)

Lentotuhkan tyypillinen raekoko on 2–100  $\mu\text{m}$ . Lentotuhka sisältää 15–25 % pienhiuk-  
kasia ( $< 10 \mu\text{m}$ ). Vain nämä alle 10  $\mu\text{m}$ :n hiukkaset pääsevät keuhkoihin ja voivat si-  
toutua sinne aiheuttaen erilaisia keuhkosairauksia, allergioita, astmaa ym. Siksi on syytä  
minimoida tuhkan käsittelyssä lentotuhkasta aiheutuvia pölyhaittoja ja huolehtia työoh-  
jeiden noudattamisesta. (Wahlström *et al.* 1999)

Parhaiten monipolttaineiden sekakäyttöön ja vaikeille polttoaineille soveltuu tällä het-  
kellä leijupolttotekniikka. Leijupolttotekniikka sietää hyvin polttoaineen laatuvaihteluja,  
koska petimateriaalin osuus ja pedin lämpökapasiteetti ovat suuret verrattuna polttoai-  
nemäärään. Leijupetitekniikalla saavutetaan pölypolttolaitokseen verrattuna yleensä  
matalat päästötasot. Hyvä sekoittuminen, pitkät viipymäajat, stabiili palaminen ja ma-  
talat palamislämpötilat luovat olosuhteet, joissa palamattomien hiilivetyjen ja typen  
oksidien pitoisuudet jäävät pieniksi, mahdolliset raskasmetallit ja mahdollisesti syntyvät  
dioksiinit sitoutuvat tuhkaan ja halogeenit kalkkiin. Tällöin tehokkailla hiukkaserotti-  
milla päästään hyvin poistotehoihin. Suhteellisen alhaisiin typpipäästötasoihin pääs-  
tään, koska palamislämpötila on matala (870–880 °C) eikä termistä typpeä siksi synny.  
(Mroueh & Loikkanen 1998)

Leijupolton tuhka on huokoista, kalkkipitoisuuden vuoksi alkalista (pH noin 12) ja voimakkaasti lujittuvaa. Matalasta lämpötilasta johtuen raskasmetalleista jää tuhkaan kuitenkin suurempi osa kuin pölypoltossa. Myös helpoimmin haihtuvasta elohopeasta 50–80 % voi jäädä tuhkaan. Hienoin tuhka jää syklonin jälkeen savukaasuihin, ja se erotetaan sähkösuotimella. Rikki sitoutuu petimateriaalina käytettävään kalkkiin tai dolomiittiin ja tehokas rikinpoisto vaatii kalkkiylimäärän. (Mroueh & Loikkanen 1998)

## 2.2 Tuhkien sisältämät haitta-aineet

Tärkeimpiä tuhkaa muodostavia aineita seospolttoaineiden leijupetipoltossa ovat pii ja mangaani sekä alkali- ja maa-alkalimetallit, kuten natrium, kalium ja kalsium. Biopolttoaineiden tuhkaa muodostavat aineet ovat suureksi osaksi vesiliukoisessa muodossa tai sitoutuneena orgaanisiin yhdisteisiin, joten höyrystyneitä tuhkaksi päätyviä aineita vapautuu myös jo leijupetipolton melko alhaisissa lämpötiloissa. Lisäksi mahdollinen lietteen poltto seospolton yhteydessä vaikuttaa merkittävästi syntyvän lentotuhkan määrään ja koostumukseen lietteiden yleensä korkean tuhkapitoisuuden vuoksi. (Savola 2000)

Puu- ja turvetuhkien kokonaispitoisuuksia on tutkittu jonkin verran Suomessa ja Ruotsissa. Turpeen ja puunpolton lentotuhkan pitoisuusvaihtelut kirjallisuuden mukaan esitetään taulukossa 1. Seospolton tuhka sisältää yleensä jonkin verran metalleja, jotka esiintyvät yleensä oksideina tai silikaatteina. Pääkomponentteja ovat piin, alumiinin, raudan sekä kalsiumin yhdisteet (Helenius *et al.* 1992). Orgaanisten aineiden pitoisuudet tuhkissa ovat sen sijaan olleet hyvin pieniä. Turve- ja puutuhkat ovat usein alkalisia johtuen tuhkan suuresta kalsiumpitoisuudesta, ja useiden metallien kokonaispitoisuudet ylittävät maan saastuneisuuden arvioinnissa käytetyt tavoitearvot. (Harju *et al.* 2001).

*Taulukko 1. Kirjallisuudessa esitetyjä tietoja turpeen ja puun tuhkan metallipitoisuuksista (mg/kg) (Nilsson & Timm 1983, Isännäinen & Huotari 1994, Wahlström et al. 1987). Taulukkoon on myös koottu maan saastuneisuuden arvioinnissa käytettyjä kriteerejä (Assmuth 1997, Ympäristöministeriö 1994).*

	Turpeen lentotuhka (pölypoltto, leijukerospoltto)	Puutuhka	Puunkuori- liete- lentotuhka <sup>1)</sup>	VERTAILU: Kivihien lentotuhkan koostumusvaihtelut	Maan saastuneisuuden arviointi (Assmuth 1997, YM 1994)	
					Tavoitearvo <sup>2)</sup>	Raja-arvo
Arseeni	37–116	1–60	11–26	2,3–6 300	13	60
Kadmium	0,5–5	6–40	3,7–14	0,1–130	0,3	10
Koboltti	10–50	3–200		40–100	50	200
Kromi	43–130	40–250	50–230	3,6–900	80	500
Kupari	60–160	200	52–85	14–2 200	32	400
Elohopea	0,3–2	0,02–1	0,004–1,1	0,005–12	0,2	5
Molybdeeni	14–40	15		1,2–236	5	200
Nikkeli	30–700	20–100	38–89	1,8–43 000	40	300
Lyijy	160–970	40–1 000	34–72	3–2120	38	300
Seleeni	<10–26			0,2–134	1	10
Vanadiini	18–590	20–30		12–1 180	50	500
Sinkki	48–540	500–1 0000	790–3 700	14–3 500	90	700

<sup>1)</sup> Liete tarkoittaa biolietettä, jonka seassa on mahdollisesti kuorimo- ja kuitulietettä. <sup>2)</sup> Laskettu esimerkitapauksen kautta.

Eri tuhkien välillä ei ole selviä eroja. Tuhkien koostumusvaihtelujen on kuitenkin yleisesti havaittu olevan merkittäviä ja koostumukseen ovat huomattavasti vaikuttaneet käytetty polttotekniikka, polttoaineen alkuperä sekä poltto-olosuhteet (taulukko 2). Paperi- ja selluloosatehtaiden lietteiden ja kuoren seospolton tuhkien on havaittu sisältävän ainakin arseenia, kromia, kadmiumia, lyijyä ja nikkeliä. Lieteperäisiä hivenaineita ovat myös kupari, mangaani, molybdeeni, sinkki, koboltti ja vanadiini. Turpeen lentotuhkasta tulee tutkittavaksi usein myös seleeni. (Savola 2000)

Taulukko 2. Haitallisten aineiden olomuoto kuplivan leijupedin lämpötilassa (800–850 °C) sekä höyrystymislämpötiloja ilman poltossa reagoivaa klooria ja kloorin kanssa (Savola 2000).

Haitta-aine	Olomuoto kuplivassa leijupetikattilassa (800–850 °C, ei Cl)	Höyrystymislämpötila <sup>1</sup> (°C) Ei klooria polttoaineessa	Höyrystymislämpötila <sup>1</sup> (°C) 10 % klooria polttoaineessa
Antimoni, Sb	Höyrystyy / tiivistyy	660	660
Arseeni, As	Höyrystyy / tiivistyy	32	32
Elohopea, Hg	Höyrystyy	14	14
Kadmium, Cd	Höyrystyy / tiivistyy	214	214
Kromi, Cr	Kiinteä	1 613	1 610
Kupari, Cu	Kiinteä	950–1 050	–
Lyijy, Pb	Höyrystyy / tiivistyy	627	–15
Nikkeli, Ni	Kiinteä	1210	693
Seleenin, Se	Höyrystyy / tiivistyy	318	318
Sinkki, Zn	Höyrystyy / tiivistyy	600–700	–
Tallium, Tl	Höyrystyy / tiivistyy	721	138

<sup>1</sup>Laskettu tasapainolaskelmilla olettaen, että ko. metalliyhdisteen osapaine kaasussa on 10<sup>-6</sup> atm.

Metallien liukoisuudet ovat leijupolton tuhkista yleensä jonkin verran pienempiä kuin pölypolton tuhkasta, koska matalan lämpötilan vuoksi suurempi osa jää inerteiksi oksideiksi. Tuhkien alkalisuus pienentää useiden metallien liukoisuutta, mutta mm. molybdeenin ja seleenin liukoisuus voi kasvaa alkalisissa olosuhteissa. Lisäksi tuhkien neutraloituminen, esimerkiksi kalsiumsulfaatin läsnäollessa, ja sitä kautta pitkän ajan kuluessa tapahtuva alkalisuuden väheneminen voivat muuttaa tuhkan ympäristöominaisuuksia. (Mroueh & Loikkanen 1998).

Kivihiiilen lentotuhkista on olemassa melko paljon liukoisuustutkimuksia, joissa on yleensä keskitytty arseenin, kromin, molybdeenin, seleenin ja vanadiinin liukoisuuksiin. Muiden metallien liukoisuudet kivihiiilen lentotuhkista on todettu hyvin pieniksi. Puun tuhkassa on erityisesti seurattu kadmiumpitoisuutta, joka saattaa ylittää lannoitteille annetut ohjearvot. Sen sijaan turvetuhkista on usein tutkittu seleenin liukoisuutta. Turpeen ja puun tuhkan kohdalla on havaittu myös merkittäviä vaihteluja mm. seleenin, molybdeenin ja fluoridin kokonaispitoisuuksissa ja liukoisuuksissa (Harju *et al.* 2001). Taulukkoon 3 on koottu esimerkkejä turpeen ja puun sekä purun lentotuhkan liukoisuusominaisuuksista. (Wahlström *et al.* 2001)

Taulukko 3. Esimerkkejä turpeen ja turpeen ja purun lentotuhkan liukoisuusominaisuuksista kahdessa L/S-suhteessa. Testimenetelmänä kaksivaiheinen CEN-testi prEN 12457-3 tai kolonnitesti NEN7343. (Wahlström et al. 2001)

Haitta-aine	Turpeen ja puun polton tuhka						Kivihiilen lentotuhka					
	Keskiarvo		Min.		Max		Keskiarvo		Min.		Max	
	L/S 2	L/S 10	L/S 2	L/S 10	L/S 2	L/S 10	L/S 2	L/S 10	L/S 2	L/S 10	L/S 2	L/S 10
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Sulfaatti	14	318	1	2	2 300	8 200	1 723	2 962	303	650	17 000	30 000
Kloridi	1 900	705	1 900	280	1 900	1 900	75	76	5	6	4 180	4 230
Fluoridi							0,84	3,11	0,4	1,3	2,8	9,1
Arseeni	0,02	0,05	0,01	0,02	0,11	0,27	0,04	0,14	0,02	0,02	0,16	1,60
Barium	4,80	6,80	4,80	6,80	4,80	6,80	0,41	2,50	0,05	0,54	3,28	14,56
Kadmium	0,001	0,003	0,0004	0,001	0,001	0,01	0,0008	0,004	0,0001	0,0005	0,006	0,030
Kromi	0,08	0,17	0,004	0,004	1,10	1,60	0,89	2,42	0,003	0,02	5,6	11,5
Kupari	0,01	0,04	0,004	0,01	0,01	0,60	0,01	0,03	0,002	0,01	0,097	0,30
Elohopea	0,001	0,003	0,0004	0,002	0,001	0,003	0,0004	0,0025	0,0004	0,002	0,0004	0,004
Molybdeeni	0,79	2,04	0,05	0,22	2,90	4,70	2,79	8,15	0,004	1,94	29,0	48,7
Nikkeli	0,004	0,02	0,00	0,02	0,004	0,02	0,01	0,03	0,003	0,01	0,020	0,10
Lyijy	0,01	0,02	0,00	0,02	0,03	0,04	0,009	0,04	0,001	0,00	0,090	0,34
Seleeni	0,03	0,19	0,02	0,11	0,10	0,27	0,45	1,13	0,04	0,04	20,0	47,0
Vanadiini	0,03	0,18	0,01	0,04	0,11	4,40	0,34	1,59	0,02	0,22	1,1	5,40
Sinkki	0,03	0,06	0,02	0,01	0,05	0,30	0,05	0,18	0,02	0,01	0,60	8,75
Alumiini	380	1 000	380	1 000	380	1 000	2,48	16,5	0,40	2,00	7,50	40,0

## 2.3 Kelpoisuusarviointi

### 2.3.1 Periaatteet

Materiaalin loppusijoituskelpoisuuden arviointi ja arvioinnin tukena olevat menettelytavat tulee suunnitella aina tapauskohtaisesti tutkittavan materiaalin muodostumisprosessin ja ominaisuuksien mukaan. Yleisimpiä tarvittavia taustatietoja ovat jätteen syntyta- pa, muodostuva ja loppusijoitettava jätemäärä sekä erilaiset arviot jätteen mahdollisesti sisältämistä haitta-aineista. Taustatietojen lisäksi on ennen tutkimuksia ehdottoman tärkeää tietää suunniteltu loppusijoitustapa.

Sivutuotteiden sijoituskelpoisuuden arvioinnin ja jätteiden kaatopaikkatestauksen periaatteet ovat samat. Eroja on lähinnä hyväksyttävyysskriteereissä ja tarvittavien tutkimusten laajuudessa. Valtioneuvoston päätöksessä kaatopaikoista (VNp 861/97 muutos 1049/99) ja EU:n kaatopaikkadirektiivissä jätteiden kelpoisuustestaus on jaoteltu käytötarkoituksen perusteella seuraavan kolmijaon mukaisesti (Wahlström et al. 2001):

*Karakterisointitestit* (basic characterization tests), joilla selvitetään materiaalien aiheuttamaa ympäristökuormitusta lyhyellä ja pitkällä aikavälillä, eri haitta-aineiden maksimiliukoisuuksia sekä jätteiden liukoisuusominaisuuksien muuttumista esim. eri pH- ja redox-olosuhteissa.

*Laadunvalvontatellit* (compliance tests), joilla tarkoitetaan materiaalien laadunvalvontaan soveltuvia pikatestejä. Testeillä tarkistetaan, vastaavatko materiaalin ominaisuudet perusmäärittelyssä saatua kuvaa ja täyttääkö materiaali sallitut vaatimukset tai erityiset vertailuarvot. Laadunvalvontatesteillä saadaan myös karkea arvio liukenevista aineista sellaisessa ympäristössä, jossa pelkästään materiaalin ominaisuudet määräävät eri aineiden liukoisuudet.

*Tarkastustellit* (on-site verification tests), joilla tarkistetaan, onko materiaali aikaisemmin tehtyjen tutkimusten mukaista. Testit on kehitetty lähinnä kaatopaikkasijoitusta varten, eivätkä ne välttämättä ole liukoisuustestejä. Tyypilliset tarkastustellit suoritetaan kenttäolosuhteissa esimerkiksi yksinkertaisin fysikaalis-kemiallisin mittauksin (pH, sähkönjohtavuus) tai aistinvaraisin (haju, väri) arvioin.

Lisäksi kelpoisuuden arvioinnissa on tärkeätä valita yhdenmukainen lähestymistapa. Kelpoisuuden arvioinnissa voidaan käyttää seuraavia menettelytapoja (Wahlström *et al.* 1999):

- Skenaarioiden tarkastelu (tapauskohtainen tarkastelumalli)
- Hyötykäytön kriteerien soveltaminen
- Vertailevat tutkimukset (luokittelu, ts. päätetään, miten tietyt sivutuote- tai jätetyypit voidaan sijoittaa ja verrataan muiden materiaalien ominaisuuksia näihin tyyppitapauksiin).

### **2.3.2 Hyötykäyttö maarakentamisessa**

Teollisuuden sivutuotteiden maarakennuskäyttökelpoisuus edellyttää sitä että hyötykäytettävän materiaalin sekä tekniset ominaisuudet että ympäristöominaisuudet tunnetaan ja että näitä ominaisuuksia voidaan pitää sovelluskohteessa hyväksyttävänä. Tällä hetkellä sivutuotteiden ympäristökelpoisuuden arvioinnin yleiset periaatteet ovat seuraavat:

- Tarkastelun lähtökohtina tulee aina olla polttoprosesseista ja polttoaineista riittävät tiedot, joiden perusteella voidaan arvioida materiaalissa mahdollisesti esiintyvät haitta-aineet.

- Haitta-aineiden ominaisuudet tulee voida arvioida. Lisäksi mahdolliset riskit materiaalin käytössä tunnustetaan ja tarvittaessa tutkitaan soveltuvilla testeillä.
- Massojen tulee olla tasalaatuisia, ja niiden koostumus- ja laatu vaihtelut tulee tuntea.

Sivutuotteiden, kuten tuhkan, ympäristökelpoisuuden arviointi edellyttää ns. karakterisointiliukoisuustestien tekemistä. Kolonnitestiä käytetään granuloidulle materiaaleille, ja sillä simuloidaan sadeveden suotautumista materiaalikerroksen läpi. Diffuusiotestillä tutkitaan haitta-aineiden liukoisuutta kiinteytetystä materiaalista. Ympäröivien pH-olosuhteiden muuttumisen vaikutusta arvioidaan pH-staattisen testin avulla. Kun sivutuotteen ympäristökelpoisuus on arvioitu karakterisointitestein, voidaan koostumusvaihteluja ja tuotteen laatua kriittisten parametrien osalta seurata laadunvalvontaan soveltuvilla pikatesteillä.

Materiaalin ympäristökelpoisuuden arviointiin soveltuvat liukoisuustestit ja niiden tulkintasuositukset on esitetty sivutuotteiden käyttökelpoisuuden osoittamiseksi laaditussa menettelytapaoppaassa (Mroeh *et al.* 2000). Suomessa ei ole vielä annettu viranomaisohjeita sivutuotteiden ympäristökelpoisuuden arviointiin. Suomen ympäristökeskuksessa on selvitetty hyväksyttävän riskitason määrittelyperusteita (Sorvari 2000). Liukoisuustestien tulkintasuositukset ovat hollantilaisiin laskentatapoihin pohjautuvia sijoituskriteerejä. Liitteeseen 1 on koottu yhteenveto kolonnitestille esitetyistä enimmäispitoisuusohjeista.

Tuhkien ympäristökelpoisuuden arvioinnissa tulee kolonnitestin avulla seurata tiettyjen kriittisten haitta-aineiden, esimerkiksi turpeen ja puun tuhkan kohdalla mm. seleenin, molybdeenin ja fluoridin, kokonaispitoisuuksia ja liukoisuuksia. Haitta-aineiden merkitystä voidaan alustavasti arvioida vertaamalla kokonaispitoisuuksia saastuneen maan tavoitearvoihin tai aiemmissa tutkimuksissa saatuihin pitoisuuksiin ja liukoisuusominaisuuksiin. Merkittävien metallipitoisuuksien osalta tulee metallien liukoisuusominaisuudet selvittää liukoisuustesteillä. Orgaanisten haitta-aineiden merkitystä sijoituspaikalla arvioidaan tällä hetkellä yleensä kokonaispitoisuuksien perusteella, sillä soveltuvat, yleisesti hyväksytyt testaus- ja arviointimenetelmät ovat vasta kehitteillä.

### 2.3.3 Tapauskohtainen tarkastelumalli

Tapauskohtaisessa tarkastelumallissa tarkastellaan sivutuotteesta tehtyä rakennetta (massamäärää, kerrospaksuutta, eristekerroksia ja sijoitustapaa, kuten tiivistyksiä), sijoituspaikan olosuhteita (esim. sijoitusympäristön erikoispiirteitä ja herkkyyttä sekä käyttöä tulevaisuudessa), pohjarakenteita sekä suotoveden kulkeutumista ympäristöön. Skenaariotarkastelussa tulee käydä läpi CEN-metodologiaohjeessa (prENV 12920)

esitettyjä näkökohtia. Metodologiaohjeessa on esitetty perusteellisen liukoisuustutkimuksen eri vaiheet sekä annettu esimerkkejä huomioitavista tekijöistä. Metodologia-luonnos sisältää luettelon jätteiden liukoisuusominaisuuksien tutkimuksissa huomioitava tekijöistä ja tutkimusta varten tehtävät selvitykset tai arviot materiaalista ja sijoituspaikasta. Käytännössä skenaariotarkastelun vaiheet ovat samat hyötykäytössä ja kaatopaikkasijoituksessa. Eroja on lähinnä hyväksyttävyysskriteereissä (Wahlström *et al.* 1999).

### 2.3.4 Kaatopaikkasijoitus

Suomessa kaatopaikat on valtioneuvoston päätöksessä (Vnp 861/97 muutos 1049/99) kaatopaikoista jaettu kolmeen ryhmään: pysyvien jätteiden kaatopaikka, tavanomaisten jätteiden kaatopaikka sekä ongelmajätteiden kaatopaikka. Arvioitaessa jätteen kelpoisuutta tietyn kaatopaikkaluokan kaatopaikalle on otettava huomioon sekä sijoitusympäristön olosuhteet että jätteen ominaisuudet. Kyseisen päätöksen mukaan kaatopaikkakelpoisuus arvioidaan seuraavien ominaisuuksien perusteella:

- Jätteen koostumus
- Jätteen orgaanisen aineksen määrä ja hajoavuus
- Jätteen haitallisten aineiden määrä ja niiden liukoisuus
- Jätteen ja muodostuvan kaatopaikkaveden ekotoksikologiset ominaisuudet.

Kelpoisuustutkimuksissa pääpaino on pitkään ollut metallien liukoisuusominaisuuksien määrittelyssä. Erityisesti pysyvien jätteiden ja ongelmajätteen sijoituskelpoisuuden arviointia varten tarvitaan yleensä myös muita tietoja, kuten pysyvistä jätteistä tietoja materiaalien pysyvyydestä ja ongelmajätteistä tietoja haitta-aineiden stabiilisuudesta – varsinkin, jos jätettä on käsitelty ennen sijoitusta. Ongelmana on kuitenkin selkeiden jätteidentestausmenetelmien ja luokittelukriteerien puute, minkä vuoksi kaatopaikkakelpoisuuden arviointi tapahtuu tällä hetkellä pääasiassa tapauskohtaisesti materiaaliominaisuuksien perusteella.

# 3. Metsäteollisuuden jätteiden seospolttoturvevoimalaitoksessa

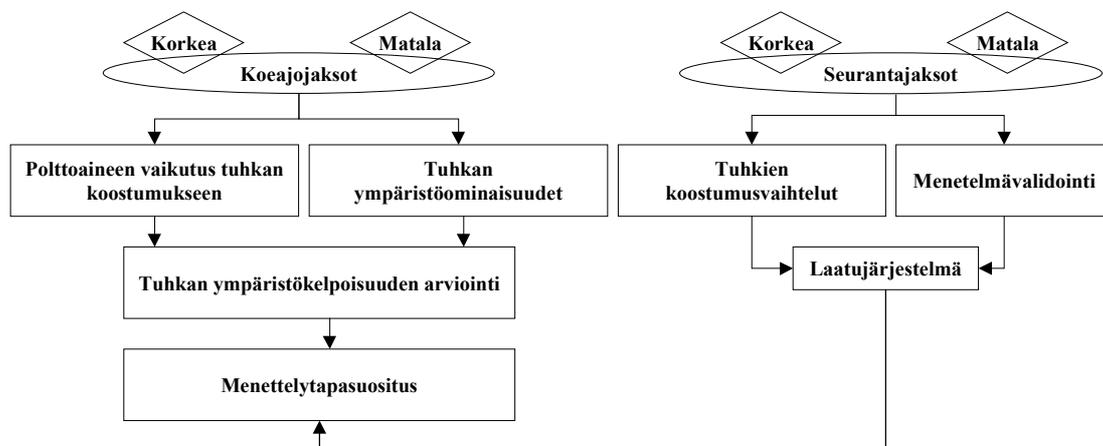
## 3.1 Toteutus

Tutkimus toteutettiin Fortum Power and Heat Oy:n, Foster Wheeler Energia Oy:n, Metsä-Serla Oyj Simpeleen Kartonkitehtaan ja VAPO Oy:n sekä VTT Kemiantelekniiikan yhteistyönä.

Koepoltot sekä polttoaine- ja tuhkanäytteenotot toteutettiin leijupetikattilalla varustetussa, metsäteollisuuden jätteitä hyödyntävässä turvevoimalaitoksessa (Metsä-Serla Oyj Simpeleen Kartonkitehdas), jossa polttoaineina koejaksojen aikana käytettiin erilaisissa seossuhteissa turvetta, puujätettä ja lietettä.

Kohdelaitoksessa suoritettiin näytteenottoja sekä koe- että seurantajaksojen aikana (kuva 1). Kahdella eri kattilaolosuhteella (matala ja korkea kuorma) tehtyjen koeajojaksojen, joissa polttoaineiden seossuhteita vaihdeltiin, tavoitteena oli selvittää käytettyjen polttoaineiden vaikutus syntyvän tuhkan koostumukseen sekä tuhkan ympäristöominaisuudet ja niihin vaikuttavat kriittiset parametrit. Lisäksi tulosten perusteella arvioitiin tuhkan ympäristökelpoisuutta yleisellä tasolla.

Useita viikkoja kestävien, kahdella eri kattilaolosuhteella (matalalla ja korkealla kuormalla) suoritettavien seurantajaksojen tavoitteena oli selvittää tuhkien koostumusvaihtelut pitkällä aikavälillä sekä mahdollistaa näytteenotto-, näytteiden esikäsittely- ja testimenetelmävalidointi. Menetelmävalidointi edellytti myös vertailumittausten suorittamista sekä vertailumateriaalin valmistamista ja varmistamista. Lisäksi seurantajaksojen tulosten perusteella voitiin laatia kohdelaitokselle ympäristölaadunvarmistusjärjestelmä.



Kuva 1. Kohdelaitoksessa suoritettavat koeajot ja niiden tavoitteet.

## 3.2 Laitoksen kuvaus

Metsä-Serla Oyj Simpeleen Tehtaisiin kuuluvat hiomo, kartonkitehdas, paperitehdas, kotelotehdas sekä projektin kohdelaitoksena toimiva voimalaitos. Päätuotteena kartonkitehtaalla on taivekartonki ja paperitehtaalla erikoispaperit, kuten tarrojen taustapaperit. Lisäksi hiomolla tuotetaan kartongin valmistuksessa tarvittavaa kuusihioketta.

Kohdelaitoksena toimivalle voimalaitokselle kuuluu Simpeleen Tehtaiden energiahuolto. Lisäksi myydään kaukolämpöä myös Simpeleen kunnalle. Voimalaitoksen polttoaineina ovat turpeen lisäksi puuraaka-aine (noin 1/3), hiomon oma kuori sekä tehtaan prosessijäte ja liete (bio-, kuitu- ja pastaliete). Puupolttoaineina käytetään lähinnä kuorta, haketta ja purua. Lämpöä tuotetaan vuosittain noin 590 GWh, josta prosessiin menee 69 %, kaukolämpönä 2 % ja sähkönä 29 %.

Voimalaitoksessa on vuonna 1997 asennettu leijupetikattila (Foster Wheeler, 113 MW) sekä öljykattila (Steamservice, 60 MW). Polttoaineen syöttö kattilaan tapahtuu neljän syöttöpisteen kautta. Jyrsinturve tulee läheisiltä soilta, ja puupolttoaineen toimittaa Biowatti Oy. Lisäksi käytetään raskasta polttoöljyä. Olosuhteet kattilassa ovat: paine 110 bar ja lämpötila 520 °C. Koneille johdettavan höyryn paine on noin 4 bar ja höyryä saadaan noin 40 kg/s. Kattilan arinan pinta-ala on noin 65 m<sup>2</sup> ja puun kulutus 100 m<sup>3</sup>/h.

Lentotuhkaa voimalaitokselta muodostuu vuosittain noin 5 000 t/a. Laitoksen läpimenoaika polttoaineiden syötöstä tuhkaksi on arviolta 10 sekuntia. Tuhkalle on kuusi erillistä lähetintä, joista 3. kentän tuhka kerätään suoraan 2. kenttään. Tällä hetkellä suurin osa tuhkasta sijoitetaan tehtaan omalle tavanomaisen jätteen kaatopaikalle.

## 3.3 Prosessiolosuhteet

Näytteenottoja suoritettiin kahdella eri prosessitilanteella: matalalla ja korkealla kattilakuormalla. Matalakuorma vastaa kesätilannetta ja vastaavasti korkea kuorma talvitilannetta. Molemmilla prosessitilanteilla ajettiin kolme viiden vuorokauden mittaista koeajojaksoa eri polttoaineiden seossuhteilla sekä noin kuusi viikkoa kestävä vakioajo-olosuhteita vastaava seurantajakso. Koeajotilanteiksi valitut polttoaineseossuhteet olivat seuraavat:

1. 50 % turve + 50 % puu + bioliete
2. 75 % turve + 25 % puu + bioliete (vakiotilanne)
3. 100 % turve + bioliete (ääritilanne).

Lietettä käytettiin käytännön syistä kaikissa koeajojaksoissa, kuitenkin siten, että jokaisessa viiden vuorokauden mittaisessa koeajojaksossa oli yksi ajovuorokausi ilman lie-

tettä. Muun prosessijätteen käyttö polttoaineena oli satunnaista riippuen jätelavojen täyttymisestä.

Yhteenvedo prosessiolosuhteista koe- ja seurantajaksoiden aikana esitetään liitteessä 2. Puupolttoaineen sisään tuleva virta määritettiin polttoainetilaston kuormien määrien perusteella.

### 3.4 Näytteenotot ja näytteiden käsittely

Näytteenotot kohdelaitoksessa suoritettiin kesäkuun 1999 ja tammikuun 2000 välisenä aikana. Näytteenotot toteutettiin taulukossa 4 kuvatun suunnitelman mukaisesti. Kohdelaitokselle laadittu yksityiskohtainen näytteenotto-ohje esitetään liitteessä 3.

*Taulukko 4. Kohdelaitoksen näytteenottosuunnitelma.*

Näytteenottokohde	Koodi	Näytteenottoajankohta	Näytteenottoaika	Näytteenottoaika	Yksittäisnäyte, l
<b>Koeajojaksot (ma-pe): korkealla (3 kertaa 5 vrk) ja matalalla (3 kertaa 5 vrk) kuormalla</b>					
Polttoaineseos	PS	5 päivää viikossa (ma-pe)	Pysäytetty hihnakuljetin	6:30, 9:30, 13:30, 17:30, 21:30	10
Polttoainejae – Turve	Tu	3 kertaa viikko (ma, ke, pe)	Hihnakuljetin	13:30	10
Polttoainejae – Puu	Pu	3 kertaa viikko (ma, ke, pe)	Hihnakuljetin	13.30	10
Polttoainejae – Bioliete	Bl	3 kertaa viikko (ma, ke, pe)	Hihnakuljetin	13.30	10
Tuhka – kokoomasiilo	T	5 päivää viikossa (ma-pe)	Kokoomasiilosta putoava virta	6:45, 9:45, 13:45, 17:45, 21:45	1,5
Tuhka – kenttä 1	Tk1	5 päivää viikossa (ma-pe)	Siilosta putoava virta	6:45, 21:45	0,5
Ekosiilo	Eko	5 päivää viikossa (ma-pe)	Siilosta putoava virta	6:45, 21:45	0,5
Tuhka – kenttä 2	Tk2	5 päivää viikossa (ma-pe) (mahdollisuuksien mukaan)	Siilosta putoava virta	6:45, 21:45	0,5
<b>Seurantajaksot (ma-pe): matalalla (n. 6-8 vko:a) kuormalla</b>					
Polttoaineseos	PS	5 päivää viikossa (ma-pe)	Pysäytetty hihnakuljetin	13:30	10
Tuhka – kokoomasiilo	T	5 päivää viikossa (ma-pe)	Kokoomasiilosta putoava virta	13:45	1,5

Laboratoriossa suoritettu eri näyte-erien käsittely ja jako kuvataan liitteen 4 kaavioissa. Koeajojaksoiden lietteistä sisältävistä vuorokausiosanäytteistä valmistettiin vuorokauden kokoomanäytteet, joista edelleen tehtiin koeajojaksoiden lietteellinen viikkokokoomanäyte. Kunkin koeajojaksoiden lietteettömät vuorokaudet käsitellään erillisinä vuorokausikokoomanäytteinä.

Näytteenoton ja näytteiden esikäsittelyn edustavuutta arvioitiin pääasiassa seuranta-näytteiden perusteella. Seurantajaksoiden näytteistä koottiin eri tavalla valmistettuja kokoomanäytteitä (päivänäytteiden viikkokokoomanäyte ja kolmen viikon päivänäytteiden

kokoomanäyte), joiden tuloksia verrattiin koko seurantajakson ajalta kootun kokoomanäytteen tuloksiin.

## 3.5 Laboratoriotutkimukset

### 3.5.1 Testiohjelma

Ensimmäisessä vaiheessa kartoitettiin eri koeajojaksojen polttoaineseosten ja kokoomaasiilon tuhkien ympäristöominaisuudet soveltuvilla karakterisointitesteillä, minkä jälkeen määriteltiin ympäristöominaisuuksien kannalta kriittiset parametrit sekä arvioitiin jatkotoimenpiteet muiden koeajojaksojen näytteiden ja seurantanäytteiden osalta.

Sijoituskelpoisuusarviota varten tutkittiin muutamien tuhkanäytteiden liukenemiskäytäytymistä pitkällä liukoisuustesteillä tai liukoisuustestisarjoilla, joilla voidaan arvioida liukenemistä eri aikaväleillä tai olosuhteissa. Tuhkan laatuvaihteluja ja eri polttoaineseosten ja poltto-olosuhteiden vaikutusta tuhkien laatuun tutkittiin yksinkertaisilla ravistelutesteillä. Seurantajakson tuhkanäytteistä verrattiin kokoomanäytteen tuloksia viikko- ja päivänäytteiden tuloksiin. Yhteenveto testiohjelmasta esitetään taulukossa 5.

*Taulukko 5. Kokeellisen työn testiohjelma.*

Tutkimuksen kohde	Tutkimus	Näytteet/parametrit/menetelmät
Polttoaineet	Tuhka, kloori, rikki, lämpöarvot, metallit	Matalan ja korkean kuorman näytteet
Polttoainejakeet (erilliset jakeet)	Karkea koostumus (myös pääkomponentit)	Matalan/korkean kuorman polttoainejakeiden XRF-analysit
Tuhkien karakterisointi	Tuhkien metallipitoisuudet	Koejaksojen kokoomanäytteet
	Liukoisuustutkimukset: Kolonnitesti	Matalan ja korkean kuorman lietteellisen polton tuhista (valitut näytteet)
	pH-staattiset testisarjat	Eri koejaksojen kokoomanäytteet
Tuhkan laatuvaihtelu ja laatuun vaikuttavien tekijöiden tutkimus	Yksi- ja kaksivaiheiset ravistelutestit	Eri koejaksojen kokoomanäytteet ja myös seurantajakson tuhkat
Vertailumateriaalin valmistus	Homogeenisuustestaus	Vertailumateriaalin raekokojakautumat, liukoisuus
	Stabiiliisuustutkimus	Vertailumateriaalin varastointi (50 ja 100 % täytetyissä astioissa sekä lämpötiloissa 20 °C ja 40 °C)
Vertailumittaukset: tuhkan kokonaispitoisuudet+ standardieluaatti	Kolmen laboratorion testimenetelmien vertailututkimus	Mikroaaltounihajotusmenetelmä
Vertailumittaus: liukoisuustestit	Neljän laboratorion rengastesti yksi- ja kaksivaiheisesta CEN-testistä	

### 3.5.2 Polttoaineominaisuudet ja tuhkien kokonaispitoisuudet

Koostumusvaihtelun arvioimista varten määritettiin polttoaineiden ja tuhkan hivenainesten kokonaispitoisuudet. Lisäksi polttoaineista määritettiin tuhka- ja rikkipitoisuudet sekä lämpöarvo ja tuhkista hehkutusjäännös. Tehdyt analyysit ja käytettyjen menetelmien periaatteet esitetään taulukossa 6.

Taulukko 6. Polttoaineanalyysit ja tuhkien kokonaispitoisuusanalyysimenetelmät.

Parametri:	Menetelmä
Kuiva-ainepitoisuus	Näytettä kuivataan lämpökaapissa, jonka lämpötila on säädetty 105 °C:seen. (LAB-1)
Hehkutushäviö	Näytettä hehkutetaan lämpötilassa 550° C. (LAB-1 ja LAB-3)
Tuhkapitoisuudet	Näytteen tuhkapitoisuus määritettiin 815 °C:ssa seuraavasti: uunin lämpötila nostettiin 500 °C:seen 60 minuuttia, nosto 815 °C:seen 60 minuuttia ja pito 815 °C:ssa 60 minuuttia. (LAB-3)
Rikkipitoisuudet	LAB-2 Kokonaisrikkipitoisuus analysoitiin IR-absorbanssin avulla (laite: Lecon CS 125) LAB-3 Näyte poltettiin putkiuunissa korkeassa lämpötilassa happiatmosfäärissä, missä näytteessä oleva rikki hapettuu rikkidioksidiksi, joka mitataan kaasumaisena infrapunadetektorilla (laite ELTRA CS 500)./1/
Klooripitoisuudet	LAB-1 <i>Tuhkat</i> Näytteet liuotetaan laimeaan typpihappoon, minkä jälkeen liuosten kloridipitoisuus määritettiin ionikromatografisesti (IC). <i>Polttoaineet</i> Näytteet saatettiin liuokseen polttamalla Parrin happipommissa, minkä jälkeen liuosten kloridipitoisuus määritettiin ionikromatografisesti (IC).
	LAB-2 Ionikromatografisesti (laite: Dionex DX-100)
	LAB-3 Näyte poltetaan kalorimetripommissa happiatmosfäärissä. Poltettaessa näytteen kloorihöyryt absorboituvat pommin lisättyyn absorptioluokseen, jonka jälkeen liuoksesta määritetään kloridi ionikromatografisesti (IC).
Lämpöarvo	LAB-4 Leco AC-300 (DIN 51900)
Metallien kokonaispitoisuudet	LAB-1 Näytteet esikäsitellään happokäsittelyllä (HNO <sub>3</sub> , HF, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) mikroaaltouunissa. Käytetyt määrittämenetelmät ovat: - alumiini, kupari, kromi, mangaani, molybdeeni, nikkeli*, sinkki, vanadiini ja kalsium: plasma-atomiemissiospektrometrisesti (ICP-AES) - arseeni, kadmium, koboltti, nikkeli**, lyijy ja seleeni: atomiabsorptiospektrometrisesti grafiittiuuniteknikalla (GFAAS) - natrium ja kalium: atomiabsorptiospektrometrisesti liekkiteknikalla (FAAS) - elohopea: atomiabsorptiospektrometrisesti kylmähöyrytekniikalla (CVAAS)
	LAB-1 XRF
	LAB-3 Näytteet esikäsiteltiin happokäsittelyllä (HNO <sub>3</sub> , HF, H <sub>2</sub> O) mikroaaltouunissa. Käytetyt määrittämenetelmät ovat: - alumiini, kalium, kalsium, mangaani, natrium ja sinkki: atomiabsorptiospektrometrisesti liekkiteknikalla (FAAS) - arseeni, kadmium, koboltti, kromi, kupari, molybdeeni, nikkeli, lyijy ja vanadiini: atomiabsorptiospektrometrisesti grafiittiuuniteknikalla (GFAAS)
Sulfaattipitoisuudet	LAB-1 <i>Tuhkat</i> Rikkipitoisuus määritetään käyttäen Leco CS-044 hiili-rikkianalysaattoria, minkä jälkeen sulfaattipitoisuus lasketaan näytteiden rikkipitoisuudesta. <i>Polttoaineet</i> Näytteet saatettiin liuokseen polttamalla Parrin happipommissa, minkä jälkeen liuosten sulfaattipitoisuus määritettiin ionikromatografisesti (IC).
Fluoripitoisuudet	<i>Tuhkat</i> Näyte saatettiin liuokseen natriumkarbonaattisulalteen avulla, minkä jälkeen fluoridipitoisuus määritettiin potentiometrisesti fluoridiselektiivisellä elektrodilla.
	<i>Polttoaineet</i> Näytteet saatettiin liuokseen polttamalla Parrin happipommissa, minkä jälkeen liuosten fluoridipitoisuus määritettiin potentiometrisesti fluoridiselektiivisellä elektrodilla.
	<i>Vesi</i> Vesipitoiset näytteet/suodokset fluoridipitoisuus määritettiin potentiometrisesti fluoridiselektiivisellä elektrodilla.

\* Nikkelimääritys tehty ICP-AES-menetelmällä tuhkanäytteistä

\*\* Nikkelimääritys tehty GFAAS-menetelmällä polttoainenäytteistä, /1/ menetelmä perustuu standardiin ASTM D 4239

### 3.5.3 Tuhkien liukoisuustutkimukset

Mahdollisten haitta-aineiden liukoisuutta tuhkasta tutkittiin sekä karakterisointiin että laadunvalvontaan soveltuvilla liukoisuustesteillä. Lisäksi arvioitiin tuhkan liukoisuuskäyttäytymisen muuttumista erilaisissa ympäristö- ja sijoituspaikkaolosuhteissa pH-staattisella testillä, sillä ympäristön pH-olosuhteiden muuttuminen vaikuttaa huomattavasti joidenkin metallien liukoisuuskäyttäytymiseen.

Käytetyillä testeillä voidaan karkeasti arvioida eri materiaalien päästöt ympäristöön lyhyellä ja keskipitkällä aikavälillä. Testissä liukenevia määriä (mg/kg) tulkitaan yleensä L/S-suhteen avulla huomioiden materiaalin kanssa kosketuksessa olevan veden määrää. Kaatopaikoilla ei yleensä ylity L/S-suhte 2 eikä täyttöissä ja pengerrakenteissa L/S-suhte 10.

Liukoisuusominaisuuksien arviointia varten käytettiin neljä eri liukoisuustestiä, joiden periaatteet ovat seuraavat:

<p><b>Hollantilainen kolonnitesti</b> (NEN7343) ja</p> <p><b>Nordtestin kolonnitesti</b> (NT ENVIR 002)</p>	<p>Hollannissa kehitetyssä kolonnitestissä (NEN7343) pumpataan happamaksi tehtyä vettä (pH 4) alakautta tutkittavalla näytteellä pakattuun kolonniin ja kolonnin yläosasta kerätään vesifraktiot. Testin aikana kerätään seitsemän vesifraktiota kumulatiiviseen L/S-suhteeseen 10. L/S-suhteella tarkoitetaan testissä kerätyn vesimäärän (L) suhdetta kiinteään materiaalin (S) määrään. Testiaika riippuu kolonnissa käytetystä vesivirtauksesta, mutta sen tulee olla vähintään kuukausi.</p> <p>Nordtestin kolonnitesti (NT ENVIR 002) perustuu hollantilaiseen testimenetelmään (NEN 7343). Suurin poikkeus edelliseen menetelmään on hitaamman veden virtausnopeuden käyttäminen.</p>
<p><b>CEN-pikaravistelutesti</b> (prEN12457 osat 2 ja 3, NT ENVIR 005)</p>	<p>CEN-pikaravistelutestissä (prEN1247, osat 2 ja 3, NT ENVIR 005) kiinteää materiaalia ravistellaan tislatus veden kanssa määritellyissä testiolosuhteissa. Testin suorittamiseksi on kaksi erilaista vaihtoehtoa. Uuton jälkeen kiinteä jäännös erotetaan suodattamalla ja suodoksen ominaisuudet määritetään. Testi perustuu oletukseen, että ravistelun aikana kiinteän ja nestefaasin välille muodostuu täydellinen tai lähes täydellinen tasapainotila. Kaksi eri vaihtoehtoa perustuvat eri L/S-suhteisiin:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Yksivaiheinen testi L/S = 10 (ns. DIN-testi, prEN 12457-2)</li> <li>- Kaksivaiheinen testi L/S = 2 ja L/S = 2-10 (ns. CEN-pikaravistelutesti, prEN 12457-3, NT ENVIR 005)</li> </ul> <p>Normaalisti kaksivaiheista testiä käytetään materiaaleille, joita ei ole aikaisemmin tutkittu. Yksivaiheista testiä käytetään, kun testin on todistettu antavan lähes saman tuloksen kuin kaksivaiheinen testi. Joissain tapauksissa kaksivaiheista testiä ei teknisesti voida suorittaa L/S-suhteessa 2, jolloin käytetään yksivaiheista testiä.</p>
<p><b>pH-staattinen testi</b></p>	<p>pH-olosuhteiden vaikutusta eri aineiden liukoisuuteen tuhkanäytteistä tutkitaan pH-staattisella testillä (akkreditoitu menetelmä KET3601697). Testeissä näytettä (noin 100 g) sekoitetaan 24 tuntia tislatussa vedessä L/S-suhteessa 10 ja seoksen pH-arvo säädetään vuorokauden ajan jatkuvalla happo- tai emälsäyksellä haluttuun pH-arvoon, yleensä pH-alueella 4–12 käyttäen automaattista titrauslaitteistoa. L/S-suhteella tarkoitetaan tässä veden määrää (L) suhteessa sekoituksessa käytetyn kiinteän materiaalin määrään (S). Sekoituksen jälkeen seos suodatetaan.</p>

## 3.6 Tulokset

### 3.6.1 Kokonaispitoisuudet

Matalan ja korkean kuorman polttojaksoissa käytettyjen polttoaineseosten metallipitoisuustasot esitetään taulukossa 7. Liitteen 8 taulukoissa 1 ja 2 esitetään tarkemmin eri polttojaksojen polttoaineanalyysit sekä myös muutamien polttoaineiden pitoisuudet ennen eri polttoaineiden sekoittamista. Metallipitoisuuksien vaihtelut olivat suuret todennäköisesti polttoaineiden erilaisen alkuperän, esimerkiksi eri turvesoiden vuoksi. Lietteellisten ja lietteettömien polttojaksojen polttoaineseosten välillä ei ollut merkittävää eroa.

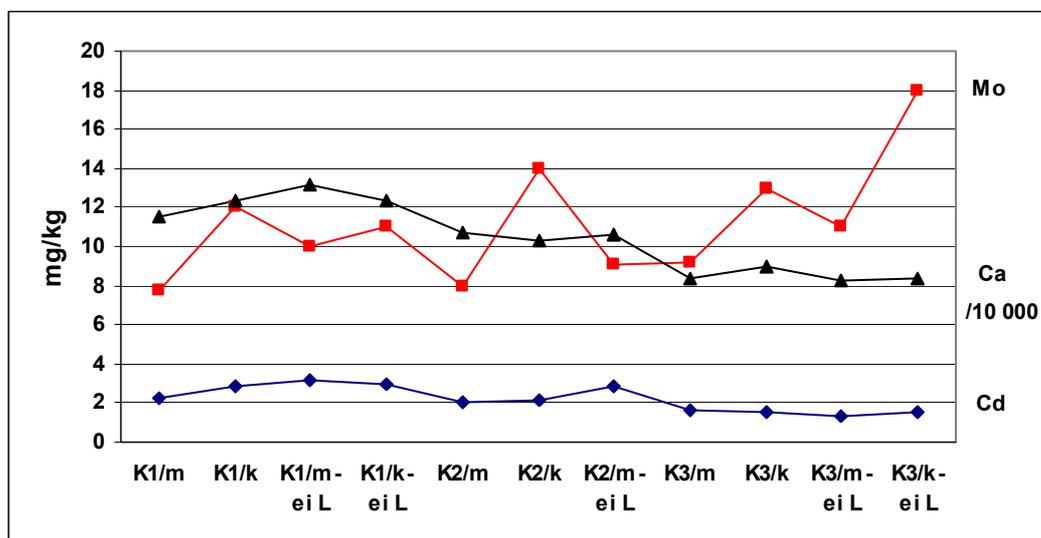
Taulukkoon 8 on koottu koeajojaksojen kokonaispitoisuustuloksia kokoomasiilon tuhkille. Tarkemmat analyysitulokset esitetään liitteen 8 taulukossa 3. Tulosten perusteella eri polttoaineseoksilla syntyvien kokoomasiilon tuhkien kokonaispitoisuuksissa ei ollut havaittavissa merkittäviä eroja. Minkään tutkitun yhdisteen kokonaispitoisuus ei ylittänyt maan saastuneisuuden arviointiin käytettyä raja-arvoa, mutta kuparia, elohopeaa ja lyijyä lukuun ottamatta pitoisuudet olivat lähellä tai ylittivät maan saastuneisuuden arviointiin käytetyt ohje-arvot (taulukko 7). Seleenin kohdalla käytetyn analyysimenetelmän määritysraja oli kuitenkin suurempi kuin ohje-arvo.

Puun käyttö näytti tulosten perusteella lisäävän ainakin kalsiumin, kadmiumin, mangaanin, sinkin sekä sulfaatin pitoisuuksia muodostuvassa tuhkassa (kuva 2 ). Sen sijaan turpeen käyttö vaikutti lisäävästi muodostuvan tuhkan alumiinin sekä lievästi myös nikkelin pitoisuuksiin. Lietteellä ei havaittu olevan merkittävää vaikutusta tietyllä polttoaineseoksella muodostuneen tuhkan koostumukseen. Ainoastaan arseenin ja sinkin kohdalla oli nähtävissä viitteitä lievästä lietteen vaikutuksesta lopullisen tuhkan koostumukseen.

Prosessiolosuhteet vaikuttivat syntyvän tuhkan molybdeenipitoisuuksiin, jotka olivat korkean kuorman koeajojaksojen näytteissä selvästi korkeampia kuin vastaavissa matalan kuorman näytteissä. Lisäksi öljyn käyttö korkean kuorman koeajojaksoilla oli havaittavissa korkeampina vanadiinipitoisuuksina.

Taulukko 7. Matalan ja korkean kuorman polttojaksossa käytettyjen polttoaineseosten ominaisuudet.

PARAMETRI	TURVE + PUU + bioliete	TURVE + PUU	TURVE + bioliete	TURVE
mg/kg	n = 4	n = 3	n=2	n=2
Al	2 100–4 900	2 300–3 400	2 300–6 400	2 600–5 800
Na	420–720	380–920	450–980	660–1 100
K	540–1 400	690–1 400	470–1 000	640–1 300
Ca	5 700–8 400	4 400–6 100	5 300–5 500	3 300–4 300
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5 800–9 300	5 500–11 000	8 000–14 000	8 800–12 000
Cl <sup>-</sup>	140–190	160–210	230–250	210–210
F <sup>-</sup>	< 50	< 50	< 50	< 50
As	< 2	< 2	1,1–2,5	1,1–2,5
Cd	0,085–0,22	0,11–0,22	0,083–0,099	0,066–0,07
Co	0,58–1,3	0,54–1,3	1,4–1,8	0,94–1
Cr <sub>kok</sub>	7,9–10	2,5–5,5	11–12	2,6–7
Cu	3,8–8,9	3,9–27	5,8–8,6	3,5–8,5
Hg	0,055 (N=1)			
Mn	170–270	110–180	110–150	39–47
Mo	< 4	< 4	< 4	< 4
Ni	6,7–10	3–5,5	8,3–13	3–4,6
Pb	1,4–4,9	1,7–12	2,6–5,9	1,9–3,9
Se	< 0,5–34	< 0,5–65	< 0,5–13	< 0,5–12
V	< 1–9,0	< 5	< 5	< 5
Zn	10–68	6,4–28	12–13	6,4–12
Lämpöarvo (HHV), MJ/kg	20,7–20,9	20,9–21,3	21,5–21,6	21,7–21,7
Lämpöarvo (HHV), MJ/kg	19,4–19,7	20,9–21,5	21,5–21,6	21,5–21,7
Tuhkapit. 550 °C, %	6,6–6,8		7,0	5,1
Tuhkapit. 815 °C, %	6,4–6,6	4,9	7,0	5,3



Kuva 2. Matalan ja korkean kuorman kokoomasiilon tuhkien kokonaispitoisuuksia (Cd, Mo ja Ca) kolmella eri lietettä sisältävällä polttoaineseoksella. Kalsiumpitoisuudet on esitetty 10 000 kertaa todellisia arvoja pienempinä. Kuvan merkinnät: K1 = 50 % turve + 50 % puu, K2 = 75 % turve + 25 % puu, K3 = 100 % turve, m = matala kuorma, k = korkea kuorma, ei L = ei biolietettä.

Taulukko 8. Matalan ja korkean kuorman koeajojaksojen kokoomasiilon tuhkien kokonaispitoisuuksia (haitta-ainepitoisuudet mg/kg kuiva-ainetta). Taulukossa on lisäksi esitetty maan saastuneisuuden arvioinnissa käytetyt kriteerit (Assmuth 1997, Ympäristöministeriö 1994).

PARAMETRI mg/kg	TURVE + PUU + bioliete	TURVE + PUU	TURVE + bioliete	TURVE	Maan saastuneisuuden arviointi	
	N=4	N=3	N=2	N=2	Tavoite- arvo	Raja-arvo
Al	69 800–74 500	64 200–68 800	76 600–79 000	72 600–83400	ei annettu	ei annettu
Ba	850–110 (n=2)	1100 (n=1)	25 (n=1)	720 (n=1)		
Na	9 900–12 700	10 900–15800	9700–13600	10 200–12 400	ei annettu	ei annettu
K	14 900–22 400	17 300–23 400	12900–20 000	11 500–15 700	ei annettu	ei annettu
Ca	103 000–123 000	106 000–132 000	84 000–89 500	83 100–83 800	ei annettu	ei annettu
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	13 000–13 000 (n=2)	15 000–17 000 (n=2)	8 300 (n=1)	7 000 (n=1)	ei annettu	ei annettu
S	4 200–4 200 (n=2)	450–530 (n=2)	–	230	ei annettu	ei annettu
Cl <sup>-</sup>	90–90 (n=2)	140–150 (n=2)	60 (n=1)	20 (n=1)	ei annettu	ei annettu
F <sup>-</sup>	210–230	70–300	190–210	90–110	200	2000
As	11–29	16–26	16–25	13–37	13	60
Cd	2,0–2,9	2,9–3,2	1,5–1,6	1,3–1,5	0,3	10
Co	15–23	16–26	16–21	20–27	50	200
Cr	82–110 (n=4)	71–91	83–130	95–130	80	500
Cu	59–110	72–88	64–75	66–97	32	400
Hg	0,094–0,17	0,13–0,19	< 0,1	< 0,1	0,2	5
Mn	2600–3 900	3 200–4 000	1 900–2 000	1 300–1 500	ei annettu	ei annettu
Mo	7,8–14	9,1–11	9,2–13	11–18	5	200
Ni	86–140	84–110	86–150	100–150	40	300
Pb	32–42	32–51	31–32	31–36	38	300
Se	< 5, < 10	< 5, < 10	< 5, < 10	< 5, < 10	1	10
V	48–150	59–100	63–110	73–160	50	500
Zn	400–710	550–690	250–290	140–190	90	700

### 3.6.2 Liukoisuusominaisuudet

#### 3.6.2.1 Poltto-olosuhteiden ja polttoaineseosten vaikutus

Poltto-olosuhteiden ja polttoaineseosten vaikutusta eri aineiden liukoisuuteen tutkittiin yksivaiheisella DIN-testillä ja kaksivaiheinen CEN-testillä. Näytekohtaiset tulokset on koottu liitteen 8 taulukoihin 4–8. Tuloksien perusteella voidaan todeta seuraavaa:

- Bariumia, molybdeenia ja sulfaattia liukeni kaikilla erilaisilla lietettä sisältävillä polttoaineseoksilla suhteellisen merkittäviä määriä. Muuten liuenneiden aineiden määrät olivat yleisesti ottaen pienet.
- Lietteen poltto ei lisännyt liukenevia pitoisuuksia.

- Käytettyjen polttoaineseosten osalta liukoisuustestien tulokset korreloivat kokonaispitoisuustulosten kanssa siten, että puun käyttö lisäsi tuhkasta liukenevan kalsiumin ja sulfaatin määrää sekä turpeen käyttö alumiinin ja molybdeenin määrää.
- Korkean kuorman tuhkista liukeni merkittävästi enemmän molybdeenia kuin matalan kuorman tuhkista. Muuten tulokset vastasivat hyvin toisiaan.
- Turpeen, varsinkin lietteettömän polton, tuhkasta liukeni jonkin verran alumiinia.
- Puun polton tuhkasta liukeni merkittävästi kaliumia ja jonkin verran kromia.
- Bariumin liukoisuus korreloi sulfaatin liukoisuuden kanssa. Suuri sulfaattipitoisuus pienentää bariumin liukoisuutta todennäköisesti bariumsulfaatin saostumisen vuoksi.
- Natriumia, kaliumia, kalsiumia sekä alumiinia liukeni käytetystä polttoaineseoksesta riippuen vaihtelevia määriä. DIN- ja CEN-pikaravistelutesteissä liunneet kalsiumin pitoisuudet näyttivät korreloivan suodoksen pH-arvon kanssa siten, että näytteestä liukenevan kalsiumpitoisuuden kasvaessa suodoksen pH-arvo nousee.

### 3.6.2.2 pH-olosuhteiden vaikutus tuhkien liukoisuusominaisuuksiin

Ympäristön tai varastoimisen aiheuttaman pH-muutosten vaikutusta liukoisuusominaisuuksiin tutkittiin pH-staattisella testillä. Yksityiskohtaiset testitulokset on koottu liitteen 8 taulukoihin 9–11. Saatujen tulosten perusteella voidaan todeta seuraavaa:

- Liukoisuuskäyttäytyminen oli kaikkien tuhkien kohdalla samankaltaista. Lietteettömän polton tuhkista liukeni jonkin verran enemmän molybdeenia kuin lietteellisen polton tuhkista, mutta muuten lietteen poltto ei vaikuttanut tuhkan liukoisuusominaisuuksiin.
- Happamissa pH-olosuhteissa (pH alle 5) liukeni lähinnä kadmiumia ja sinkkiä.
- Neutraaleissa pH-olosuhteissa liukeni lähinnä kromia, molybdeenia, seleeniä ja vanadiinia.
- Emäksissä pH-olosuhteissa (pH yli 9) liukeni lähinnä kromia ja molybdeenia.
- Suolojen (Na, K, Ca, sulfaatti) liukoisuudet olivat lähes riippumattomia uuttoveden pH-arvosta.

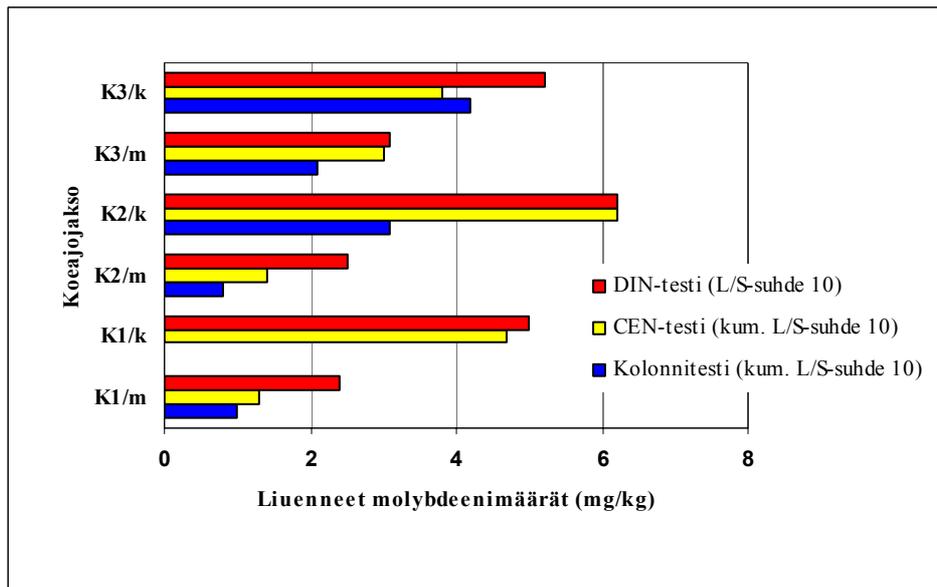
Testien yhteydessä tutkittiin myös käytetyn kontaktiajan (1 vrk, 2 vrk ja 7 vrk) vaikutusta tuloksiin. Kontaktiajan vaikutus oli joillakin alkuaineilla, kuten sulfaatilla ja kadmiumilla, merkittävä. Kyseisten aineiden kohdalla pitkä kontaktiaika vaikutti vähentävästi sulfaatin testissä liukeneviin määriin. Sen sijaan kadmiumin kohdalla vaikutus oli päinvastainen. Toisaalta pitkä kontaktiaika saattaa rikkoa tuhkapartikkeleiden raken-

netta eikä näin ollen anna todellista kuvaa tuhkan liukoisuuskäyttäytymisestä sijoituspaikalla.

### 3.6.2.3 Liukenemiskäyttäytymisen arviointi kolonnitestien avulla

Kolonnitestin avulla simuloidaan eri aineiden liukoisuutta rakenteessa. Kuvaan 3 on koottu eri testimenetelmillä saatuja molybdeenin liukoisuustuloksia. Yksityiskohtaiset kolonnitestien tulokset esitetään liitteen 8 taulukossa 12. Suoritetuista testeistä saatujen tulosten perusteella voidaan arvioida seuraavaa:

- Tuloksia voidaan verrata hollantilaisiin kolonnitestissä liukeneville aineille esitettyihin ohjearvoihin (liite 1). Tutkitusta tuhkasta liukeni lähinnä jonkin verran molybdeenia. Molybdeenipitoisuudet ylittivät osittain hollantilaisen sijoitusryhmän 2 enimmäispitoisuusarvon.
- Kolonnitestissä liuenneiden aineiden pitoisuudet olivat pienemmät kuin CEN- tai DIN-testissä liuenneet vastaavien aineiden pitoisuudet.



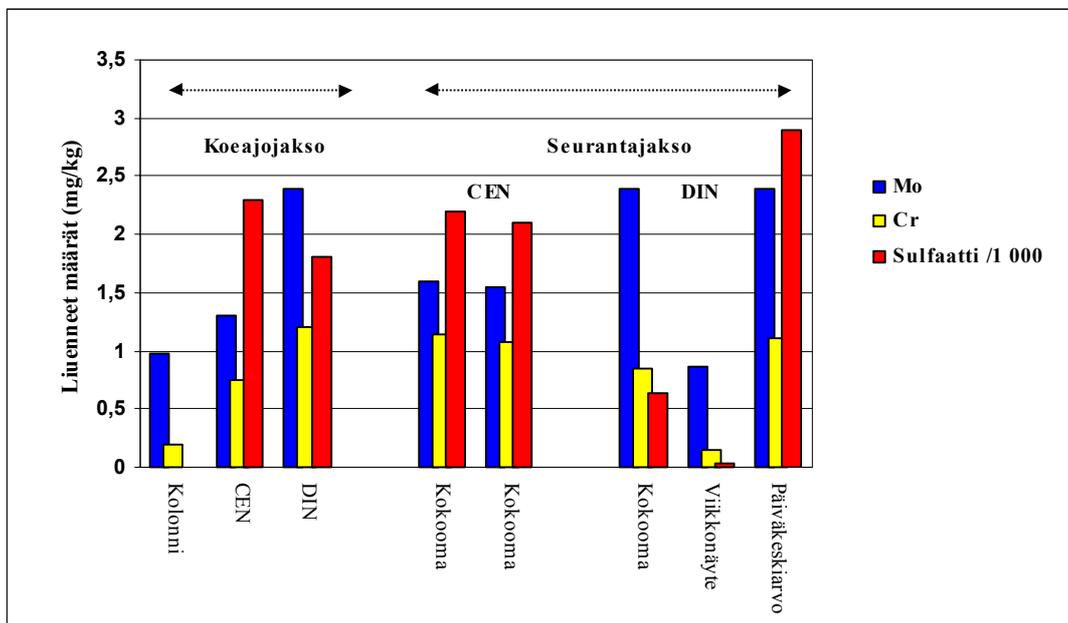
Kuva 3. Kokoomasiilon lietteellisen tuhkan eri testimenetelmillä (kolonni- ja CEN-testi: kumulatiivinen L/S-suhde 10 ja DIN-testi L/S-suhde 10) saatuja molybdeenin liukoisuustuloksia. Kuvan merkinnät: K1 = 50 % turve + 50 % puu, K2 = 75 % turve + 25 % puu, K3 = 100 % turve, m = matala kuorma, k = korkea kuorma.

### 3.6.2.4 Tuhkan koostumusvaihtelujen vaikutus

Tuhkien koostumusvaihtelujen arvioimiseksi pitkällä aikavälillä tutkittiin seurantajakson aikana otettujen näytteiden liukoisuutta DIN-testeillä. Lisäksi laadunvalvonnassa

tarvittavan näytteenottotiheyden määrittämistä varten verrattiin seurantajakson kokoomanäytteen tuloksia viikko- ja päivänäytteiden tuloksiin. Tulosten perusteella voidaan päätellä seuraavaa:

- Seurantajakson kokoomanäytteen tulokset olivat täysin vertailukelpoisia koejakson vastaaviin tuloksiin. Seurantajakson aikana polttoaineena käytettiin 50 % turvetta ja 50 % puuta sekä biolietettä (kuva 4).
- Eri tavalla valmistetuista kokoomanäytteistä saatujen tulosten hajonta oli suhteellisen suuri (taulukko 9). Näytteenottotiheyden ja -ajanjakson määrittelyssä tulee siten varmistua tapauskohtaisesti näytteiden edustavuudesta esimerkiksi käytettyjen polttoaineseosten suhteen.



Kuva 4. Molybdeenin, kromin ja sulfaatin liukoisuudet eri testimenetelmillä (kolonni- ja CEN-testi: kumulatiivinen L/S-suhde 10 ja DIN-testi: L/S-suhde 10) matalan kuorman koeajakson (50 % turve + 50 % puu + liete) ja seurantajakson kokoomasiilon lietteellisestä tuhkasta.

Taulukko 9. Seurantajakson eri tavalla valmistettujen tuhkakokoomanäytteiden DIN-testien tuloksia. Pitoisuudet mg/kg (L/S-suhteessa 10).

	Kokoomanäyte	Viikkonäyte	Kolmen viikon päivänäytteiden keskiarvo
	Kokoomanäyte koottu seurantajakson kaikista päivänäytteistä	Viikkonäyte koottu yhden viikon aikana kerätyistä päivänäytteistä	Kolmen eri viikon aikana kerätyistä päivänäytteistä koottu kokoomanäyte
pH-arvo (20 °C)	12,5	12,4	12,5
Na	410	450	700
K	990	1 000	2 000
Ca	8 400	6 300	7 800
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	640	29	2 900
Cl <sup>-</sup>	160	210	280
F <sup>-</sup>	9,9	11	8,3
Ba	19	91	17
Cr	0,84	0,15	1,1
Mo	2,4	0,87	2,4
Pb	0,30	0,27	0,23
Zn	0,26	0,13	0,33

### 3.6.2.5 Testimenetelmän vaikutus

Laadunvalvontaan soveltuvan, riittävän luotettavan ja kattavan liukoisuustestin määrittämiseksi verrattiin yksi- ja kaksivaiheisen ravistelutestin sekä kolonnitestin avulla saatuja liukoisuustuloksia toisiinsa (liitteen 8 taulukot 4–7):

- Kaksivaiheisen CEN-testin tulosten perusteella sulfaatti, natrium, kalium sekä molybdeeni näyttivät liukenevan nopeasti kun taas kalsium ja lyijy hitaammin.
- Yksivaiheisessa testissä liukeni yleensä suurempia pitoisuuksia molybdeeniä ja lyijyä kuin kaksivaiheisessa. Sulfaattia taas liukeni suurempia pitoisuuksia kaksivaiheisessa.

## 3.7 Sijoituskelpoisuuden arviointi

Tuhkien sijoituskelpoisuuden arviointi perustuu edustavista näytteistä tutkittujen ympäristöominaisuuksien sekä tuhkien koostumusvaihtelujen tuntemiseen. Lisäksi on tärkeää tunnistaa tuhkan ominaisuuksiin ja koostumukseen vaikuttavat parametrit, kuten käytetyt polttoainejakeet sekä vallitsevat tai mahdollisesti muuttuvat pH-olosuhteet.

Edellä on tutkittu metsäteollisuuden jätteiden seospolton tuhkien sijoituskelpoisuutta. Tuhkien sijoituskelpoisuutta arvioidaan ensisijaisesti koostumustietojen ja kolonnititulosten perusteella. Koostumustulosten mukaan tutkittujen yhdisteiden kokonaispitoi-

suudet eivät ylittäneet maan saastuneisuuden arviointiin käytettyjä raja-arvoja, mutta useiden aineiden pitoisuudet olivat lähellä tai ylittivät maan saastuneisuuden arviointiin käytetyt ohje-arvot. Kolonnitestissä lienneet pitoisuudet matalan kuorman osalta alittivat osittain hollantilaisen sijoitusryhmän 2 kriteerit (liite 1). Sen sijaan korkean kuorman kolonnitestissä lienneet molybdeenipitoisuudet ylittivät kyseiset ohjearvosuositukset. Matalan kuorman koeajojakso kuitenkin vastaa voimalaitoksen normaalia vakio-prosessitilannetta, kun taas korkean kuorman koeajojakson voidaan katsoa kuvaavan laitoksen toiminnassa harvinaista ääritilannetta.

Lisäksi sijoituskelpoisuustutkimuksessa todettiin polttojaksojen ja polttoaineseosten vaikutuksesta seuraavaa:

- Lietteen poltto ei vaikuttanut tuhkan laatuun. Lietteen korkean tuhkapitoisuuden ja inertin koostumuksen vuoksi lietteen oheispoltto näyttää lähinnä laimentavan tuhkan sisältämien haitta-aineiden pitoisuuksia ja sitä kautta vähentävän myös liukoisuuksia.
- Matalan kuorman tuhkissa oli pienemmät molybdeenipitoisuudet, mikä saattaa joutua korkean kuorman aikana käytetystä öljyn tukipoltosta.
- Puun käyttö lisäsi kalsiumin, kadmiumin, mangaanin, sinkin ja sulfaatin kokonaispitoisuuksia muodostuvassa tuhkassa. Puutuhkista liukenee myös suurempia kalsium- ja sulfaattimääriä kuin turvetuhkista. Korkea kalsiumpitoisuus lisää tuhkien emäksisyyttä.
- Turpeen käyttö vaikutti lisäävästi muodostuvan tuhkan alumiinin ja molybdeenin pitoisuuksiin.

Seuranta-äytteen tulosten havaittiin myös vastaavan hyvin koejakson näytteistä saatuja tuloksia. Tuloksista oli lisäksi selvästi nähtävissä eri tavalla valmistettujen kokoomanäytteiden tulosten melko suuri hajonta. Näytteenottotiheyden ja -ajanjakson määrittelyssä tuleekin tapauskohtaisesti varmistua näytteiden edustavuudesta esimerkiksi käytettyjen polttoaineseosten suhteen.

Eri tuhkien liukoisuudet olivat samankaltaiset eri pH-olosuhteissa. Tuloksista voitiin havaita, että emäksissä olosuhteissa liukeni lähinnä kromia ja molybdeeniä ja neutraaleissa olosuhteissa lähinnä molybdeeniä, kromia, seleeniä ja vanadiinia. Pitoisuudet, lukuun ottamatta molybdeeniä ja seleeniä, eivät ylittäneet merkittävästi hollantilaisen sijoitusryhmän 2 enimmäispitoisuusohje-arvoja. Näin ollen voidaan pitää todennäköisenä, että tuhkien neutraloituminen (erityisesti ilmakehän hiilidioksidin neutraloiva vaikutus varastoinnin aikana) ei lisänne todettua liukoisuustasoa.

Suomessa valmistellaan parhaillaan valtioneuvoston päätöstä tiettyjen sivutuotteiden (mm. kivihiiilen pohjakuonan) maarakentamiskäytölle. Seospolton tuhkat vastaavat

koostumukseltaan ja liukoisuudeltaan tyypillisiä kivihiilen ja turpeen lentotuhkia. Lietteen oheispoltto ei lisännyt tuhkan kokonaispitoisuuksia eikä siten vaikuttanut tässä yhteydessä tutkittuihin liukoisuusominaisuuksiin. Kromi- ja vanadiinipitoisuudet ovat kaikissa tuhkissa olleet pienempiä kuin yleensä kivihiilen lentotuhkassa todetut pitoisuudet.

## 4. Tutkimusmenetelmien soveltuvuuden arviointi

Sivutuotteiden ympäristökelpoisuustutkimuksissa on tärkeää, että testitulosten oikeellisuus voidaan osoittaa luotettavasti ja käytetyillä menetelmillä saadaan toistettavia tuloksia. Tulosten oikeellisuuden osoittamisessa voidaan hyödyntää esimerkiksi vertailumateriaaleja, tai menetelmien toistettavuutta tietyille materiaalille voidaan osoittaa rengastestauksen kautta. Rutiininomaisena laaduntarkkailumenetelmänä rengastestaus on kuitenkin vertailumateriaalien käyttöä hankalampaa, sillä vaativia ja suhteellisen kalliita rengastestejä järjestetään harvoin. Lisäksi testeissä käytetyt testimateriaalien matriisi tai pitoisuustasot ovat usein liian erilaisia.

### 4.1 Vertailumateriaalit

Referenssimateriaali tai vertailumateriaali on homogeeninen aine, jonka yhden tai useamman ominaisuuden arvo on riittävän hyvin tiedossa, jotta arvoa voidaan käyttää laitteiden ja mittausten kalibrointiin (ISO Guide 31). Referenssimateriaaleja käytetään yleisesti menetelmäkehitykseen ja menetelmien suorituskyvyn arviointiin. Lisäksi vertailunäytteet kuuluvat olennaisesti laboratoriotöiden laaduntarkkailuun ja -varmistukseen.

Ympäristökelpoisuustutkimuksissa valmiiden kaupallisten vertailumateriaalien käyttöä vaikeuttaa näytemäärien pienuus, oikeanlaisten näytteiden saatavuus ja materiaalien korkea hinta. Tällöin voidaan käyttää laboratoriossa itse valmistettuja vertailumateriaaleja. Vertailunäytteen valinnassa tulee ottaa huomioon seuraavaa

- Vertailunäytteen ominaisuuksien tason tulee vastata näytteistä tutkittavien parametrien tasoa.
- Vertailunäytteen ja tutkittavien näytteiden matriisien tulee olla mahdollisimman samankaltaisia.
- Vertailunäytteen määrän tulee olla riittävä.
- Vertailunäytteen homogeenisuus ja stabiilisuus tulee varmistaa tai ominaisuuksien muutokset tulee tuntea.

Liitteessä 6 esitetään kirjallisuuskatsaus vertailumateriaalien käytöstä ja valmistuksesta.

#### 4.1.1 Vertailunäytteen valmistus ja karakterisointi

Vertailunäytteet kuuluvat olennaisena osana laboratoriotoiminnan laaduntarkkailuun ja -varmistukseen. Liukoisuustutkimuksen laadunvarmistusta varten valmistettiin puun ja turpeen leijukerros-poltossa syntyvästä tuhkasta vertailu- eli laboratorioreferenssimateriaali. Taulukossa 10 esitetään yhteenveto laboratoriovertailumateriaalin valmistuksesta. Yksityiskohtaisemmat tiedot vertailumateriaalin valmistuksesta, karakterisoinnista sekä liukoisuusominaisuuksien arvioinnista esitetään liitteessä 7.

*Taulukko 10. Laboratorioreferenssimateriaalin valmistusvaiheet.*

Vaihe:	Tehtävä	Testaus
1. Näytemateriaalin soveltuvuus vertailumateriaaliksi	1. Aistinvarainen arviointi 2. Homogeenisuus: raekokomääritykset 3. Pitoisuustasot: yksivaiheinen CEN-testi	
2. Vertailunäytteen pakkaaminen	1. Pakkauskoon valinta: 500 ml 2. Pakkauksen valinta: kierrekorkillinen HDPE-purkki 3. Näyte-etikettien suunnittelu ja valmistus	
3. Vertailumateriaalin valmistus	1. Tuhkamäärä: 100 kg 2. Näytteen jako: 2 x n. 40 kg 3. Seulonta 4. Karkea jako osanäytteisiin (1 kg) 5. Homogenisointi (24 h) kahden litran pulloissa 6. Neljän osanäytteen yhdistäminen 7. Näytteiden jako pyörivällä näytteenjakolaitteella (yhteensä 64 näytettä) 8. Vertailumateriaalinäytteiden pakkaus ja pullojen merkintä	
4. Vertailumateriaalin homogeenisuus	Näytteiden homogeenisuuden testaus: 1. Osanäytteiden sisäinen homogeenisuus (5 rinnakkaista samasta pullosta): 2. Osanäytteiden välinen homogeenisuus (10 % pulloista)	Raekokojakautuma Liukoisuuskokeet
5. Stabiilisuuden testaus	1. Säilytyslämpötila: 20 °C: 1 kk, 3 kk, 6 kk ja 12 kk 2. Säilytyslämpötila: 40 °C: 3 kk, 6 kk ja 12 kk 3. Pullon täyttöaste 50 %: 6 kk ja 12 kk	Liukoisuuskokeet
6. Vertailumittaukset	1. Tutkimukset ulkopuolisella taholla: neljässä eri laboratoriossa	Liukoisuuskokeet
7. Tulosten tilastollinen arviointi		

#### 4.1.2 Vertailunäytteen liukoisuusominaisuudet

Neljässä eri laboratoriossa suoritettiin vertailumateriaalin liukoisuusominaisuuksien määrittämiseksi rinnakkaisia liukoisuustestejä. Vertailumateriaalin liukoisuusominaisuudet yksi- ja kaksivaiheiselle liukoisuustestille esitetään taulukossa 11.

Taulukko 11. Vertailumateriaalista liukenevien aineiden määrät yksi- ja kaksivaiheises-  
sa ravistelutestissä (prEN12457-2 ja prEN12457-3).

	Yksivaiheinen ravistelutesti		Kaksivaiheinen ravistelutesti			
	L/S 10		L/S 2		L/S 10	
	Liuenneet määrät	2 SD	Liuenneet määrät	2 SD	Liuenneet määrät	2 SD
pH	12,5	± 0,1	12,6	± 0,2	12,3	± 0,2
Johtokyky, mS/m	596	± 74	1 056	± 84	494	± 48
Alumiini	24	± 21	< 1		38	± 11
Barium	74	± 24	3,3	± 3,2	77	± 7
Rauta	< 1		< 2		< 5	
Kromi	0,1	± 0	0,01	± 0,1	< 0,2	
Molybdeeni	4,0	± 1	7,9	± 2	7,7	± 1
Natrium	464	± 39	437	± 32	468	± 23
Kalsium	4 929	± 579	1 608	± 113	4 919	± 355
Kalium	700	± 72	652	± 51	710	± 35

#### 4.1.3 Vertailunäytteen käytön soveltuvuusalue

Laadunvarmistuksen yhteydessä käytettävän vertailumateriaalin soveltuvuusrajoitukset sekä materiaalin testaukseen liittyvät epävarmuudet vaikuttavat oleellisesti liukoisuustulosten tulkintaan sekä mahdolliseen jatkotoimenpidearvioon. Valmistetun vertailumateriaalin käytössä ja tulosten tulkinnassa tulee ottaa huomioon ainakin seuraavat asiat:

- Liukoisuustulosten hajonta on pienempi, kun rinnakkaiset näytteet otetaan eri purkeista eikä ainoastaan yhdestä purkista.
- Natriumin, kaliumin ja kalsiumin liukoisuustulokset ovat toistettavia ja niiden hajonta pieni. Säilytysolosuhteet ja -aika eivät juurikaan vaikuta tuloksiin.
- Molybdeenin liukoisuus laskee säilytyksen yhteydessä ja tulosten hajonta on suurempi eri purkkien välillä kuin yhden purkin sisällä.
- Alumiinin liukoisuustulosten hajonta on merkittävää ja säilytyslämpötilan nosto lisää alumiinin liukoisuutta.
- Raudan ja bariumin liukoisuustuloksissa esiintyy harha-arvoja ja rinnakkaisten, samassa laboratoriossa saatujen tulosten hajonta on merkittävää.
- Kaksivaiheinen testi antaa yksivaiheista testiä luotettavamman kuvan molybdeenin liukoisuudesta.
- Kaksivaiheisen testin ensimmäinen vaihe (ts. L/S-suhde 2) ei riitä kuvaamaan luotettavasti bariumin liukoisuutta, minkä vuoksi liukoisuuden arviointi tulisi tehdä vasta toisen vaiheen jälkeen kumulatiivisessa L/S-suhteessa 10.

## 4.2 Vertailumittaukset

Seospolton polttoaineille ja tuhkille soveltuvien kelpoisuustutkimusmenetelmien arvioimiseksi, saatujen tulosten toistettavuuden selvittämiseksi sekä vertailumateriaalin käytettävyyden testaamiseksi tehtiin eri laboratorioissa useita rinnakkaismäärittäyksiä. Ensimmäisessä vaiheessa verrattiin kolmen laboratorion tuloksia polttoaineseoksen kokonaispitoisuuksista ja kahden laboratorion tuloksia tuhkien kokonaispitoisuuksista. Näytteinä käytettiin metsäteollisuuden jätteitä hyödyntävän turvevoimalaitoksen seospolton polttoaineseosta ja tuhkaa. Tulokset esitetään liitteen 8 taulukoissa 13 ja 14. Polttoainetulokset olivat hyvin lähellä toisiaan käytettyjen menetelmien eroista huolimatta. Sen sijaan tuhkatuloksissa esiintyi joidenkin alkuaineiden kohdalla eroavaisuuksia, minkä vuoksi vertailumittauksia tuhkan osalta jatkettiin vertailumateriaalitutkimuksilla.

### 4.2.1 Kokonaispitoisuusmäärittysten vertailu

Vertailumateriaalinäytteen kokonaispitoisuudet ja valmiiksi esikäsitellyn näytteen uutoliuoksen pitoisuudet määritettiin kolmessa eri laboratorioissa. Laboratorioissa käytetyt esikäsitely- ja analyysimenetelmät on koottu taulukkoon 12.

*Taulukko 12. Vertailumateriaalin kokonaispitoisuusmäärittysvertailussa käytetyt esikäsitely- ja analyysimenetelmät.*

Alkuaine	LAB 1		LAB 2		LAB 3	
	Esikäsitely	Määrittys	Esikäsitely	Määrittys	Esikäsitely	Määrittys
<b>Alumiini (Al)</b>	HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O+HF	FAAS	HNO <sub>3</sub> +HF+H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> *	FAAS	HNO <sub>3</sub> +HF+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *	ICP-AES
<b>Arseeni (As)</b>	HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O+HF	GFAAS	HNO <sub>3</sub> +HF+H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> *	GFAAS	HNO <sub>3</sub> +HF+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *	GFAAS
<b>Kadmium (Cd)</b>	HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O+HF	GFAAS	HNO <sub>3</sub> +HF+H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> *	GFAAS	HNO <sub>3</sub> +HF+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *	GFAAS
<b>Kromi (Cr)</b>	HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O+HF	GFAAS	HNO <sub>3</sub> +HF+H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> *	GFAAS	HNO <sub>3</sub> +HF+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *	ICP-AES
<b>Molybdeeni (Mo)</b>	HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O+HF	GFAAS	HNO <sub>3</sub> +HF+H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> *	GFAAS	HNO <sub>3</sub> +HF+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *	ICP-AES
<b>Nikkeli (Ni)</b>	HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O+HF	GFAAS	HNO <sub>3</sub> +HF+H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> *	GFAAS	HNO <sub>3</sub> +HF+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *	ICP-AES
<b>Lyijy (Pb)</b>	HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O+HF	GFAAS	HNO <sub>3</sub> +HF+H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> *	GFAAS	HNO <sub>3</sub> +HF+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *	GFAAS
<b>Vanadiini (V)</b>	HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O+HF	GFAAS	HNO <sub>3</sub> +HF+H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> *	GFAAS	HNO <sub>3</sub> +HF+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *	ICP-AES
<b>Natrium (Na)</b>	HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O+HF	FAAS	Sulate	FAAS	HNO <sub>3</sub> +HF+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *	FAAS
<b>Kalsium (Ca)</b>	HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O+HF	FAAS	Sulate	FAAS	HNO <sub>3</sub> +HF+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *	ICP-AES
<b>Kalium (K)</b>	HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O+HF	FAAS	Sulate	FAAS	HNO <sub>3</sub> +HF+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *	FAAS

\*mikroaaltouuniuutus

Kokonaispitoisuusmääritysvertailun tulokset on koottu taulukkoon 13. Yksityiskohtaisemmat tulokset esitetään liitteen 8 taulukossa 15. Tulokset olivat toistettavia, erityisesti natriumin, kalsiumin ja kaliumin osalta. Alumiinin kohdalla oli havaittavissa käytetyn esikäsittelymenetelmän merkittävä vaikutus tuloksiin. Lisäksi näytteen esikäsittelyn ja analysoinnin suorittaminen samassa laboratorioissa näytti vähentävän useimpien tutkittujen aineiden kohdalla tulosten hajontaa.

*Taulukko 13. Vertailumateriaalinäytteen kokonaispitoisuustulokset: esikäsittelymenetelmien vertailu sekä vertailumateriaalinäytteestä valmistetun uuttoliuoksen pitoisuudet: analyysimenetelmien vertailu.*

Alkuaine mg/kg	Vertailumateriaalinäytteen kokonaispitoisuus			Vertailumateriaalinäytteestä valmistetun uuttoliuoksen pitoisuus		
	Keskiarvo	SD	CV (%)	Keskiarvo	SD	CV (%)
Alumiini (Al)	66 311	20 442	31	80 615	5 681	7
Arseeni (As)	86	7,8	9	88	7	8
Kadmium (Cd)	3	0,1	4	3,1	0,3	11
Kromi (Cr)	88	5,3	6	94	14	15
Molybdeeni (Mo)	45	4,5	10	45	5	10
Nikkeli (Ni)	48	6,9	14	52	8	16
Lyijy (Pb)	84	8,9	11	82	11	14
Vanadiini (V)	208	16	8	212	21	10
Natrium (Na)	10 283	461	4	10 160	612	6
Kalsium (Ca)	107 524	5 514	5	100 608	3 923	4
Kalium (K)	14 627	531	4	15 157	851	6

#### 4.2.2 Liukoisuusmenetelmien vertailu

Liukoisuusmenetelmien luotettavuuden ja toistettavuuden arvioimiseksi vertailumateriaalin liukoisuutta tutkittiin neljässä eri laboratorioissa. Vertailumittauksessa käytettiin liukoisuustestimenetelminä yksi- ja kaksivaiheista ravistelutestiä (prEN12457-2 ja prEN12457-3). Testien periaatteet on esitetty edellä luvussa 3. Eroja eri laboratorioiden käyttämissä testiolosuhteissa oli lähinnä testiastian koon tai suodattimen valinnan kohdalla. Liukoisuusmenetelmien vertailumittauksen tulokset toistettavuusarviointeineen (ISO 5275-2) esitetään taulukoissa 14 ja 15. Eri laboratorioiden käyttämät testiolosuhteet sekä yksityiskohtaiset tulokset on koottu liitteen 8 taulukkoon 18.

Menetelmävertailun tulosten perusteella voidaan arvioida seuraavaa:

- Kaksivaiheisen testin toisen vaiheen uuttoliuosten pH-arvot olivat matalampia kuin ensimmäisen vaiheen vastaavat arvot.
- Natriumin, kalsiumin ja kaliumin liuenneet pitoisuudet olivat molemmilla testityypeillä yhtä suuret.
- Alumiinin ja molybdeenin liuenneet määrät olivat merkittävästi pienemmät yksivaiheisessa kuin kaksivaiheisessa testissä.

Taulukko 14. Vertailumittauksen tulokset: liukenevien aineiden määrät yksivaiheisessa ravistelutestissä (prEN12457-2). Liuenneet määrät on ilmoitettu yksikössä mg/kg.

	Yksivaiheinen ravistelutesti				
	L/S 10				
	k.a. (mg/kg)	s <sub>r</sub> (mg/kg)	s <sub>R</sub> (mg/kg)	S <sub>r</sub> % (%)	S <sub>R</sub> % (%)
pH	12,46	0,02	0,04	0,2 %	0,3 %
Johtokyky, mS/m	595,9	25,1	37,1	4,2 %	6,2 %
Alumiini	24,15	6,69	10,58	28 %	44 %
Barium	74,16	6,00	11,98	8,1 %	16,2 %
Rauta	<1				
Kromi	0,100	0,002	0,002	1,9 %	2 %
Molybdeeni	4,02	0,61	1,04	15 %	26 %
Natrium	464,4	12,5	19,3	2,7 %	4,2 %
Kalsium	4 929,2	272,7	289,5	5,5 %	5,9 %
Kalium	699,9	20,7	35,7	3,0 %	5,1 %

Taulukko 15. Vertailumittauksen tulokset: liukenevien aineiden määrät kaksivaiheisessa ravistelutestissä (prEN12457-3). Liuenneet määrät on ilmoitettu yksikössä mg/kg.

	Kaksivaiheinen ravistelutesti									
	L/S 2					L/S 10				
	k.a. (mg/kg)	s <sub>r</sub> (mg/kg)	s <sub>R</sub> (mg/kg)	S <sub>r</sub> % (%)	S <sub>R</sub> % (%)	k.a. (mg/kg)	s <sub>r</sub> (mg/kg)	s <sub>R</sub> (mg/kg)	S <sub>r</sub> % (%)	S <sub>R</sub> % (%)
pH	12,55	0,04	0,09	0,3 %	0,7 %	12,30	0,03	0,10	0,2 %	0,8 %
Johtokyky, mS/m	1 056,4	25,2	42,2	2,4 %	4,0 %	494,0	14,5	28,6	2,9 %	5,8 %
Alumiini	<1					38,3	4,2	7,1	11 %	18 %
Barium	3,33	1,35	1,72	40 %	52 %	77,17	2,09	4,23	2,7 %	5,5 %
Rauta	<2					<5				
Kromi	0,091	0,025	0,035	28 %	38 %	<0,2				
Molybdeeni	7,89	1,01	1,13	13 %	14 %	7,71	0,70	0,84	9 %	11 %
Natrium	437,0	9,0	16,2	2,1 %	3,7 %	468,8	10,9	12,9	2,3 %	2,8 %
Kalsium	1 608,8	75,4	76,5	4,7 %	4,8 %	4 919,0	127,2	215,9	2,6 %	4,4 %
Kalium	651,7	10,6	25,9	1,6 %	4,0 %	706,9	13,6	21,0	1,9 %	3,0 %

## 5. Seospolton tuhkien ympäristökelpoisuuden arviointi

### 5.1 Näytteenotto

Vaikka näytteenotto on kelpoisuustutkimuksen ensimmäinen vaihe, se jää usein vähimmälle huomiolle. Näytteenotto on kuitenkin yleensä tärkein, vaikein ja kriittisin vaihe koko tutkimustuloksen kannalta, sillä näytteenottovirheen on arvioitu muodostavan suurimman osan kokonaisvirheestä. Liitteeseen 3 on koottu taustatietoja näytteenotosta ja näytteiden esikäsittelystä.

#### 5.1.1 Näytteenottopaikka

Sijoituskelpoisuusmenettelyä varten näytteenotto suoritetaan tavallisesti mahdollisimman läheltä tutkittavan materiaalin tuotanto- tai sijaintipaikkaa. Näytteet voidaan ottaa

- vapaasti putoavasta materiaalista
- pysäytetyltä tai liikkuvalla hihnakuuljettimelta
- paikoillaan olevasta materiaalista (kasa tai lava).

Käytännössä edustava näyte saadaan suhteellisen luotettavasti liikkuvasta, vapaasti putoavasta materiaalivirrasta. Tällöin materiaalin annetaan pudota, esimerkiksi kokoomasiilosta, lähettimeltä tai hihnakuuljettimen päästä suoraan riittävän suureen näytteenkeräimeen siten, että näytteen muodostaa putoavan materiaalin koko poikkileikkaus. Näytteenkeräimen syvyys on silloin riittävä, kun materiaali pudotessaan keräimeen ei kimpoile pois ja keräin täyttyy näytteenoton aikana enintään puolilleen. Lisäksi on pyrittävä estämään hienojakoisimman aineksen pölyäminen.

Pysäytetyltä hihnakuuljettimelta näytteet voidaan ottaa suhteellisen yksinkertaisesti rajaamalla täydellinen tasapaksu poikkileikkaus materiaalivirrasta ja siirtämällä se harjalla tai kauhalla näytteenkeräimeen. Sen sijaan liikkuvalla hihnakuuljettimelta näytteenotto on jo huomattavasti vaativampaa. Edustava näyte saadaan, kun ohjataan näytteenkeräin hihnan nopeudella vinottain materiaalivirtaa vastaan. Tämä ei yleensä ole käytännössä mahdollista ja vaatii erikoislaitteiston asentamista, joten liikkuvalla hihnakuuljettimelta näytteet tulisikin ottaa kohdassa, jossa materiaali on vapaassa putoamisliikkeessä.

Liikkumattomassa materiaalissa, kuten varastointikasassa tai auton lavalla, lajiutuminen on voimakasta, minkä vuoksi näytteenotossa tulee varmistua näytteiden edustavuudesta

tutkittavien ominaisuuksien suhteen. Tämä edellyttää useiden osanäytteiden ottamista ja osanäytteiden edustavuuden arviointia. Lajittuminen kasassa tapahtuu siten, että isommat partikkelit jäävät kasan päälle ja pienemmät kerääntyvät keskelle. Tämän vuoksi tulisi näytteenottokohdista poistaa kasan tai lavan pinnoilta ensin noin 30 cm:n kerros. Pinnan poisto tulee suorittaa siten, ettei näytteenottokohtaan pääse pinnalta valumaan lajittunutta materiaalia. Näytteenoton yhteydessä kartiomainen kasa jaetaan sektoreihin tai lava neliöihin, minkä jälkeen jokaisesta osasta otetaan yksi erillisnäyte muutamasta eri syvyydestä materiaalimäärästä riippuen. Näytteenkeräimenä voidaan käyttää putki- maista näytteenotinta.

Näytteet pakataan materiaalin ominaisuuksien perusteella valittuun sopivaan pussiin tai astiaan. Lisäksi näytteet merkitään siten, että kukin näyte voidaan yksikäsitteisesti tunnistaa. Tärkeitä tietoja ovat esimerkiksi näytteenottoaika ja -aika sekä näytteenottaja.

### 5.1.2 Näytteiden lukumäärä

Näytteenottotiheyteen ja tarvittavien laadunvarmistusnäytteiden lukumäärään vaikuttavat voimalaitoksella syntyvä tuhkamäärä, laatuvariaatiot sekä mitattujen arvojen ja hyväksytyyn pitoisuusarvon välinen ero. Perusominaisuuksien selvittämiseen (sivutuotteiden karakterisointia varten) suositellaan otettavaksi erillisnäytteitä systemaattisella näytteenotolla 20 kappaletta. Ensimmäinen näyte otetaan satunnaisesti hetkellä, jolloin prosessissa ei esiinny tuotantohäiriöitä. Seuraavat 19 erillisnäytettä otetaan ensimmäisestä näytteestä vuorokauden välein viitenä päivänä viikossa neljän viikon ajan. Erillisnäytteet toimitetaan sellaisinaan testauslaboratorioon, missä näytteistä valmistellaan kokoomanäyte.

Näytteenottosuositus tyypillisten tuhkien karakterisointia varten on seuraava:

Sivutuote	Raekoko (mm)	Näytteenottoaika	Erillisnäytteen koko (kg)
Lento- ja turvetuhka	0,002–0,1	Vapaasti putoava materiaali (esim. kokoomasiilosta tai lähetin)	1

Laadunvalvontanäytteiden tutkiminen tapahtuu yleensä kokoomanäytteistä, ja laadunvalvontanäytteenotto suunnitellaan materiaalikohtaisen karakterisoinnin yhteydessä saatujen tuloksien perusteella. Koska laadunvalvontanäytteiden lukumäärä ja näytteenottotiheys riippuvat syntyvistä materiaalimääristä, esitetään laadunvalvontanäytteenotto tavallisesti tapahtuvaksi tiettyä muodostuvaa materiaalimäärää kohti.

Seospolton tuhkien laadunvalvontanäytteenotot suositellaan suoritettavan siten, että jokainen näytteenottokerta koostuu vähintään kolmesta eri viikkoina otetusta erillisnäytteestä. Erillisnäytteistä valmistetaan kokoomanäyte laboratoriotutkimuksia varten.

## 5.2 Kelpoisuusarviointiin soveltuvat tutkimusmenetelmät

Seospolton tuhkien kelpoisuuden arvioimiseksi tarvittavien tutkimusten laajuuteen vaikuttavat jo olemassa olevan taustatiedon määrä, muodostuva ja sijoitettava tuhkamäärä, tuhkan laatu (mm. kokonaispitoisuudet) ja koostumusvaihtelut sekä suunniteltu sijoituskohde.

Kelpoisuusarviointitutkimusta suunniteltaessa ja testausmenetelmiä valittaessa on tärkeää varmistautua menetelmien soveltuvuudesta juuri kyseiseen tapaukseen. Menetelmiä on runsaasti. Lisäksi niiden sovelluskohteet ja rajoitukset vaihtelevat joissain tapauksissa merkittävästi. Jätteiden ominaisuuksien tutkimuksissa tulisi, mikäli mahdollista, käyttää jätteiden tutkimiseen kehitettyjä standardoituja testejä. Näin saadaan keskenään vertailukelpoisia tutkimustuloksia.

Taulukossa 16 esitetään jätteiden koostumustutkimuksissa käytettyjä menetelmiä. Seospolton kelpoisuusarvioinnin yhteydessä suoritettavien polttoaineiden ja tuhkien koostusanalyysiin näyttää parhaiten soveltuvan mikroaaltouunihajotukseen perustuva esikäsitteilymenetelmä.

*Taulukko 16. Esimerkkejä jätteiden ominaisuuksien tutkimuksiin soveltuvista menetelmistä (CEN/TC292:n standardoinnin tilanne v. 2000, Wahlström et al. 2001).*

Ominaisuus	Esimerkki soveltuvista testeistä	Huom!
<i>Sivutuotteen koostumuksen karakterisointi</i>		
Kokonaispitoisuusmääritykset	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mikroaaltohajotus (prEN 13656)</li> <li>• Kuningasvesiuite (prEN 13657)</li> <li>• Sulate</li> <li>• Röntgen</li> </ul>	Standardointi menneillään CEN:ssä. Varmistettava, että käytettävä menetelmä soveltuu ko. jätematriisille ja haitta-aineille. Menetelmän rajoitukset ilmoitettava.
Kuudenarvoisen kromin määrittäminen jätteestä	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vesiuutteesta määritetään kuudenarvoinen kromi kolorimetrisesti</li> </ul>	
Näytteen esikäsitteilyvaiheet ennen kokonaispitoisuusmääritykset	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kuivaus, murskaus, jauhatus, eri fraktioiden jako</li> </ul>	Työ aloitettu syksyllä 1999.
Kuiva-aineen ja vesipitoisuuden määrittäminen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kuiva-ainepitoisuus 105°C</li> <li>• Aseotrooppinen tislauksen menetelmä</li> <li>• Karl-Fischer</li> </ul>	Standardointi menneillään.
Orgaanisen aineen osuus	<ul style="list-style-type: none"> <li>• TOC-määrittäminen (prEN 13137)</li> <li>• Hehkutushäviö esim. lämpötilassa 550°C</li> </ul>	TOC-menetelmä lähes valmiina. Menetelmää hehkutushäviön määrittämiseksi ei vielä valmiina CEN:ssä.
Hiilivedyt	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gravimetrinen menetelmä</li> <li>• GC-menetelmä (alue C<sub>11</sub>-C<sub>39</sub>)</li> </ul>	Gravimetrinen menetelmä ei vielä valmiina CEN:ssä. GC-menetelmä melko valmiina CEN:ssä.
Kloori, rikkipitoisuus	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Happipommiliuos</li> </ul>	Standardointi menneillään.

Sivutuotteille, kuten seospolton tuhkille kehitettyjen liukoisuustestien periaatteet ja soveltuvuusalueet on aikaisemmin esitetty julkaisuissa VTT Tiedotteita 1801 ja 1852. Granuloiduille ja kiinteytetyille jätteille on kehitetty eri testimenetelmät. Granuloitujen jätteiden, kuten lentotuhkien, liukoisuustuloksia (mg/kg jätettä) tulkitaan yleensä ns. L/S-suhteen perusteella. L/S-suhteella tarkoitetaan veden määrää (L) suhteessa kontaktissa olleen jätemateriaalin määrään (S). Kiinteytetyistä materiaaleista tutkitaan yleensä materiaalien pintahuuhtelua ja diffuusioliukenemistä ja tulokset (mg/m<sup>2</sup>) tulkitaan yleensä testiajan funktiona.

*Taulukko 17. Esimerkkejä jätteiden ominaisuuksien tutkimuksiin soveltuvista liukoisuustestimenetelmistä.*

Ominaisuus	Esimerkki soveltuvista testeistä	Huom!
Karakterisointitesti: Liukoisuuden arviointi eri aikaväleillä	Nordtest ENVIR 002 tai NEN 7343: Typpihapolla happamaksi tehty vesi, jonka pH-arvo on 4, pumpataan tutkittavalla materiaalilla täytettyyn kolonniin alakautta ja vesifraktiot kerätään kolonnin yläosasta. Testin aikana kerätään seitsemän eri vesifraktioita L/S-suhteen funktiona.  Hollantilaisen testistandardin mukaan jatketaan L/S arvoon 10, mikä kestää noin 20 d. Nordtest-menetelmän mukaan testi lopetetaan L/S-suhteessa 2	Simuloi liukoisuutta rakenteessa. Standardointi menneillään CEN:ssä.
Karakterisointitesti: pH-muutosten vaikutus	pH-staattiset testit: Näytettä sekoitetaan tislattuun veteen. Vesiseoksen pH säädetään vakio pH-arvoon (alueella 4–12) ja seoksen pH-arvo pidetään vakiona esim. happolisäyksellä.	Standardointi menneillään
Laadunvalvontatesti: Liukoisuusominaisuuksien karkea arviointi granuloidusta jätemateriaalista	pr EN 12457-3: Materiaalia ravistellaan 6 tuntia L/S-suhteella 2. Suodatuksen jälkeen kuivaamatonta materiaalia ravistellaan vielä 18 tuntia L/S-suhteella 8 (kumulatiivinen L/S-suhde 10).	Soveltuu laadunvalvontaan. Neljää menetelmäversiota standardoitu.

## 5.3 Kelpoisuuden arviointi

### 5.3.1 Hyötykäyttökelpoisuus

Materiaalin maarakennuskäytön yleisenä ehtona on, että sen tulee täyttää tavanomaiselle jätteelle annetut kaatopaikkakelpoisuuskaatopaikkakriteerit (Wahlström *et al.* 2001). Suomessa valmistellaan valtioneuvoston päätöstä joidenkin materiaalien maarakennuskäytön helpottamiseksi. Ympäristökelpoisiksi arvioitujen jätemateriaalien hyödyntäminen maarakennuskohteissa muuttuu päätöksen voimaantulua lupavelvollisuudesta vapaaksi toiminnaksi, jota säännellään valtioneuvoston päätöksellä. Päätökseen tulee materiaalien käyttötapaa ja paikkaa koskevia määräyksiä, jolloin erillistä lupasääntelyä ei enää tarvita. Liitteessä 1 esitetyistä ympäristökelpoisuusluokan perusvaatimuksista voidaan siten poiketa, jos materiaalille on valtioneuvoston päätöksellä hyväksytty näistä poikkeavat perusvaatimukset. Toinen vaihtoehto on tapauskohtainen tarkastelu, jossa tarkemmin huomioidaan materiaaliominaisuudet ja sijoitusolosuhteet.

Materiaalille esitettyjä hyväksyttävyysskriteerejä sovelletaan arvioitaessa materiaalin soveltuvuutta perustutkimusten (karakterisoinnin) perusteella. Mahdollisen olemassa

olevan laadunvalvontaohjelman puitteissa voidaan käyttää myös muita tutkimusmenetelyjä. Tällöin on kuitenkin osoitettava laadunvalvonta- ja perustutkimuksissa käytettyjen menetelmien korrelaatio kyseiselle materiaalille. (Mroueh *et al.* 2000)

Maanrakennuskäyttöön suunnitellun materiaalin ympäristökelpoisuuden määrittelemiseksi on esitetty kolme arviointitasoa. Ympäristökelpoisuuden arviointitasoille I ja II annetaan haitta-ainekohtaiset koostumuksen ja liukoisuuden raja-arvot. Mikäli tason I (tai II) raja-arvot eivät ylity, materiaali voidaan katsoa ympäristökelpoiseksi eikä arviointia ylemmällä tasolla (II tai III) tarvita. Koostumuksen ja liukoisuuden raja-arvot on määritelty sijoituspaikalle, johon kohdistuu myös muuta kuin sivutuotteen sijoituksesta aiheutuvaa kuormitusta. Tällaisia sijoituskohhteita ovat esim. taajama-alueella olevat tierakenteet. Raja-arvoja ei sellaisenaan sovelleta seuraaville alueille:

- Luokitellut pohjavesialueet (I–III)
- Herkät ympäristöt: esimerkiksi ympäristöt, joissa on pintaveden tai talousvedenä, ravintokasvien kasteluvetenä tms. käytettävän pohjaveden (muu kuin luokiteltu pohjavesialue) tai molempien saastumisriski ja/tai poikkeavat maaperäolosuhteet; luonnonsuojelualueet tai muut herkät luontoympäristöt. Tällaisissa kohteissa sijoituksesta aiheutuvien riskien todennäköisyys ja merkitys on selvitettävä erikseen. (Mroueh *et al.* 2000)

Yleiset, rakennetyyppikohtaiset (yhteenlaskettu kokonaispaksuus korkeintaan 0,7 m) liukoisuusraja-arvot on esitetty sallitun maaperäkuormituksen pohjalta ja niitä käytetään ympäristökelpoisuuden arvioinnissa tasolla II. Lähtökohtana sallitun kuormituksen määrittelyssä ovat olleet Suomessa esitetyt, osittain ekologisiin riskeihin perustuvat maaperän tavoitearvot ja talousveden kansalliset laatunormit (sulfaatti ja kloridi). (Mroueh *et al.* 2000)

Sivutuotteet on maarakenteissa peitettävä esimerkiksi bitumilla sidotuilla kerroksilla tai sora- ja murskepintauksilla ainakin siten, että niiden pölyäminen estyy. Suojausta saatetaan tarvita myös estämään veden kulkua materiaalin läpi, kun halutaan vähentää materiaalista mahdollisesti liukenevien aineiden määrää. Tällöin veden pääsyä materiaaliin on rajoitettava päällystämällä se asfaltilla (AB) tai vastaavalla vettä heikosti läpäisevällä materiaalilla. Lisäksi rakenteen pinnan kaltevuuden on oltava >1 %. (Mroueh *et al.* 2000)

Seospolton tuhkat vastaavat koostumukseltaan ja liukoisuudeltaan tyypillisiä kivihiilen ja turpeen lentotuhkia. Lietteen oheispoltto ei siten merkittävästi vaikuta tuhkan koostumukseen tai liukoisuusominaisuuksiin. Edellä esitettyyn perustuen seospolton tuhkia voidaan VTT:n käsityksen mukaan käyttää kuten kivihiilen ja turpeen lentotuhkia. Yleisesti lentotuhkien merkittävimmät riskit liittyvät haitta-aineiden kulkeutumiseen ympä-

ristöön (Wahlström *et al.* 1999). Pitoisuuksien merkitys riippuu sijoitusympäristön olosuhteista (laimennuksesta muihin vesiin ja ympäristön herkkydestä), minkä vuoksi ympäristöön kohdistuviin riskeihin voidaan ratkaisevasti vaikuttaa sijoitusratkaisulla, kuten sijoituspaikan ja rakenteen (eristetty/eristämätön) valinnalla. Eristämätöntä rakennetta ei suositella, sillä suotovesissä havaitut pitoisuustasot ovat olleet hetkellisesti korkeita ja ylittäneet selvästi annettuja vertailuarvoja (esim. juomavesistandardit).

### **5.3.2 Kaatopaikkakelpoisuus**

Jätteiden kaatopaikkasijoitukselle ei tällä hetkellä ole olemassa luokitteluperusteita, sillä ns. raja-arvoja eri sijoitusluokille ei ole määritetty. EU:n piirissä vasta valmistellaan mahdollisia yhteisiä kaatopaikkakelpoisuuskeriteerejä, joten tulosten tulkintaan ei voida esittää yksiselitteisiä kelpoisuusarvoja.

Seospolton tuhka, kuten turve- ja puutuhka, voidaan luokitella tavanomaiseksi jätteeksi. Kyseisen kaltaisen tuhkan luokittelu pysyväksi jätteeksi ei todennäköisesti ole mahdollista. Pysyvällä jätteellä tarkoitetaan jätettä, joka ei liukene, pala, hajoa biologisesti eikä reagoi muiden aineiden kanssa aiheuttaen vaaraa terveydelle tai ympäristölle ja jossa ei pitkänkään ajan kuluessa tapahdu muita olennaisia fysikaalisia, kemiallisia tai biologisia muutoksia ja jonka sisältämien haitallisten aineiden kokonaishuhtoutuminen ja -pitoisuus samoin kuin kaatopaikkaveden myrkyllisyys ympäristölle on merkityksetön. Pysyvän jätteen ominaisuuksien tulisi olla ns. luonnonmateriaalien kaltaisia.

## 6. Ehdotus ympäristölaadunvarmistusjärjestelmäksi

Vaikka seospolton tuhkan ympäristökelpoisuuteen vaikuttavat ominaisuudet tunnetaan ja tuhkan hyötykäytöstä mahdollisesti aiheutuvia päästöjä voidaan pitää kaatopaikkarakenteissa tai maarakentamisessa hyväksyttävänä, tulee tuhkan laatua kuitenkin jatkuvasti seurata. Laadunvarmistusohjelma laaditaan yleensä tapauskohtaisesti.

### *Näytteenotto*

Näytteet otetaan materiaalin ollessa vapaassa putoamisliikkeessä kohdassa 5.1 esitetyn näytteenotto-ohjeen mukaan. Jokainen näyte koostuu vähintään kolmesta, mielellään eri viikkoina otetusta erillisestä ja polttoainekäyttöä mahdollisimman hyvin edustavasta osanäytteestä. Erillisiä näytteistä valmistetaan kokoomanäyte.

### *Näytteenottotiheys*

Näytteenottotiheyden ja tarvittavien laadunvarmistusnäytteiden lukumäärään vaikuttavat syntyvä tuhkamäärä ja laatu vaihtelut. Lisäksi näytteenottotiheyden vaikuttaa mitattujen arvojen ja hyväksytyt pitoisuusarvon välinen ero. Toisin sanoen, jos mitattu pitoisuus on mittaustarkkuus huomioon ottaen erittäin lähellä hyväksyttävää pitoisuusarvoa, tarvitaan useampia laaduntarkistuksia kuin tapauksessa, jossa mitattu pitoisuus on merkittävästi alle hyväksyttävän pitoisuusarvon.

Seospolton lentotuhkan näytteenottotiheydeksi ehdotetaan seuraavaa:

Sijoituspaikka	Näytteenottotiheys	Laadunvalvontatutkimus	HUOM!
Päällystetty rakenne	1 näytteenottokerta / alkavaa 5 000 t lentotuhkaa	Osanäytteet otetaan edustavasti huomioiden polttoainevaihteluja ja polttoolosuhteita.  Näytteet voidaan ottaa esimerkiksi kerran viikossa kolmen (3) viikon ajan (mielellään eri arkipäivinä ja samaan kellonaikaan) tai kolmena peräkkäisinä päivinä (ti-ke-to), jos tuotanto on tasainen. Jokaisen näytteenottokerran osanäytteet kootaan kokoomanäytteeksi. Kokoomanäytteet tutkitaan.	
Kaatopaikan pintaeriste	1 näytteenottokerta / alkavaa 10 000 t lentotuhkaa tai vähintään yksi näytteenotto vuodessa.	Ks. Ed.	
Kaatopaikkasijoitus	Näytteenottotiheys riippuu vuotuisesta määrästä. Ehdotus: kerran vuodessa.	Ks. Ed.	Näytteenottotiheys on harvempi kuin hyötykäytössä. Viranomaismääräyksiä on tulossa.

### *Laboratoriotutkimukset*

Laadunvarmistusnäytteiden tutkimuksen laajuus riippuu sijoituspaikasta. Jos tuhkaa käytetään maarakentamisessa (lähinnä päällystetyissä rakenteissa), määritetään tuhkasta sekä kokonaispitoisuudet että liukoisuusominaisuudet. Muissa tapauksessa (esim. kaatopaikkasijoitus tavanomaisen jätteen kaatopaikalle tai tuhkan käyttö kaatopaikkarakenteissa) riittää liukoisuusominaisuuksien tutkiminen. Kokonaispitoisuusmääritykset tehdään harvemmin kuin liukoisuustutkimukset, esimerkiksi kerran vuodessa.

Laadunvarmistusnäytteiden pitoisuuksia verrataan viranomaisohjeisiin.

Kokoomanäytteestä tutkittavat ominaisuudet ja menetelmät:

Ominaisuus	Yksikkö	Määrittystarkkuus	Tutkimusmenetelmä
<b>Kokonaispitoisuudet</b>			
Arseeni (As)	mg/kg	10	Esikäsitely: mikroaaltouunihajotus (prEN13656) / vastaava. Määrittys: ICP / AAS
Kadmium (Cd)	mg/kg	0,5	Ks. ed.
Kromi (Cr)	mg/kg	100	Ks. ed.
Molybdeeni (Mo)	mg/kg	5	Ks. ed.
Seleeni (Se)	mg/kg	1	Ks. ed.
Vanadiini (V)	mg/kg	1	Ks. ed.
Sulfaatti (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	mg/kg	100	Leco/Parrin pommi
<b>Liukoisuustutkimukset</b>			
PrEN12457-3: kaksivaiheinen ravistelutesti			
Arseeni (As)	mg/kg	0,5	ICP / AAS
Kromi (Cr)	mg/kg	2	Ks. ed.
Molybdeeni (Mo)	mg/kg	500	Ks. ed.
Seleeni (Se)	mg/kg	0,5	Ks. ed.
Vanadiini (V)	mg/kg	2	Ks. ed.
Sulfaatti (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	mg/kg	500	IC

### *Kriteerit ylittävien analyysitulosten käsittely*

Tuhkan laadunvalvonnan yhteydessä mahdollisesti ilmenevän, poikkeavan määritystuloksen syyt tulee välittömästi selvittää, minkä jälkeen aloitetaan poikkeaman korjaavat toimenpiteet (esim. polttoaineiden puhtaus).

Päällystetyssä rakenteessa tai kaatopaikan pintarakenteessa hyväksytään enintään yhden haitta-aineen 30 %:n raja-arvon ylitys viittä peräkkäistä tutkimusta kohti. Vaihtoehtoisesti otetaan uusi laadunvarmistusnäyte, jos tutkittavien laadunvarmistusnäytteiden lukumäärä on pieni. Mikäli laadunvarmistusnäytteen haitta-aineiden pitoisuudet ylittävät annetut enimmäispitoisuussuositusohjearvot, on lentotuhkan sijoituksen ehdoista sovittava erikseen viranomaisten kanssa.

## Kirjallisuus

Aalbers, Th. G. *et al.* 1993. RIVM-rapport no 771402006.

Assmuth, T. 1997. Selvitys ja ehdotuksia ympäristövaarallisten aineiden pitoisuuksien ohjearvoista maaperässä – tiedolliset perusteet, määrittelyperiaatteet, soveltaminen, kehittäminen. Suomen ympäristökeskuksen moniste no 92.

Commission of European Communities (CEC) 1988. The BCR-programme 1983–1987, Projects and results. 256 s.

DIN 38414 S4 1984. German Standard Procedure for Water, Wastewater and Sediment testing – Group S (Sludges and sediments); Determination of leachability (S4). Berlin: Institut für Normung.

Eskola, P., Mroueh, U.-M., Juvankoski, M. & Ruotoistenmäki, A. 1999. Maarakentamisen elinkaariarviointi. Espoo: VTT Tiedotteita 1999. 111 s. + liitt. 16 s.

Harju, T., Tolvanen, M., Wahlström, M., Pihlajaniemi, M., Helenius, J., Salokoski, P., Siltaloppi, L. & Lehtovaara, J. 2000. Turvevoimalaitoksen raskasmetallitase ja tuhkan sijoituskelpoisuus. Espoo: VTT Tiedotteita 2000. 67 s. + liitt. 2 s.

Helenius, J., Karvonen, E. & Ipatti, A. 1992. Turvetuhkan ominaisuudet, hyötykäyttö ja ympäristövaikutukset. Helsinki: IVO-B-03/92. Helsinki. ISO Guide 30:1981 (E) Terms and definitions used in connection with reference materials.

ISO Guide 31:1981 (E). Contents of certificates of reference materials.

ISO Guide 33: 1989. Uses of certified reference materials.

ISO Guide 35:1989 (E). Certification of reference materials – General and statistical principles.

ISO/IEC Guide 25:1990 (E). General requirements for the competence of calibration and testing laboratories.

Isännäinen, S. & Huotari, H. 1994. Tuhkan ja metsäteollisuuden muiden jätejakeiden prosessointi lannoitekäyttöön soveltuvaksi. Esiselvitys. VTT Energia.

Karstensen, K. H. 1996. Nordic Guideline for Chemical Analysis of Contaminated Soil Samples. Nordtest, Espoo. NT Techn Report 329. 159 s.

Mroueh, U.-M., Järvinen H.-L. & Lehto, O. 1996. Saastuneiden maiden tutkiminen ja kunnostus. Teknologia katsaus 47/96. Helsinki: Teknologian kehittämiskeskus. 194 s.

Mroueh, U.-M. *et al.* 2000. Sivutuotteet maarakenteissa – Käyttökelpoisuuden osoittaminen. Teknologia katsaus 93/2000.

Mroueh, U.-M. & Loikkanen, T. 1998. Tulevaisuuden kaupunkivoimala. Espoo: VTT Tiedotteita 1907. 98 s.

Mäkelä, E., Wahlström, M., Pihlajaniemi, M., Mroueh, U.-M., Keppo, M. & Rämö, P. 1999. Kivihiilivoimaloiden rikinpoistotuotteet ja lentotuhka maarakentamisessa. Jatko tutkimus. Espoo: VTT Tiedotteita 1952. 61 s. + liitt. 3 s.

Mäkelä, E., Wahlström, M., Mroueh, U.-M., Keppo, M. & Rämö, P. 1995. Kivihiilivoimaloiden rikinpoistotuotteiden ja lentotuhkan hyötykäyttö maarakentamisessa. Espoo: VTT Julkaisuja 809. 78 s + liitt. 8 s.

NEN 7343 1992. Leaching characteristics of building materials and solid waste material – Leaching tests – Determination of leaching characteristics of inorganic components from granular and building waste materials. NNI, Delft, The Netherlands.

Nilsson, J. & Timm, B. 1983. Miljöeffekter av ved- och torvbränning. Statens naturvårdsverk PM 1708.

NT ENVIR 002 1995. Solid waste, granular inorganic material: Column test. Nordtest, Espoo, Finland.

NT ENVIR 000: Leaching test procedure for granular waste materials: Serial Batch Leaching Test – A Compliance Test (under preparation).

prEN 12457 1996. Characterization of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials. Determination of the leaching of constituents from granular waste materials and sludges. Brussels: European Committee for Standardization.

prENV 12920 1997. Characterization of waste – Methodology Guideline for the Determination of the Leaching behaviour of Waste under Specified Conditions. Brussels: European Committee for Standardization.

Savola, T. 2000. Metsäteollisuuden seospolttoaineen vaikutus lentotuhkan koostumukseen ja ympäristökelpoisuuteen. Diplomityö, TKK, puunjalostustekniikan osasto.

Sorvari, J. 2000. Ympäristökriteerit mineraalisten teollisuusjätteiden käytölle maarakentamisessa. Helsinki: Suomen ympäristökeskus, Suomen ympäristö 421. 119 s. + liitt. 25 s.

Wahlström, M., Eskola, P., Laine-Ylijoki, J., Leino-Forsman, H., Mäkelä, E., Olin, M. & Juvankoski, M. 1999. Maarakentamisessa käytettävien teollisuuden sivutuotteiden riskinarviointi. Espoo: VTT Tiedotteita 1995. 79 s. + liitt. 54 s.

Wahlström, M. & Laine-Ylijoki, J. 1996. Standardoidut liukoisuustestimenetelmät maarakentamisessa hyötykäytettävien materiaalien ympäristötestauksessa. Espoo: VTT Tiedotteita 1801. 44 s. + liitt. 16 s.

Wahlström, M. & Laine-Ylijoki, J. 1996. Mineraalisen rakennusjätteen kierrätys – Mineraalisen rakennusjätteen laadunvarmistusjärjestelmä. VTT Kemiantekniikka. Julkaisematon.

Wahlström, M., Laine-Ylijoki, J., Walavaara, M. & Vahanne, P. 2001. Teollisuusjätteiden kaatopaikkakelpoisuus. Espoo: VTT Tiedotteita 2086. 69 s. + liitt. 19 s.

Ympäristöministeriö. 1997. Jäteasetuksen mukaisten jätteen ominaisuuksien selvittäminen. Muistio 13.2.1997.

Ympäristöministeriö. 1994. Saastuneet maa-alueet ja niiden käsittely Suomessa. Saastuneiden maa-alueiden selvitys- ja kunnostusprojekti, loppuraportti. Helsinki: Ympäristöministeriö, Ympäristönsuojeluosasto Muistio 5/1994. 218 s.



## Liite 1: Mineraalisten hyötykäyttömateriaalien liu- koisuudelle esitetyt kriteerit

Suomessa ei ole esitetty virallisia ohjearvoja ympäristökelpoisuuden osoittamiseksi. Taulukkoon 1 on koottu sekä Suomen ympäristökeskuksen v. 2000 esittämät enimmäisliukoisuusohjearvot /1/ ja hollantilaisten aikaisemmin esitetyt hyötykäytön ohjearvosuositukset /2/, joita on Suomessa aikaisemmin yleisesti sovellettu. Ohjearvot on annettu kolonnitestissä, ei ravistelutestissä liuenneiden aineiden määrille. Kyseiset ohjearvot on esitetty esimerkkitapaukselle, jossa materiaalin paksuus sijoituskohteessa on 0,7 metriä. Tiukemman enimmäisliukoisuusohjearvon (ryhmä 1) alittuessa kolonnitestillä tutkittua materiaalia voidaan käyttää lähes rajoituksetta maarakentamisessa. Väljemmän enimmäisliukoisuusohjearvon (ryhmä 2) alittuessa materiaalia voidaan käyttää maarakentamisessa siten, että veden pääsy materiaaliin on estetty ja materiaali on sijoitettu vähintään 0,7 metriä pohjaveden tason yläpuolelle.

*Taulukko 1. Kolonnitestille esitetyt (kumulatiivinen L/S 10) enimmäispitoisuusehdotukset granuloiduille rakennusmateriaaleille esimerkkitapauksessa, jossa materiaalikerroksen paksuus sijoituskohteessa on 0,7 m. (Aalbers et al. 1993, Sorvari 2000 ref. Mroueh et al. 2000).*

	Kolonnitestissä liuenneille aineille annetut enimmäispitoisuusohjearvot, mg/kg			
Haitta-aine	Hollantilaiset enimmäispitoisuusohjearvot		SYKE:n esittämät enimmäispitoisuusohjearvot	
	Ryhmä 1*	Ryhmä 2**	Ryhmä 1	Ryhmä 2
Arseeni (As)	0,88	7,0	0,14	0,85
Barium (Ba)	5,5	58	10	28
Kadmium (Cd)	0,032	0,066	0,011	0,015
Koboltti (Co)	0,42	2,5	1,1	2,5
Kromi (Cr)	1,3	12	2,0	5,1
Kupari (Cu)	0,72	3,5	1,1	2,0
Elohopea (Hg)	0,018	0,076	0,014	0,032
Molybdeeni (Mo)	0,28	0,91	0,31	0,50
Nikkeli (Ni)	1,1	3,7	1,2	2,1
Lyijy (Pb)	1,9	8,7	1,0	1,8
Vanadiini (V)	1,6	32	2,2	10
Seleeni (Se)	0,044	0,10	0,060	0,098
Sinkki (Zn)	3,8	15	1,5	2,7
Kloridi (Cl <sup>-</sup> )	600	8 800	250	Ei annettu
Sulfaatti (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	750	22 000	1500	Ei annettu

\*ryhmä 1: lähes rajoitukseton käyttö maarakentamisessa

\*\*ryhmä 2: käyttö maarakentamisessa siten, että veden pääsy materiaaliin on estetty ja materiaali sijoitettu vähintään 0,5 metriä pohjaveden tason yläpuolelle (hollantilaiset vaatimukset).

## **Kirjallisuus**

1. Mroeh, U.-M. *et al.* Sivutuotteet maarakenteissa – Käyttökelpoisuuden osoittaminen, Teknologia katsaus 93/2000.
2. Aalbers, Th. G. *et al.* RIVM-raport no 771402006, 1993.

## Liite 2: Prosessiolosuhteet

Kattilalle menevä polttoaineseos annosteltiin erillisten puu- ja turvesiilojen kautta purkuruuvien avulla. Puu ja turvesiilojen purkuruuvien kierrosnopeuksien suhde oli asetettu vastaamaan testijakson aikana tarvittavia seoksia. Liete sekoitettiin samalle kuljettimelle ennen kattilasiiltoa. Lopullinen polttoaineseos annosteltiin kattilasiilosta tulipesään kahdella ruuvilla kattilan kahdelle vastakkaisille sivuille. Näiden ruuvien nopeudet olivat koko ajan yhtä suuret. Todelliseen polttoainejakaumaan vaikutti polttoaineiden luonnollinen epähomogeenisuus. Polttoainekuormien kirjanpidosta selvisi laitokselle vuorokauden aikana toimitetut turve-, kuori-, hake- ja purumäärät. Koska polttoaineväestön puskurivaikutusta ei voitu määrittää, saattoi tulipesään menevä seossuhde vaihdella. Erityisesti kesäaikana suoritettulla matalan kuorman ajojaksolla autokuormien tulo polttoaineen vastaanottoasemalle vaihteli paljon eri vuorokauden aikoina.

Hiekan lisäys ja pedin poisto oli jatkuvaa. Hiekkaa lisättiin 2,5–3 tonnia/vrk.

Voimalaitoksen CFB-kattilan testijaksojen aikaisten prosessiolosuhteiden jäljittämiseksi käytettiin hyväksi prosessiautomaatiojärjestelmän tiedon talletusta. Tärkeimmistä muuttujista tulostettiin trendipiirrot ja kuvaruutukopiot hetkittäisistä arvoista. Trendipiirrot olivat testijaksoilta vuorokauden pituisina jaksoina. Yksittäiset kuvaruutukopiot olivat kattilan päämuuttujista näytteenottohetkiltä, mistä käy ilmi prosessin sen hetkinen tila.

Testijaksojen aikaiset polttoprosessin tunnusluvut esitetään taulukossa 1. Luvut on koottu vuorokausitrendeistä ja näytteenottohetkellä otetuista kuvaruutukopioista.

Savukaasun takaisinkierätyks eli kiertokaasun käyttö oli ajoittaista ja sillä säädetään pedin maksimilämpötilaa. Millään testijaksolla kiertokaasun käyttö ei ollut yhtämittaista, vaan matalan kuorman ajossa se tapahtui parin näytteenoton yhteydessä. Polttoaineseoksella turve75 % / puu 25 % ilman lietettä näytteenotto tapahtui kiertokaasun ollessa käytössä. Kiertokaasun osuus leijuilmasta oli noin 1/4 silloin, kun sitä tarvittiin. Pelkän turpeen (100 %) poltossa kiertokaasua ei tarvittu, kuten myöskään ei lietteen kanssa.

Korkean kuorman testijaksolla kiertokaasu oli käytössä hetkittäin vain polttoaineseoksella turve50 % / puu 50 %. Kiertokaasun osuus leijuilmasta oli korkean kuorman ajossa enää noin 1/6 ja muutama näytteenotto tapahtui saman aikaisesti.

Korkean kuorman testijaksolla oli tarve käyttää hetkittäin osaa neljästä kuormapolttimesta palamislämpötilojen pitämiseksi riittävän korkealla. Siten osassa tuhkanäytteitä voisi näkyä öljyn käyttö. Toisaalta öljyn osuus oli vuorokausitasolla maksimissaan 7 % lämpöenergiasta, joten vaikutus tuhkaostumukseen oli todennäköisesti vähäinen. Mahdollisena vaikutuksena olisi ollut S-tason lisäys ja liekkirintaman läpi menneiden

tuhkahiukkasten osittainen sulaminen ja sitä kautta huokoisuuden väheneminen. Kuitenkaan niiltä jaksoilta, missä kuormapolttimet olivat päällä, ei havaittu SO<sub>2</sub>-emissiotason kasvua tästä syystä. Korkean kuorman testijaksoilla SO<sub>2</sub>-emissio vaihteli muutoinkin ajoittain varsin runsaasti. Vuorokauden aikana muutos saattoi olla 125 ppm, mikä lienee johtunut seuraavista muutoksista polttoainesoksissa:

- Turpeen rikkipitoisuuden vaihtelu
- Polttoainefraktioiden kosteus (puu, turve)
- Lieiteosuuden vaihtelut
- Sekoittuminen.

Testijaksossa, missä polttoaineseos oli turve50 % / puu 50 % ilman lietettä 3/5 näytteenotosta tapahtui kuormapolttimen ollessa käynnissä.

*Taulukko 1. Testijaksojen aikaiset prosessikeskiarvot.*

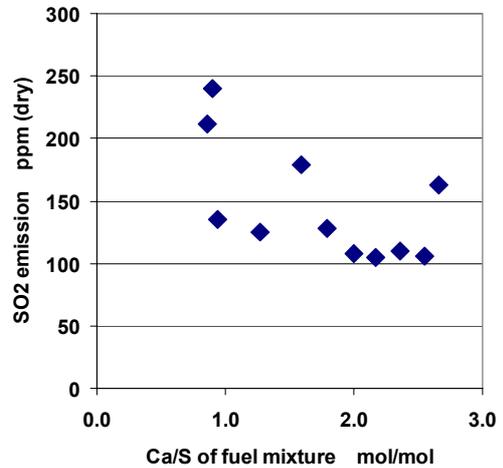
		Matalan kuorman ajot			Korkean kuorman ajot			
Turve/puu	% / %	50 / 50	75 / 25	100 / 0	50 / 50	75 / 25	100 / 0	75 / 25
Ajanjakso		30.6.–4.7.1999	6.7.–9.7.1999	12.–16.7.1999	15.–20.11.1999	22.–27.11.1999	29.11.–3.12.1999	14.–17.12.1999
Höyrymäärä	kg/s	16.2	16.9	18.3	30.9	29.0	30.7	26.3
leijuilma	Nm <sup>3</sup> /s	12.0	12.0	12.0	13.7	13.5	14.0	15.6
kok.ilma	Nm <sup>3</sup> /s	26.0	26.9	30.0	43.5	41.0	41.4	40.7
kiertokaasu		kyllä	kyllä		kyllä	-	-	-
turveruuvi	%	20	37	14	30	28	48	34
puuruuvi	%	13	13	0	27	17	0	15
Syöttöruuvi vasen	%	24	20	21	31	39	41	32
oikea	%	21	20	25	31	38	41	34
liete	l/min	737	733	783	865	762	821	892
Hiekka	ton/day	2.5	3.0	2.5	2.8	2.6	2.9	5.6
Lämpötila								
• peti	°C	841	836	812	825	784	743	762
• ennen ekonomaiseria	°C	349	347	356	416	406	403	388
• ennen LUVOa	°C	260	260	260	297	294	283	280
• ennen suod.	°C	171	172	170	185	177	161	162
O <sub>2</sub> ennen suodinta	%	6.0	6.1	6.5	5.2	5.5	5.4	5.4
Piippupäästöt								
O <sub>2</sub> suotimen jälkeen	%	8.5	8.3	9.0	7.2	7.6	7.1	7.4
CO	ppm	22	17	17	33	21	23	23
SO <sub>2</sub>	ppm	83	72	123	134	158	196	122
NO <sub>x</sub>	ppm	133	158	153	181	206	169	178

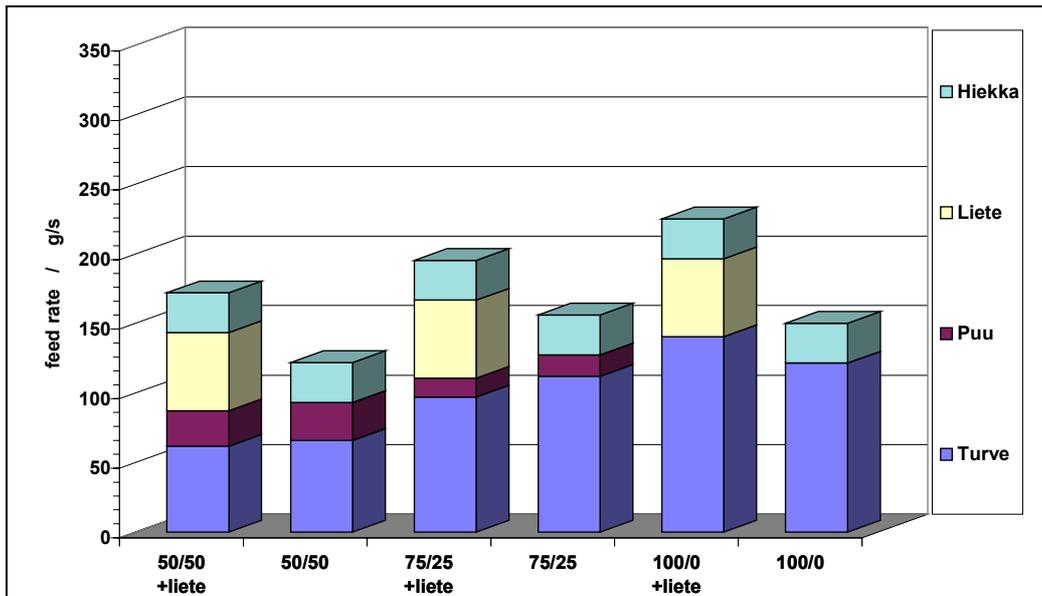
Lietteen määrät on otettu puristimelle menevästä virrasta, missä kuiva-ainepitoisuus on noin 3 % ja puristimen jälkeen polttoon menevän lietteen kuiva-ainepitoisuus on noin 30 %. Lietteen määrä eri testijaksoissa ei poikennut suuresti toisistaan. Korkean kuorman testijaksoilla lietteen suhteellinen osuus polttoaineseoksessa oli pienempi.

Savukaasun SO<sub>2</sub>-pitoisuudet koostettuna näytteenottohetkiltä esitetään taulukossa 2. Liete kasvatti polttoaineen Ca/S-moolisuhdetta noin 0,5 verran. Lietteettömien seosten SO<sub>2</sub>-emissio oli hieman alhaisempi kuin lietteellisillä polttoaineseoksilla, vaikka Calisäyksen olisi olettanut johtavan suurempaan rikin sitoutumiseen lentotuhkaan. Syynä tähän voi olla lietteen petilämpötilaa hieman alentava vaikutus. Toisaalta lietteen myötä lisääntyvä savukaasun määrä vähentää kaasujen viipymäaika tulipesässä ja siten rikin sidonta heikkenee. Vastaavasti korkeammalla kuormalla SO<sub>2</sub>-retentio väheni. Syynä voi olla pienentynyt viipymäaika tulipesässä, mutta myös petilämpötila oli alhaisempi kuin matalan kuorman testijaksoilla. Turpeen osuuden lisääntyessä palamisen on täytynyt siirtyä enemmän tulipesän yläosaan. Tulipesän lämpötila riippuu myös polttoainefraktioiden sisällä tapahtuvista laatueroista. Palaminen siirtyy kattilan yläosaan, kun polttoainefraktio on hienompaa esim. purun osuuden lisääntyessä puupolttoaineessa tai turvelaadun muuttuessa hienommaksi.

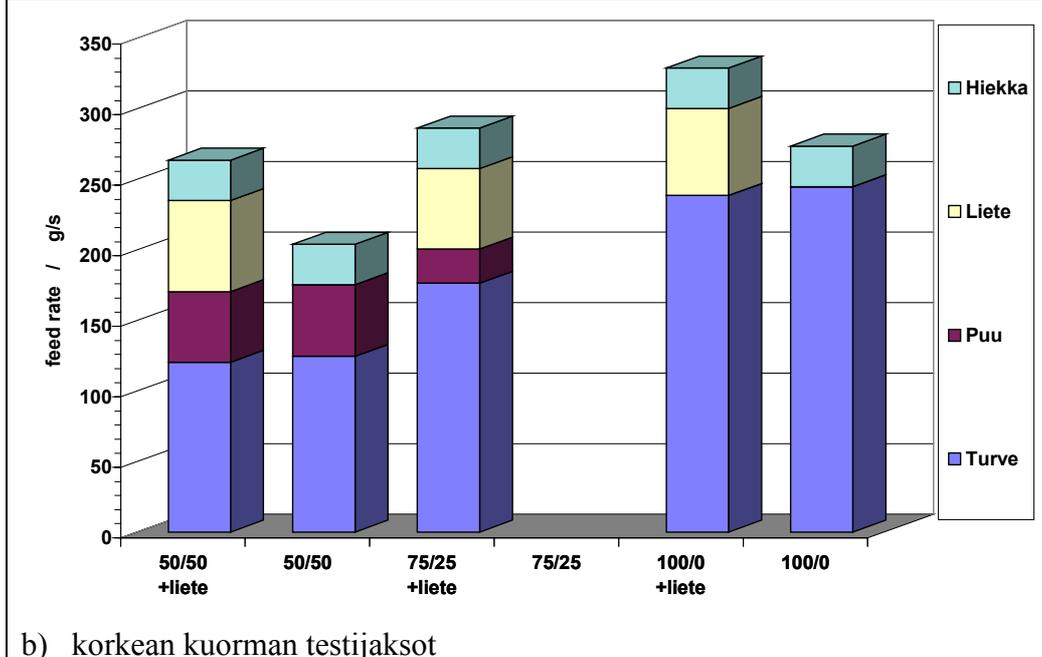
Taulukko 2. SO<sub>2</sub>- ja NO<sub>x</sub>-päästöt lietteellisillä ja lietteettömillä polttoaineseoksilla. Luekemat kerätty näytteenottohetkiltä otetuista kuvaruutukopioista.

Seos (L=liete)	SO <sub>2</sub> ppm, dry	NO <sub>x</sub> ppm, dry	Ca/S mol/mol	Peti- lämpö °C
<b>Matalakuorma</b>				
50/50+L	110	163	2.4	855
50/50	105	160	2.2	851
75/25+L	106	170	2.6	849
75/25	108	174	2.0	864
100/0+L	179	185	1.6	804
100/0	135	162	0.9	802
<b>Korkeakuorma</b>				
50/50+L	128	233	1.8	817
50/50	125	225	1.3	826
75/25+L	163	266	2.7	773
100/0+L	240	203	0.9	735
100/0	212	190	0.9	743





a) matalan kuorman testijaksot



b) korkean kuorman testijaksot

Kuva 1. Arvio tuhkan alkuperästä testijaksolla (lento- ja pohjatuhka yhdessä).

Primääri-ilman määrä oli noin 45 % matalan kuorman ja noin 33 % korkean kuorman testijaksolla. Vastaavasti korkean kuorman testijaksolla sekundääri-ilman syöttö ylemmille ilmansyöttötasolle oli suhteellisesti suurempi kuin matalamman kuorman testijaksolla. Vaiheistus kasvoi, mutta siitä huolimatta muut seikat, kuten palamisen siirtyminen ylemmäs ja savukaasujen viipymääjän lyheneminen, kasvattivat hieman  $\text{NO}_x$ -päästöä. Lietteellä ei näyttäisi olevan  $\text{NO}_x$ -päästöön suurta vaikutusta (alle 10 ppm). Kuorman korotus ja turpeen osuuden kasvattaminen nostivat  $\text{NO}_x$ -emissiota.

Savukaasun kosteus muuttui polttoaineseoksen myötä. Kun liete jätettiin pois, niin kosteuspitoisuus savukaasussa putosi noin 2 %-yksikköä, ja puun osuuden vähetessä kosteus väheni entisestään. Savukaasun kosteus vaihteli arviolta välillä 13–21 % (tilavuus).

Kunkin polttoaineen ja hiekan osuutta tuhkaa muodostavista komponenteista arvioitiin prosessitietojen ja analyysien perusteella. Laskennan tulokset esitetään kuvassa 1. Siten lietteen vaikutus varsinkin lentotuhkan määrään on matalan kuorman testijaksolla merkittävä. Turpeen tuhkasta ja hiekasta päätyy lentotuhkaan vähemmän kuin 50 %. Sitä vastoin puun ja lietteen tuhkasta liki 90 % voidaan olettaa päätyvän lentotuhkaan.



# Liite 3: Esimerkki näytteenottosuunnitelmasta

**Näytteenottoaika:** Metsä-Serla Oyj Simpeleen Kartonkitehdas, Voimalaitos

## 1. Polttoainenäytteenotto

### A. Polttoaineseos

Yksittäiseksi polttoainenäytteeksi otetaan koko polttoainevirran poikkileikkaus pysäytetyltä hihnakuuljettimelta noin 300 mm:n pituiselta matkalta kuitenkin siten, että yksittäisnäytteen tilavuus on vähintään 10 litraa.

Yksittäisnäytteisiin merkitään näytteenottoaika ja -aika sekä näytteenottaja. Lisäksi koejaksojen aikana tulee näytteisiin kirjata merkintä koejaksosta. Näytteet toimitetaan sellaisenaan VTT:lle.

### *Näytteenkeräin*

Pysäytetyltä hihnakuuljettimelta rajataan täydellinen, tasapaksu poikkileikkaus (kuva 1) ja se siirretään PE-muovisen lastan avulla mahdollisimman tarkasti PE-muoviseen kannelliseen astiaan. Näytteenkeräimen etureunan tulee olla viistottu, jotta pienimmätkin partikkelit tulevat näytteeseen mukaan.



*Kuva 1. Täydellisen tasapaksu poikkileikkaus.*

### *Näytteiden koko*

Yksittäisnäytteen tilavuuden tulee olla vähintään **10 litraa**.

### *Näytteenottoaikataulu*

	<b>Näytteenottoaika</b>	<b>Näytteenottoajankohdat</b>
<b>Koeajojaksot (6 kpl)</b> - matala kuorma (kesä), 3 kpl - korkea kuorma (syksy), 3 kpl	klo 6:30, klo 9:30, klo 13:30, klo 17:30 ja klo 21:30 5 päivänä viikossa (ma–pe) koko koeajojakson ajan	1 vko / koeajojakso, yht. 6 vko
<b>Seurantajaksot</b> - matala ja korkea kuorma	klo 13:30 5 päivänä viikossa (ma–pe)	Muulloin kuin koeajojaksoina Välillä kesäkuu 99 – tammikuu 00

## B. Polttoainejakeet

Myös yksittäisistä polttoainejakeista (turve, puu ja bioliete) otetaan näytteet mahdollisuuksien mukaan joko pysäytetyltä hihnakuljettimelta (ks. kohta A) tai hihnakuljettimelta putoavasta materiaalivirrasta siten, että yksittäisnäytteen tilavuus on vähintään 10 litraa.

Yksittäisnäytteisiin merkitään näytteenottoaika ja -aika sekä näytteenottaja. Lisäksi koejaksojen aikana tulee näytteisiin kirjata merkintä koejaksosta. Näytteet toimitetaan sellaisenaan VTT:lle.

### *Näytteenkeräin*

Pysäytetyltä hihnakuljettimelta rajataan täydellinen, tasapaksu poikkileikkaus (kuva 1) ja se siirretään PE-muovisen lastan avulla mahdollisimman tarkasti PE-muoviseen, kannelliseen astiaan. Näytteenkeräimen etureunan tulee olla viistottu, jotta pienimmätkin partikkelit tulevat näytteeseen mukaan.

Jos näyte otetaan hihnakuljettimelta putoavasta materiaalivirrasta, näytteenkeräimen syvyyden tulee olla vähintään 500 mm ja leveyden suurempi kuin hihnakuljettimen syvyys. Näytteenkeräimestä näyte ohjataan kannelliseen PE-muoviseen astiaan.

### *Näytteiden koko*

Polttoainejakeista otettavien yksittäisnäytteiden tilavuuden tulee olla vähintään **10 litraa**.

### *Näytteenottoaikataulu*

	Näytteenottoaika	Näytteenottoajan- kohdat
<b>Koeajojaksot (6 kpl)</b> - matala kuorma (kesä), 3 kpl - korkea kuorma (syksy), 3 kpl	klo 13:30 viiden päivän koejakson alussa, keskellä ja lopussa, esimerkiksi maanantaina, keskiviikkona ja perjantaina	1 vko / koeajojakso, yht. 6 vko

## **2. Tuhkanäytteenotto**

Yksittäiset tuhkanäytteet (partikkelikoko 0,002–0,1 mm) otetaan kokoomasiilosta ennen materiaalin kostutusta materiaalin ollessa vapaassa putoamisliikkeessä. Lisäksi otetaan yksittäisnäytteet kentistä 1 ja 2 materiaalin ollessa vapaassa putoamisliikkeessä. Näyt-

teenotto suoritetaan ensin kentistä 1 ja 2, minkä jälkeen otetaan näyte kokoomasiilosta. Kokoomasiilon tulee on tyhjennetty ennen koeajojaksojen aloittamista.

Yksittäisnäytteisiin merkitään näytteenottoaika ja -aika sekä näytteenottaja. Lisäksi koeajojaksojen aikana tulee näytteisiin kirjata merkintä koeajaksosta. Näytteet toimitetaan sellaisenaan VTT:lle.

#### *Näytteenkeräin*

Yksittäisten tuhkanäytteiden ottoon käytetään lieriön muotoista PE-muovista astiaa, jonka halkaisija on materiaalin putoamisaukkoa suurempi ja syvyys vähintään 300 mm. Näytteenkeräimen syvyys on silloin riittävä, kun materiaali pudotessaan keräimeen ei kimpoile pois ja keräin täyttyy näytteenoton aikana enintään puolilleen.

Jos tuhka on kuumaa, käytetään lasista astiaa. Näytteenkeräimestä jäähtynyt tuhka ohjataan PE-muoviseen suljettavaan astiaan, jonka tilavuus on noin 2 litraa.

#### *Näytteiden koko*

Yksittäisnäytteiden tilavuuksien tulee olla vähintään

- kokoomasiilosta: **1,5 litraa**
- kentistä 1 ja 2 sekä Ekosiilosta: **0,5 litraa.**

#### *Näytteenottoaikataulu*

	Näytteenottoaika	Näytteenottoajankohdat
<b>Kokoomasiilo</b>		
<b>Koeajojaksot (6 kpl)</b> - matala kuorma (kesä), 3 kpl - korkea kuorma (syksy), 3 kpl	klo 6:45, klo 9:45, klo 13:45, klo 17:45 ja klo 21:45 5 päivän viikossa (ma-pe) koko koeajojakson ajan	1 vko / koeajojakso, yht. 6 vko
<b>Seurantajaksot</b> - matala ja korkea kuorma	klo 13:45 5 päivänä viikossa (ma-pe)	Muulloin kuin koeajojaksoina välillä kesäkuu 99 – tammikuu 00
<b>Kentät 1 ja 2 sekä Ekosiilo</b>		
<b>Koeajojaksot (6 kpl)</b> - matala kuorma (kesä), 3 kpl - korkea kuorma (syksy), 3 kpl	klo 6:45 ja klo 21:45 5 päivänä viikossa (ma-pe) koko koeajojakson ajan	1 vko / koeajojakso, yht. 6 vko

### **3. Näytteenottoastiat**

Näytteenottoastioina käytetään polttoaineille 10 litran kannellisia PE-sankoja (yhteensä 290 kpl) ja tuhkalle (tuotenumero 20515467) 2 litran suljettavia kannellisia tölkkejä (yhteensä 420 kpl). Näytteenottoastioihin kiinnitetään näytteenottotiedot sisältävät tarrat. Näytteenottoastioita on saatavilla tilauksesta Etola Oy:stä.

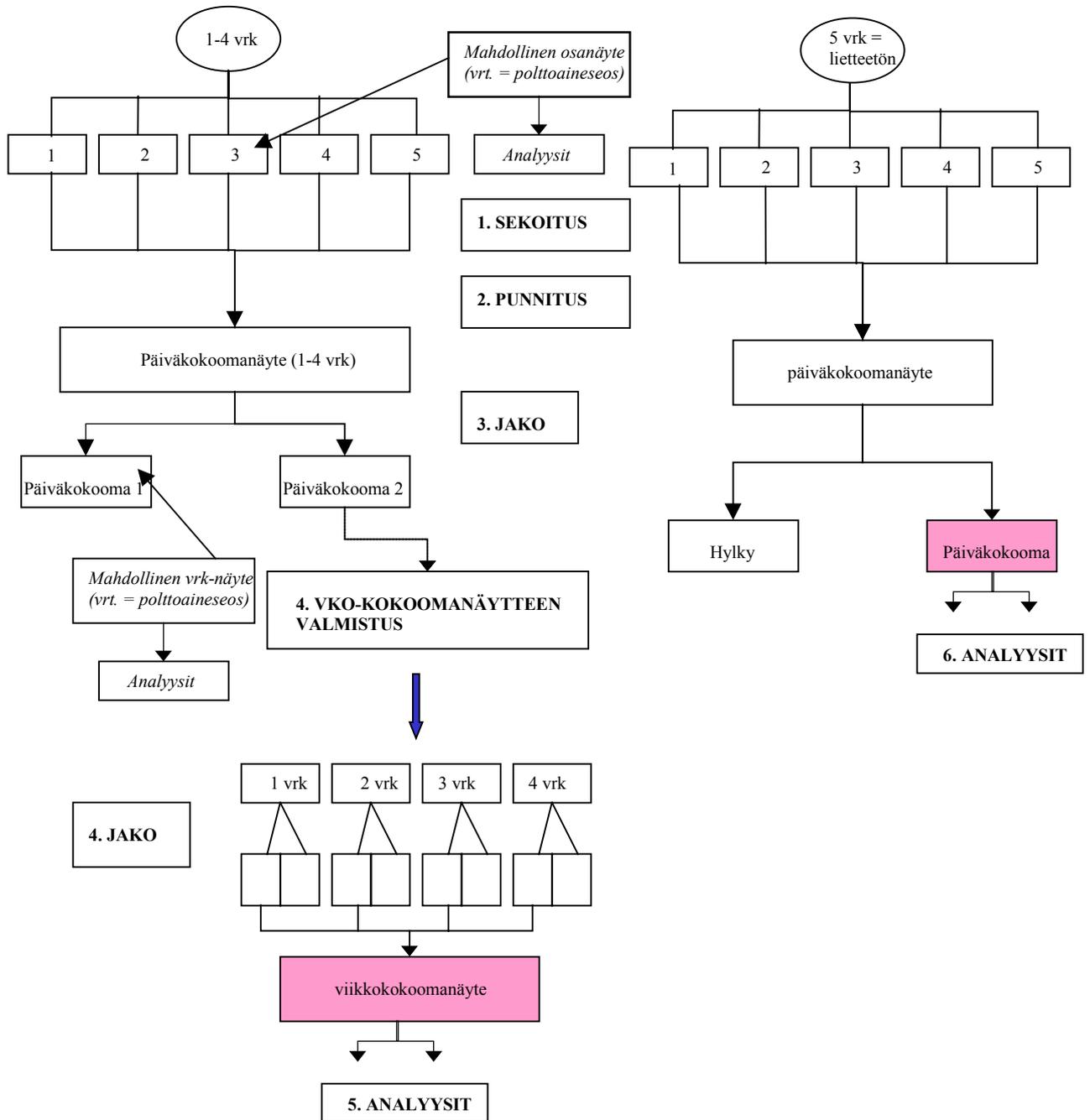
#### **4. Näytteiden varastointi ja lähetys VTT:lle**

Kaikki koejakson ja sitä edeltävän seurantajakson aikana otetut yksittäisnäytteet varastoidaan sellaisenaan kuivassa ja viileässä paikassa. Yhden koeajojakson sekä koejaksoa edeltäneen seurantajakson näytteet lähetetään VTT:lle (Betonimiehenkuja 5, 02150 Espoo) noin yhden viikon kuluessa koejakson päättymisestä.

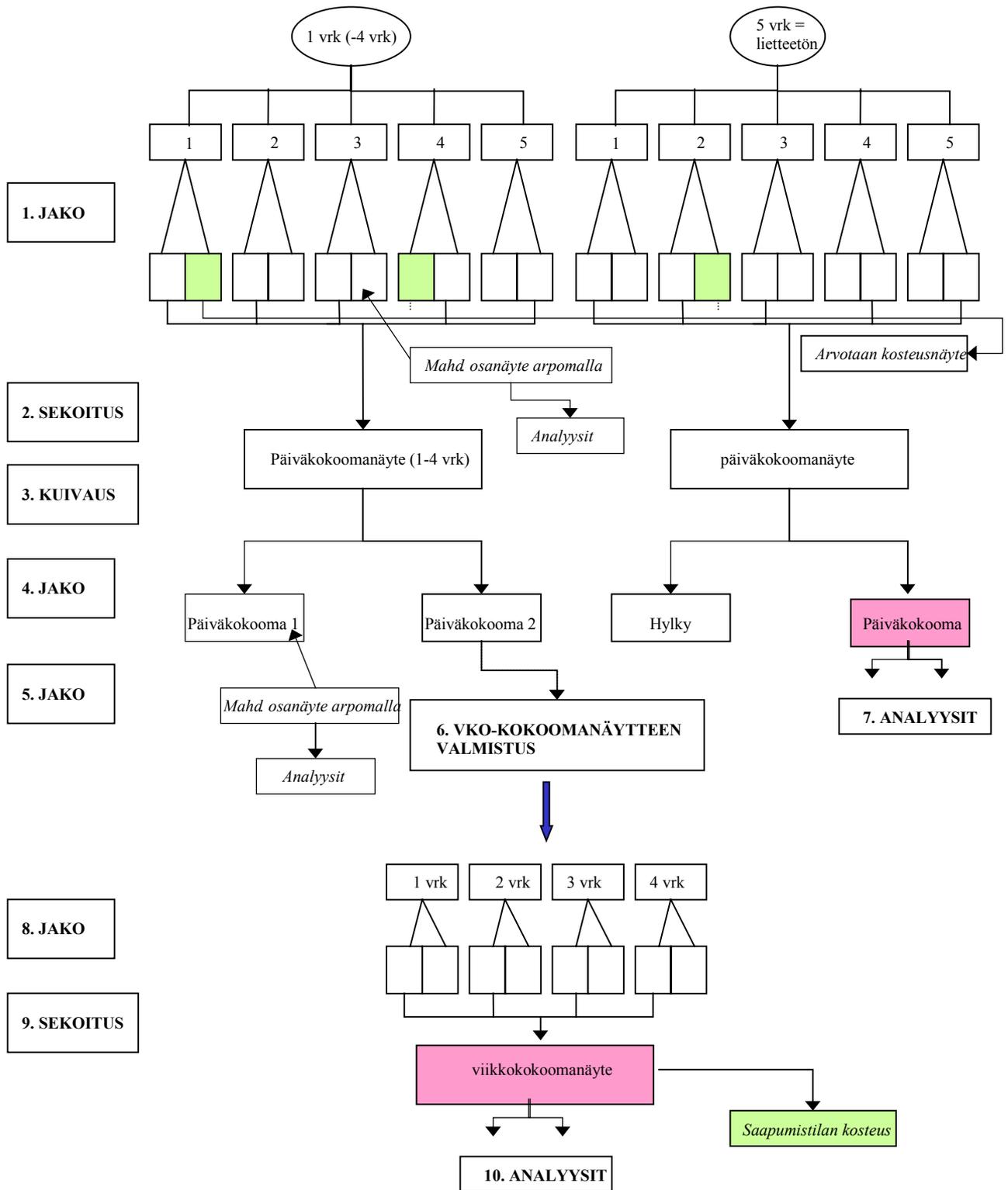
#### **Tarkennukset:**

- Polttoainenäytteenotto suoritetaan ennen tuhkanäytteenottoa.
- Tuhkan kokoomasiilo tulee tyhjentää aina ennen koejaksojen aloittamista.
- Tuhkanäyte kokoomasiilosta tulee ottaa ennen tuhkan kostuttamista.
- Jokaiseen koeajojaksoon pyritään saamaan vähintään yksi ajovuorokausi ilman lietettä.

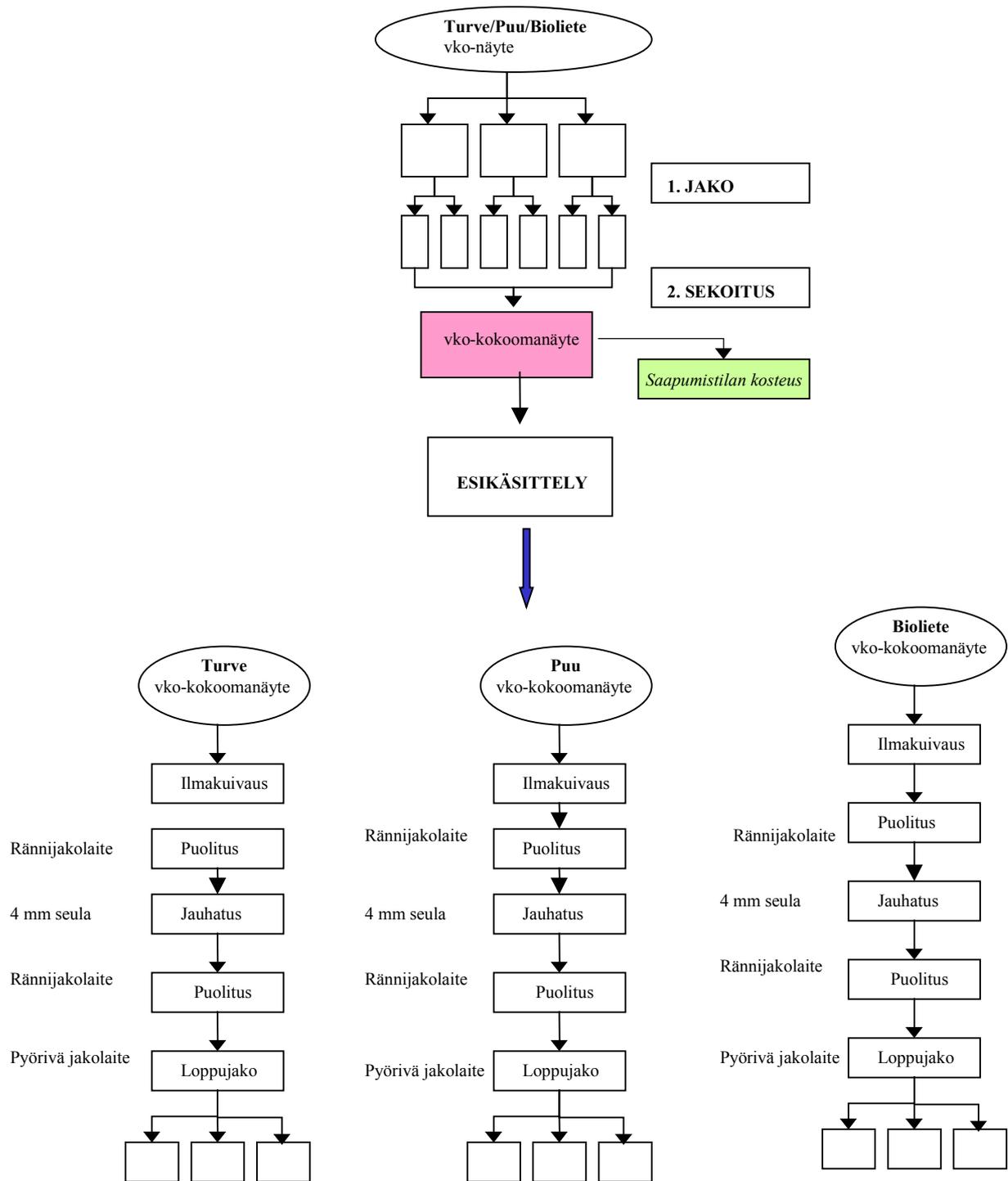
## Liite 4: Näytteiden esikäsittely ja jako



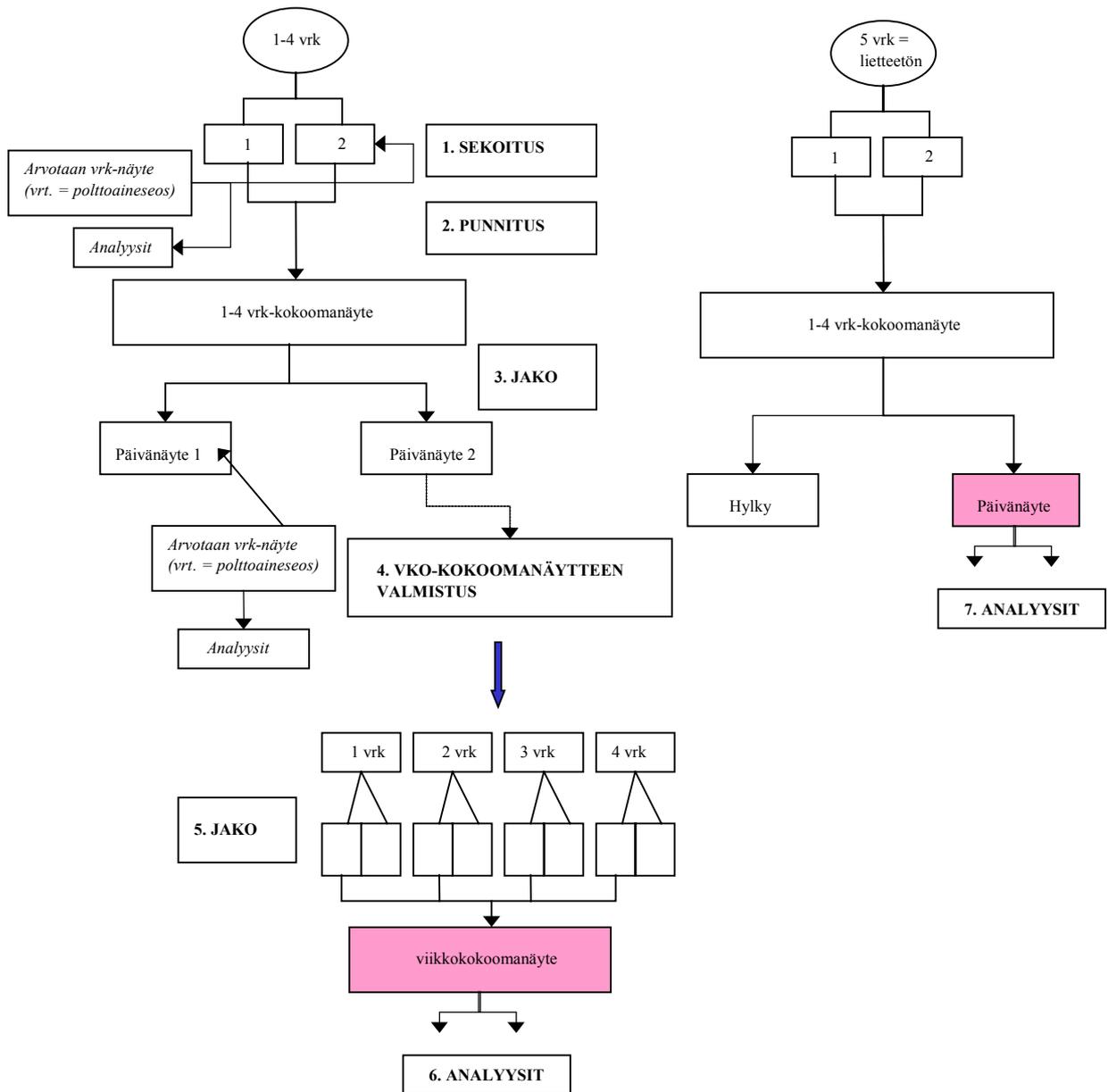
Kaavio 4/1: Koeajojaksojen kokoomasiilon tuhkat.



**Kaavio 4/2: Koeajojaksojen polttoaineseokset.**



**Kaavio 4/3: Koeajojaksojen polttoainejakeet.**



**Kaavio 4/4: Koeajojaksojen tuhkat kentistä 1 ja 2 sekä Ekosiilo.**

# Liite 5: Näytteenotto

## 1. Yleiset periaatteet

Kelpoisuustutkimuksen tarkoituksena on mitata jokin mielenkiinnon kohteena olevan materiaalin ominaisuus siten, että saatu tulos kuvaa luotettavasti koko materiaalierää. Taloudellisten ja teknisten syiden vuoksi analysoidaan käytännössä yleensä vain yksi tai useampi näyte eli pieni osa kokonaismäärästä. Tällöin voidaan tutkimustapahtuma jakaa kolmeen eri vaiheeseen: näytteenottoon ja -käsittelyyn sekä varsinaiseen analysointiin.

Vaikka näytteenotto on analyysitapahtuman ensimmäinen vaihe, se jää usein vähimmälle huomiolle. Näytteenotto on kuitenkin yleensä tärkein, vaikein ja kriittisin vaihe koko analyysituloksen kannalta, sillä materiaalin heterogeenisuudesta johtuen näytteenottovirheen on arvioitu muodostavan jopa 80 % – 90 % kokonaisvirheestä. Näytteenotossa tuleekin aina ottaa huomioon seuraavat peruseriaatteet:

- Jokaisella partikkelilla tulee olla mahdollisuus valikoitua näytteeseen, minkä vuoksi näytteenottimen aukon tulee olla suurempi kuin tutkittavan materiaalin suurin partikkeli.
- Näytteenotto suoritetaan satunnaisesti ennalta sovitun näytteenotto-suunnitelman mukaisesti.

Näytteenotto tulee myös suunnitella ja toteuttaa siten, ettei systemaattisia virheitä aiheudu ja analyysituloksen toivottu tarkkuus saavutetaan. Tarvittavien näytteiden lukumäärään ja kokoon vaikuttaa materiaalin maksimiraekoon lisäksi tutkittavien ominaisuuksien vaihtelu, minkä vuoksi näytteenoton suunnittelussa voidaan erottaa kaksi tapausta. Ensimmäisessä tapauksessa tutkittavien ominaisuuksien vaihtelu tunnetaan tai se on arvioitavissa tarvittavalla tarkkuudella. Tällöin tarkka näytemäärä ja -koko voidaan määrittää ns. peukalosääntöjen avulla. Sen sijaan toisessa tapauksessa on selvítettävä myös tutkittavien parametrien tilastollinen vaihtelu, joten näytteitä on otettava suhteellisen paljon. Lisäksi näytteenotto tulee toteuttaa ainoastaan silloin, kun näytteenoton kohteena olevassa prosessissa ei esiinny tuotantohäiriöitä.

Näytteenottosuunnitelma laaditaan erikseen jokaista näytteenottotapahtumaa varten, sillä näytteenottomenetelmään vaikuttavat ratkaisevasti tutkittava materiaali sekä näytteenoton tavoitteet. Näytteenoton kannalta tutkittavan materiaalin ominaisuuksista tärkeimpiä ovat lajittumisominaisuudet, saatavuus ja käsiteltävyys. Lajittumista aiheuttavat lähinnä erot materiaalin komponenttien raekoossa, tiheydessä ja pintaominaisuuksissa. Lisäksi näytteenoton kohteena olevan erän määrittäminen on tärkeää. Näytteenoton suunnittelun yhteydessä tulisi käsitellä ainakin seuraavia asioita:

1. Tavoitteen määrittely	Karakterisointi (laatu- ja pitoisuusvaihtelut) → suuri näytemäärä Laadunvalvonta (keskiarvo) → kokoomanäyte Pikataarkistus → yksittäisnäyte
2. Tutkittavat ominaisuudet	
3. Prosessin kuvaus	Prosessiolosuhteet ja –muutokset
4. Materiaalin kuvaus	Materiaalimäärä Raekoko → näytekoko Saatavuus ja käsiteltävyys
5. Näytteenotto	Miten ja milloin näytteenotto suoritetaan? Missä ja kuinka näytteenotto tapahtuu? Kuinka monta erillisnäytettä otetaan? Kuinka suuria erillisnäytteitä otetaan? Miten näytteet merkitään ja säilytetään?

## 2. Näytteenottotapa

Näytteenotto voidaan tehdä joko satunnaisesti tai systemaattisesti. Satunnaisessa näytteenotossa yksittäiset osanäytteet otetaan toisistaan riippumatta ja satunnaisesti tutkittavasta materiaalista. Tällöin kaikilla populaation osanäytteillä on yhtä suuri todennäköisyys tulla valituksi kokoomanäytteeseen. Systemaattisen näytteenoton näyte taas koostuu yksittäisistä näytteistä, jotka on otettu kokonaismateriaalista säännöllisesti ajan, määrän tai tilavuuden suhteen. Systemaattisessakin näytteenotossa ensimmäinen näyte otetaan aina satunnaisesti. Näytteenottoväliä valittaessa tulee varoa, ettei näytteenottoväli ole sama kuin materiaalista määritettävien ominaisuuksien luonnollinen vaihteluväli. Muutamista virhelähteistään huolimatta systemaattinen näytteenotto on suositeltavampi kuin satunnainen näytteenotto hallintansa yksinkertaisuuden vuoksi.

## 3. Näytekoko

### *Erillisnäytteet*

Erillisnäytteen koko määräytyy yleensä suurimman partikkelikoon perusteella, sillä näytteen tulee olla riittävän suuri, jotta myös materiaalin suurimmat partikkelit mahtuvat näytteeseen. Myös useat muut tekijät, kuten raekokojakauma, maksiminäytekoko ja näytteenotto-olosuhteet, vaikuttavat näytekokoon. Tärkein näytekoko määräävä tekijä on kuitenkin näytteenottotapa, joten käytännössä näytekoko yleensä määritellään kohdekohtaisesti näytteenoton suunnittelun yhteydessä.

## Osanäytteet

Kun tutkittavien ominaisuuksien vaihtelua ei tunneta, voidaan osanäytteiden lukumäärä arvioida esimerkiksi tutkittavan materiaalmäärän perusteella (taulukko 1). Eri standardeissa ja suosituksissa on lisäksi esitetty materiaalikohtaisia vähimmäisnäytemääriä.

Taulukko 1. Osanäytteiden vähimmäismäärä (NVN 5860 Sampling of Waste).

Tutkittavan materiaalin määrä (m <sup>3</sup> )	Osanäytteiden lukumäärä
0–1	1
1–2	2
2–5	4
5–10	6
10–15	8
15–20	10
20–50	20
50–100	30
100–150	40
150–500	50
500–1 000	60
> 1 000	$60 \cdot \sqrt{\frac{\text{tilavuus}(m^3)}{1000}}$

Jos analyysin kannalta kriittisen ominaisuuden vaihtelu tunnetaan, voidaan osanäytteiden lukumäärä  $n$  määrittää tilastollisesti yhtälön 1 avulla:

$$n = \left( \frac{t_{\alpha/2} \cdot s}{e} \right)^2 \quad (1)$$

missä  $t_{\alpha/2}$  on normaalijakauman t-kerroin vaadittavalle luottamusvälille

$s$  on arvioitu keskihajonta

$e$  on sallittu virhe eli ylemmän luottamusrajan ja keskiarvon erotus ( $x_{\max} - x$ ).

Normaalijakauman t-arvona suositellaan käytettäväksi arvoa 3,0. Tällöin näytteenoton virhe ei ylitä sallitun virheen e arvoa.

Osanäytteen tulee olla riittävän suuri, jotta myös materiaalin suurimmat partikkelit mahtuvat näytteeseen. Useat eri tekijät, kuten raekokojakauma, maksiminäytekokoa ja näytteenotto-olosuhteet, vaikuttavat näytekokoon. Tärkein näytekokoa määräävä tekijä on kuitenkin näytteenottotapa. Taulukossa 2 esitetään muutamia yleisempiä ns. peukalosääntöjä näytekokoon määrittämiseksi.

*Taulukko 2. Muutamia yleisimpiä sääntöjä osa- ja kokoomanäytteen näytekokoon määrittämiseksi.*

Osanäytteen minimikoko, M	$M \text{ (kg)} = 0,1 \cdot D \text{ (mm)}$ , missä D on suurin partikkelikoko, mutta alle 150 mm Osanäytteen koko tulee kuitenkin aina olla vähintään 0,5 kg. Minimikoko on 25 kg, kun maksimiraekoko on yli 150 mm.	
Hihnakuljettimelta otettavan osanäytteen koko, M	$M \text{ (kg)} = 0,06 \cdot D$ tai $M \text{ (kg)} = C \cdot \frac{A}{s}$ missä C on materiaalin tuotantonopeus (kg/s) A on näytteenottimen aukon suuruus (m) s on näytteenottimen liikkumisnopeus (m/s) D on maksimiraekoko (mm)	
Osanäytteen minimitilavuus (NVN 5860) <i>Maksimikokoon perustuvat menetelmät eivät huomioi materiaalien tiheyseroja. Materiaalin tiheyden vaikutus eliminoidaan määrittämällä osanäytteen minimipaino ja minimitilavuus ja valitsemalla näistä suurempi.</i>	Maksimiraekoko (mm) 40 50 75 100 125 > 150	Miniminäytetilavuus (dm <sup>3</sup> ) 1 2 4 7 10 16
Kokoomanäytteen minikoko, V	$V = 6 \cdot \sqrt{d_{\max}}$ ja $M = 1,0 \cdot d_{\max}$ missä V on miniminäytekokoa (dm <sup>3</sup> ) d <sub>max</sub> on maksimiraekoko (mm) M on näytemäärä (kg) Kokoomanäytteen minimikoko on 10 kg.	

#### 4. Näytteenkäsittely ja -jako

Näytteiden käsittelyssä ja säilytyksessä on varmistuttava siitä, että materiaalin ominaisuudet eivät pääse muuttumaan. Yleensä näytteet tulee säilyttää tiiviisti suljettuina viileässä tilassa. Tällöin prosessit, jotka saattavat muuttaa tutkittavan materiaalin ominaisuuksia, hidastuvat tai pysähtyvät kokonaan. Jos materiaali sisältää kaasuja muodostavia komponentteja, astiaa ei tulisi täyttää enempää kuin kolmeneljäsosaan tilavuudesta.

Esikäsittelymenetelminä käytetään esimerkiksi seulomista, jauhatusta sekä murskausta. Sopivia näytteenjakomenetelmiä ovat pyörivän jakajan käyttö, näytteenpuolitus tai keon puolitus. Suositeltavimpana näistä voidaan pitää pyörivän jakajan käyttöä.

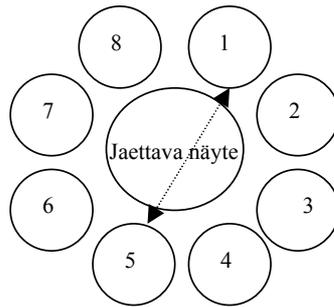
Näytteenkäsittely ja -jako ovat myös osa näytteenottoa, ja ne tulee suorittaa siten, niistä aiheutuu mahdollisimman vähän hajontaa lopputulokseen. Tutkimukset tulee tehdä mahdollisemman homogeeniselle massalle, mikä vaatii usein testausta edeltävää näytteiden esikäsittelyä. Vaihtoehtoisesti, esimerkiksi hyvin heterogeenisten materiaalien osalta, voidaan tutkia erillisesti useita rinnakkaisnäytteitä. Lisäksi ennen analysointia joudutaan yleensä esikäsittämään näytteet mekaanisesti, yhdistelemään erillisiä näytteitä kokoomanäytteeksi ja pienentämään näytekoko laboratorionäytekokoon. Suoritettavat toimenpiteet kuitenkin määräytyvät näytteenoton tavoitteiden ja materiaaliominaisuuksien perusteella, minkä vuoksi yleisiä ohjeita näytteiden käsittelystä ei usein ole saatavilla.

##### *Näytteenjako*

Erillis- ja kokoomanäytteet jaetaan paremmin käsiteltäviksi laboratorionäytteiksi manuaalisesti tai jakolaitteella. Näytteenjako tulisi tehdä automaattisilla laitteilla, mikäli se on mahdollista, eli raekokoon 15 mm asti. Suuremman partikkelikoon materiaaleille voidaan käyttää erikokoisia ns. jakolaatikoita, kuten rännijakolaitetta. Näytteet voidaan lähtönäytemäärästä ja materiaalin maksimiraekoosta riippuen jakaa esimerkiksi

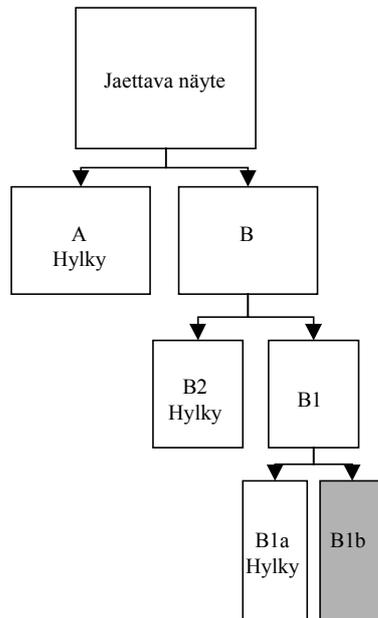
1. automaattisella pyörivällä jakolaitteella
2. rännijakolaitteella
3. neliönti-kartiointimenetelmällä

Automaattista pyörivää jakolaitetta käytettäessä näyte jaetaan edustavasti esimerkiksi kahdeksaan osaan (kuva 1). Kunkin osan paino määritetään ja dokumentoidaan. Tarvittaessa laitteen maksimiosituskokoa suurempia laboratorionäytteitä voidaan vastakkaiset sekoittamalla näyte huolellisesti.



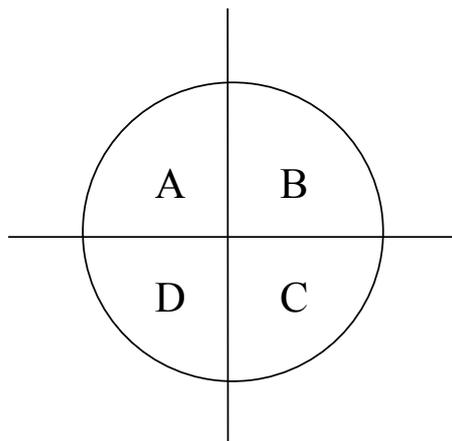
*Kuva 1. Näytteen jako pyörivällä jakolaitteella.*

Rännijakolaitteessa näyte jaetaan yhdellä kertaa kahteen osaan, joista toinen siirretään yleensä syrjään (kuva 2). Kukin osa punnitaan ja paino dokumentoidaan. Näytteenjakoa jatketaan edelleen valittua puolikasta puolittaen, kunnes näytekoko on sopiva pyörivän jakolaitteen käyttöön tai analysoitavaksi.



*Kuva 2. Näytteen jako rännijakolaitteella.*

Materiaaleille, joiden raekoko ylittää 50 mm, ei yleensä voida käyttää näytteenjakolaitteita. Tällöin voidaan käyttää manuaalista kartiointi-neliöintimenetelmää (kuva 3). Neliöinti-kartiointimenetelmässä näyte levitetään puhtaalle alustalle tasaiseksi noin 1 cm:n paksuiseksi kerrokseksi (mielellään ympyrämuotoon, ns. näytekakuksi). Tämän jälkeen näytekakku jaetaan alla olevan kuvan mukaisesti neljään pinta-alaltaan yhtä suureen osaan, jotka punnitaan.



*Kuva 3. Näytteen jako neliöinti-kartiointimenetelmällä.*

Vastakkaiset näytealueet (esimerkiksi alueet A ja C) yhdistetään ja sekoitetaan huolellisesti. Tämän jälkeen jakoa toistetaan edelleen käyttäen aina vastakkaisista alueista yhdistettyä näytettä, kunnes näytemäärä on jatkokäsittelyä varten sopiva. Kunkin jaon jäljelle jäävät alueet ovat yleensä ylimääräisiä ja voidaan sellaisenaan yhdistää säilytyksen ajaksi.

#### *Näytteiden käsittely*

Näytteiden käsittelyyn kuuluvat esimerkiksi seuraavat menettelyt:

1. seulonta
2. murskaus
3. osanäytteiden yhdistäminen punnitsemalla
4. sekoitus.

Seulonnassa näytteestä erotetaan manuaalisesti ruostumattoman terässeulan avulla halutun raekoon omaava fraktio. Suurempi fraktio voidaan esimerkiksi murskata ja yhdistää huolellisesti sekoittamalla pienemmän raekoon fraktioon.

Näytteen murskaus tapahtuu murskaimilla, jotka määräytyvät materiaalityypin ja materiaalin raekoon perusteella. Murskaus haluttuun raekokoon voidaan tapauskohtaisesti suorittaa vaiheittain tai yhdellä kertaa.

Kustakin kokoomanäytteeseen tarkoitettusta osanäytteestä punnitaan tarkasti sama määrä, minkä jälkeen kokoomanäytettä sekoitetaan huolellisesti esimerkiksi käyttämällä automaattista ravistelijaa. Kokoomanäyte punnitaan ja tulos dokumentoidaan.

Näytteiden, joiden raekoko on alle 4 mm ja määrä alle 2 litraa, sekoitukseen käytetään, jos mahdollista, automaattista ravistelijaa. Sekoituksen kestoajan tulee olla riittävä, esimerkiksi 2 tuntia. Suuremman raekoon näytteille sekoitus tulee suorittaa tiiviisti suljetussa astiassa, jota pyöritetään tasaisella alustalla riittävän sekoittumisen varmistamiseksi.

## **5. Näytteenoton virheistä**

Näytteenotossa, -käsittelyssä ja analysoinnissa tehdään kahdenlaisia virheitä: systemaattisia ja satunnaisia. Satunnainen virhe, joka on havaitun ja oikean arvon erotus, on yleinen kaikissa kokeellisissa tapahtumissa. Se on tavallisesti suhteellisen pieni ja yleensä symmetrisesti jakautunut. Satunnaista virhettä voidaan tarkastella tilastollisena muuttujana, jonka arvo on mitattavan parametrin keskihajonta.

Systemaattisen virheen esiintyessä saadut analyysitulokset ovat jatkuvasti liian suuria tai pieniä. Näytteenotossa systemaattisen virhe aiheutuu tavallisesti, kun

- näytteenotto ei ole suoritettu edustavasti tutkittavasta materiaalista, esimerkiksi vain kasan päältä,
- näyte ei ole edustava osa materiaalia, esimerkiksi käytettäessä liian pientä näytteenotinta,
- prosessin vaihteluja ei tunneta ja ne tapahtuvat samanaikaisesti näytteenoton kanssa.

Näytteenkäsittelyssä systemaattinen virhe voi aiheutua viallisesta näytteenjakajasta, laitteiden kalibroinnista sekä näytteiden käsittelystä ja säilytyksestä. Systemaattisen virheen esiintyminen voidaan osoittaa sopivalla referenssimenetelmällä, esimerkiksi näytteenotolla pysäytetyltä hihnakuuljettimelta. Jos systemaattinen virhe todetaan, on näytteenottotekniikkaa muutettava tai, ellei se ole mahdollista, korjattava tuloksia.

# Liite 6: Vertailumateriaalit

## 1. Tausta

ISO Guide 30 määrittelee referenssimateriaalin (RM) seuraavasti:

*”Referenssimateriaali on homogeeninen aine, jonka yhden tai useamman ominaisuuden arvo on riittävän hyvin tiedossa, jotta arvoa voidaan käyttää laitteiden ja mittausmenetelmien kalibrointiin”*

Sertifioituilla referenssimateriaaleilla (CRM) viitataan referenssimateriaalia tukevaan dokumentointiaineistoon, jolloin valmistaja on teknisesti pätevä hyväksytty tuottamaan referenssimateriaaleja ja käyttämään niistä nimitystä CRM. Sertifioitua referenssimateriaalia seuraavan sertifikaatin sisältö on määritelty ISO Guide 31:ssä. Usein referenssimateriaalien yhteydessä esiintyy myös lyhenne SRM (Standard Reference Material), mikä viittaa yhdysvaltalaiseen valmistajaan National Institute of Standardsiin (NIST). (Hakala 1994)

Referenssimateriaalien laadulliseen arviointiin ei vielä tällä hetkellä ole olemassa mitään standardeja tai vastaavia ohjeita. Referenssiaineiden jaottelu eri luokkiin tapahtuu-kin yleensä niiden puhtauden mukaan:

- primääriset referenssiaineet: puhtaus > 99,98 %
- sekundääriset referenssiaineet: puhtaus < 99,98 % ja kalibrointi primäärisellä RM:llä
- seosreferenssiaineet: analyttinen tarkkuus  $\pm 0,1 - \pm 10$  % ja soveltu-  
vuus ainoastaan laadunvalvontaan. (Hakala 1994)

## 2. Käyttö

Referenssimateriaaleja käytetään yleisesti menetelmäkehitykseen ja menetelmien suorituskyvyn arviointiin. Lisäksi vertailunäytteet kuuluvat olennaisesti laboratoriotoin-  
nan laaduntarkkailuun ja -varmistukseen. Tavallisimpia käyttökohteita ovat mm. (Ha-  
kala 1994)

- testimenetelmien tarkkuuden ja oikeellisuuden varmistus ja arviointi
- referenssimenetelmien kehittäminen
- kenttämenetelmien arviointi
- menetelmien erikoiskäytön arviointi

- sekundääristen referenssimateriaalien kehittäminen
- jäljitettävyysskäytännön luominen
- suora kenttäkäyttö
- menetelmien ja laitteiden kalibrointi
- laboratorion sisäinen laadunvarmistus
- laboratorioden väliset vertailut.

Referenssimateriaalit ovat laboratorion rutiininomaisen laadunvarmistuksen perusta, ja siksi niiden käyttöön ja säilytykseen tulee kiinnittää erityistä huomiota. Referenssimateriaalien käytön yhteydessä tulisi ottaa huomioon ainakin seuraavat seikat (Hakala 1994):

- Referenssiaineet tulee luetteloida.
- Alkuperäisten sertifikaattien tulee olla saatavilla.
- Referenssiaineille tulee nimetä vastuuhenkilö.
- Henkilökuntaa tulee opastaa referenssimateriaalien käytössä.

### 3. Saatavuus

Soveltuvien referenssimateriaalien tarve ja kysyntä lisääntyy jatkuvasti. Kysynnän kasvu johtuu osittain kasvavasta menetelmien ja laitteiden kalibrointitarpeesta mutta osittain myös akkreditoinnin ja sertifiointin tuomista velvoitteista. Referenssimateriaalien käytön yleistymistä rajoittavat kuitenkin soveltuvien materiaalien puute ja materiaalien erittäin korkea hinta. Sertifioitujen referenssimateriaalien valmistaminen on erittäin kallista ja hidasta. Lisäksi kehitysohjelmaan liittyy suuria rahallisia riskejä. Soveltuvien ja matriisispesifisten referenssimateriaalien valmistamiseen tulisikin löytää muita tapoja. Yhtenä vaihtoehtona on esitetty rutiiniluonteisten vertailumittausten yhteydessä tapahtuvaa standardimateriaalien valmistamista. (Jenks *et al.* 1998)

Tällä hetkellä kaupallisia referenssimateriaaleja on saatavilla lukuisilta eri toimittajilta. Tunnetuimpia toimittajia ovat Community Bureau of Reference (BCR), the National Institute of Standards and Technology (NIST), Laboratory of the Government Chemist (LGC) ja Analytical Quality Control Services (AQCS). (Häyrynen 1992).

Referenssimateriaaleille on myös kehitetty ISO:n komitean the Reference Material Committee (REMCO) toimesta tietopankki nimeltä COMAR. Ranskassa sijaitseva

COMAR sisältää tiedot yli 3 500 sertifioidusta referenssimateriaalista ja 50 referenssimateriaalitoimittajasta. (Hakala 1994, Häyrynen 1992)

Ympäristöanalytiikan alueella on tällä hetkellä saatavilla noin 50 myrkyllisten raskasmetallien (Al, As, Cd, Cr, Hg, Ni) ja noin 80 lyijyn tunnettuihin pitoisuuksiin perustuvaa referenssimateriaalia. Jatkuvasti lisääntyvien ympäristöriskinarviointien aiheuttaman tarpeen vuoksi myös eri orgaanisten yhdisteiden tunnettuihin pitoisuuksiin perustuvien referenssimateriaalien tarjonta on lisääntymässä. (Iyengar & Wolf 1998)

Sertifioitujen vertailumateriaalien käytön ongelmana on usein näytemäärien pienuus, oikeanlaisten näytteiden saatavuus ja materiaalien korkea hinta. Tällöin voidaan käyttää laboratoriossa itse valmistettuja standardimateriaaleja. Standardimateriaalien homogeenisuus tulee kuitenkin varmentaa rinnakkaisnäytteitä sisältävillä testisarjoilla. Myös standardimateriaalin valmistus ja jäljitettävyys tulee huolellisesti dokumentoida ja varmentaa. Standardimateriaalien epävarmuutta voidaan arvioida 95 %:n luottamusvälillä. (Häyrynen *et al.* 1992)

#### 4. Valinta

Vertailunäytteen valinnassa tulee ottaa huomioon (Häyrynen *et al.* 1992) seuraavaa:

- Ominaisuuden **tason** tulee vastata mitattavan estimaatin tasoa.
- Vertailunäytteen **matriisin** tulee olla mahdollisimman samanlainen kuin mitattavan näytteen matriisi.
- Vertailunäytteen **määrän** tulee olla riittävä.
- Vertailunäytteen **stabiilisuus** tulee varmistaa tai ominaisuuksien muutokset tulee tuntea.
- Estimaatin arvon **epävarmuuden** tulee olla hyväksyttävällä tasolla.

#### 5. Sertifiointi

Referenssimateriaalien sertifiointi voidaan periaatteessa suorittaa usealla teknisesti hyväksytyllä tavalla. Sertifiointin perustana voidaan käyttää eri laboratorioissa ja eri menetelmillä saatuja mittaustuloksia. Tärkeimmät sertifiointiin liittyvät näkökohdat liittyvät kuitenkin tulosten tarkkuuteen ja epävarmuuksiin sekä materiaalin homogeenisuuteen. (ISO Guide 35:1989)

Teknisten mahdollisuuksien puitteissa sertifiointin tulee aina perustua tulosten tarkkuuteen, jolloin referenssimateriaalin tuloksen tai arvon voidaan olettaa olevan paras

estimaatti 'oikeasta' arvosta. Epävarmuus taas kuvastaa käyttäjälle sitä, kuinka tarkasti tämä 'oikea' arvo on tiedossa. (ISO Guide 35:1989)

Vertailunäytteiden sertifiointiin liittyvä karakterisointi suoritetaan tällä hetkellä pääasiallisesti joko tilastollisiin tai mittauksiin perustuvilla menetelmillä. Sertifiointimenetelmät voidaan jaotella seuraavasti (Häyrynen *et al.* 1992):

- **Definiitiivinen menetelmä:** sertifiointin suorittaa korkeatasoinen laboratorio, joka käyttää parhaita mahdollisia menetelmiä tavoitteenaan korkea tarkkuus ja erittäin pieni systemaattinen virhe.
- **Riippumattomat menetelmät:** sertifiointin suorittava laboratorio käyttää kahta tai useampaa toisistaan riippumatonta menetelmää ja saatujen tuloksien epävarmuus on hyväksyttävä.
- **Vertailumittausmenetelmä:** mittaukset suoritetaan useassa eri laboratoriossa (5–20 kappaletta) ja tulosten analysointiin käytetään tilastollisia menetelmiä.

ISO Guide 31:n mukaan referenssimateriaalin sertifiikaatin tulisi sisältää seuraavat tiedot:

- Sertifioivan laboratorion nimi ja osoite
- Dokumentin nimi
- Sertifiikaatin status
- Materiaalin nimi
- Näyte- ja eränumero
- Sertifiointipäivämäärä
- Materiaalin muut muodot, toimitusmäärät ja niiden saatavuus
- Referenssimateriaalin lähde
- Referenssimateriaalin toimittaja
- Referenssimateriaalin valmistaja
- Referenssimateriaalin kuvaus
- Lausunto käyttökohteista

- Stabiilisuus sekä kuljetus- ja varastointiohjeet
- Erikoisohjeet käytöstä
- Valmistusmenetelmä
- Lausunto homogeenisuudesta
- Sertifioitujen ominaisuuksien arvot ja epävarmuudet
- Toissijaisten, sertifioiduttomien ominaisuuksien arvot
- Erikoisominaisuuksien arvot
- Lausunto tilastollisen epävarmuuden merkittävyydestä
- Sertifioinnissa käytetyt mittaussuomenetelmät
- Mittauslaboratorioiden ja mittausten suorittajien tiedot
- Oikeudelliset ilmoitukset
- Referenssit
- Allekirjoitukset.

Referenssimateriaalin homogeenisuuden osoittaminen edellyttää materiaalin testausta valmistusprosessin alku- ja loppupäässä eli sekä ennen jakoa toimituskokoon että sen jälkeen. Tilastollisen jakauman varmistamiseksi eri valmistusvaiheissa, kuten jauhamisessa ja seulonnassa, käytettävät hyväksyttävät maksimipartikkelikoot tulee määrittellä jo ennen valmistuksen aloittamista. Maksimipartikkelikoon valintaan vaikuttavat esimerkiksi alkuperäinen partikkelikojakauma, morfologia, partikkelitiheys, pitoisuudet eri partikkelifraktioissa sekä myös analytiikkaan liittyvät parametrit, kuten näytekoko. Pakattu referenssimateriaali lajittuu toimitusastiassa voimakkaasti, minkä vuoksi referenssimateriaali tulee ennen osanäytteen ottamista homogenisoida uudelleen sekoittamalla. (Sahuquillo 1998)

Kirjallisuusseivitys referenssimateriaalien valmistuksesta.

Referenssimateriaali	Komponentit	Valmistus	Testaus	Viite
Jätteenpolttolaitoksen tuhka	Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Zn, Sb, Se, Tl, Cr	materiaalimäärä: 550 kg seulonta < 40 µm homogenisointi sekoittamalla (2 vko) pakkaus erillisnäytteiksi	homogeenisuus satunnaisesti valituilla erillisnäytteillä: pitoisuus eri näytemäärillä partikkelikoko matriisikoostumus pitkäaikainen stabiilisuus analysointi eri menetelmillä ja eri laboratorioissa tilastollinen analysointi (95 % luottamusväli)	Griepink & Muntau 1987
Liete	Happoliukoiset metallit	materiaalimäärä: 100 kg vakuuimkuivaus sterilointi säteilyttämällä homogenisointi murskaamalla, sekoittamalla ja seulomalla	esikäsitely ja analysointi eri menetelmillä ja eri laboratorioissa	Nagourney <i>et al.</i> 1997
Lentotuhka	Pää- ja hivenkomponentit	seulonta > 45 µm > 45 µm; fraktion hienonnus sekoitus pakkaus hermeettisesti	matriisikoostumus homogeenisuus (XRF) hehkutusjäähnnös seulontajäähnnös (standardi: 325) analysointi eri menetelmillä ja eri laboratorioissa	Kanare 1986
Jätevesiliete	As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Zn	materiaalimäärä: 100 kg ilmakuivaus sterilointi (350 °C, 5 h) hienonnus seulonta < 1,5 mm homogenisointi sekoittamalla jako	homogeenisuus satunnaisesti valituilla erillisnäytteillä: tilastolliset menetelmät stabiilisuus analysointi yhdessä laboratorioissa sertifiointi vertailumittauksin	Maaskant <i>et al.</i> 1998
Maa	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb	partikkelikoko < 2 mm jauhaminen < 65 µm	partikkelijakauma stabiilisuus analysointi	Sahaquillo 1998

*Kirjallisuusseelvitys referenssimateriaalien valmistuksesta jatkuu*

Referenssimateriaali	Komponentit	Valmistus	Testaus	Viite
Sedimentti, lentotuhka ja maa	Pää- ja hivenkomponentit	ilmakuivaus jauhaminen seulonta < 200 mesh sekoitus (sterilisointi)	homogeenisuus (XRF ja AAS): tilastolliset menetelmät (F- ja t-testi) analysointi eri menetelmillä ja eri laboratorioissa: tilastollinen käsittely (Grubbs, keskiarvo, epävarmuus 2*SD)	Hengbin, <i>et al.</i> 1989
Sedimentti, liete, maa, lentotuhka	Hivenkomponentit	tuumikuivaus murskaus vasaramyllyllä seulonta < 1 mm jauhatus < 75 µm homogenisointi (kierresekoitin) jako	kosteus partikkelikoko	Kramer <i>et al.</i> 1993
Hiili	C, H, N, tuhka	jako < 25 kg hienonnuks 62–212 µm pakkaus ampulleihin	homogeenisuus ampullien välillä ja ampullissa (C ja tuhkapitoisuus stabiilisuus analysointi (2*SD, laboratorioiden tulosten keskiarvo)	Griepink <i>et al.</i> 1988
Basaltti ja lentotuhka	Pää- ja hivenkomponentit	1. murskaus vasaralla < 50 mm 2. murskaus < 20 mm jauhaminen seulonta < 147 µm sekoitus pakkaus	1. mineralogia (XRF) 2. homogeenisuus 3. analysointi eri menetelmillä	Terashima <i>et al.</i> 1998

## Kirjallisuus

1. Commission of European Communities (CEC). 1988. The BCR-programme 1983–1987, Projects and results. 256 s.
2. Griepink, B. & Muntau, H. 1987. The certification of the contents of cadmium, cobalt, copper, iron, mercury, nickel, lead, zinc, antimony, selenium, thallium, and chromium in a city waste incineration ash. *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 326(5), s. 414–418.
3. Griepink, B., Scholz, A. & Wilkinson, H. 1988. The production and certification of coal reference materials. *Erdöl und Kohle* 41(10), s. 419–422.
4. ISO Guide 30:1981 (E). Terms and definitions used in connection with reference materials.
5. ISO Guide 31:1981 (E). Contents of certificates of reference materials.
6. ISO Guide 33: 1989. Uses of certified reference materials.
7. ISO Guide 35:1989 (E). Certification of reference materials – General and statistical principles.
8. ISO/IEC Guide 25:1990 (E). General requirements for the competence of calibration and testing laboratories.
9. Iyengar, V. & Wolf, W. 1998. Global activities in the world of reference materials including the needs of developing countries. *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 360, s. 282–286.
10. Hakala, R. 1994. Referenssimateriaalit. INSKO IX/94.
11. Hengbin, H., Yanwen, H. & Zheming, N. 1989. Preparation and certification of environmental standard reference materials. *Certif. Ref. Mater. Proc., ISCRM '89.* S. 90–97.
12. Häyrynen, J., Kallio, H. & Kosonen, A.-M. 1992. Reference materials in quality assurance of testing laboratories, Nordtest 1992, NT Technical Report 177.
13. Jenks, P., Boekholt, A., Maaskant, J. & Rucinski, R. 1998. Are certified reference materials a victim of quality systems? The need for working matrix-certified reference materials. *Anal. Chem.* 360, s. 366–369.
14. Jorham, L. 1998. Non-use and misinterpretation of CRMs. Can the situation be improved. *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 360, s. 370–373.
15. Kanare, H. 1986. Preparation and characterisation of three new NBS fly ash standard reference materials. *Mat.Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 65.*
16. Kramer, G., Muntau, H., Maier, E. & Pauwels, J. 1998. The production of powered candidate biological and environmental reference materials in the laboratories of the Joint Research Centre. *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 360, s. 299–303.
17. Kramer, G., Pauwels, J. & Belliardo, J. 1993. Preparation of biological and environmental reference materials at CBNM. *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 345, s. 133–136.

18. Maaskant, J., Boekholt, A., Jenks, P. & Rucinski, R. 1998. An international interlaboratory study for the production of a sewage sludge certified reference material for routine use in inorganic quality control. *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 360, s. 406–409.
19. Nagourney, S. J., Tummillo, N. J. Jr., Birri, J., Peist, K. & Kane, J. S. 1997. Development of reference materials for the analysis of acid-extractable metals in sludge. *Talanta* 44(2), s. 189–196.
20. Rasberry, S. 1998. Reference materials in the world of tomorrow. *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 360, s. 277–281.
21. Sahuquillo, A., Bosch, H., Rauret, G. & Muntau, H. 1998. Certified reference materials for extractable trace metals in soil; effect of the particle size. *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 360, s. 304–307.
22. Terashima, S., Taniguchi, M., Mikoshiba, X. & Imai, N. 1998. Preparation of two new GSJ geochemical reference materials: Basalt JB-1b and Coal fly ash JCFA-1. *Geostandards Newsletter* 22, s. 113–117.



# Liite 7: Vertailumateriaalin valmistus ja testaus

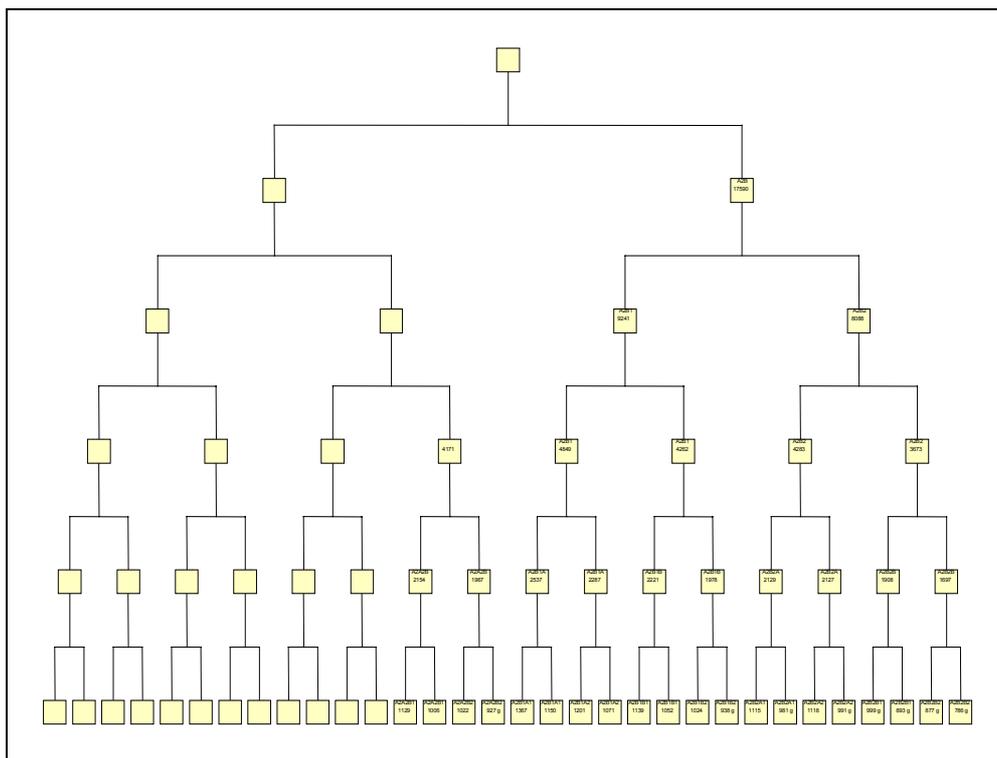
## 1. Valmistus

Puun ja turpeen leijukerrosprosessissa syntyvästä tuhkasta valmistettiin vertailu- eli laborioreferenssimateriaali. Taulukossa 1 esitetään laborioreferenssimateriaalin valmistuksen pääperiaatteet.

*Taulukko 1. Laborioreferenssimateriaalin valmistusvaiheet.*

Vaihe	Tehtävä	Testaus
1. Näytemateriaalin soveltuvuus vertailumateriaaliksi	1. Aistinvarainen arviointi 2. Homogeenisuus: raekokomääritykset 3. Pitoisuustasot: yksivaiheinen CEN-testi	Esikokeet
2. Vertailunäytteen pakkaaminen	1. Pakkaukseen valinta: 500 ml 2. Pakkauksen valinta: kierrekorkillinen HDPE-purkki 3. Näyte-etikettien suunnittelu ja valmistus	
3. Vertailumateriaalin valmistus	1. Tuhkamäärä: 100 kg 2. Näytteen jako: 2 x n. 40 kg 3. Seulonta 4. Karkea jako osanäytteisiin (1 kg) 5. Homogenisointi (24 h) kahden litran pulloissa 6. Neljän osanäytteen yhdistäminen 7. Näytteiden jako pyörivällä näytteenjakolaitteella (yhteensä 64 näytettä) 8. Vertailumateriaalinäytteiden pakkaus ja pullojen merkintä	
4. Vertailumateriaalin homogeenisuus	Näytteiden homogeenisuuden testaus: 1. Osanäytteiden sisäinen homogeenisuus (5 rinnakkaista samasta pullosta): 2. Osanäytteiden välinen homogeenisuus (10 % pulloista)	Raekokojakautuma Liukoisuuskokeet
5. Stabiilisuuden testaus	Säilytyslämpötila: 20 °C: 1 kk, 3 kk, 6 kk ja 12 kk Säilytyslämpötila: 40 °C Pullon täyttöaste 50 %: 6 kk ja 12 kk	Liukoisuuskokeet
6. Vertailumittaukset	1. Tutkimukset ulkopuolisella taholla	Liukoisuuskokeet
7. Tulosten tilastollinen arviointi		

Esitestien perusteella soveltuvaksi havaittu vertailunäytemateriaali (noin 100 kg) jaettiin ensin näytteenjakajalla kahdeksi osanäytteeksi (kuva 1). Tämän jälkeen tuhkaerä erotettiin seulomalla yli 1 mm:n fraktio, jota oli yhteensä alle 100 g. Seulottu tuhka jaettiin edelleen näytteenjakajalla noin kilon osanäytteiksi. Homogenisointi suoritettiin sekoittamalla neljää satunnaisesti valittua yhden kilon osanäytettä 24 tuntia kahden litran pulloissa. Lopuksi homogenisoitu neljän kilon näyte-erä jaettiin pyörivällä näytteenjakajalla kahdeksaksi osanäytteeksi. Yhteensä valmistettiin 64 vertailumateriaalinäytettä, jotka pakattiin HDPE-purkkeihin ja varustettiin näyte-etiketeillä.



Kuva 1. Näytteenjakokaavio.

## 2. Karakterisointi

### 2.1. Käytetyt tutkimus- ja analyysimenetelmät

Käytetyt tutkimus- ja analyysimenetelmät olivat seuraavanlaisia:

Kokonaispitoisuudet	Al, K, Ca, Cr, Na, Pb, As, Cd, Mo, Ni V: Esikäsitteily: happokäsittely ( $\text{HNO}_3+\text{HF}+\text{H}_2\text{O}_2$ ) mikroalto-uunissa. Määrittäminen: ICP-AES, GFAAS, FAAS S: LECO CS-riikkihiilianaalysaattori
Raekokomääritykset	Sympatec Helos (H9093): mittausalue 4,5–875 $\mu\text{m}$ .
Yksi- ja kaksivaiheinen ravistelutesti (ENVIR 005, prEN 12457-2, prEN 12457-3)	Yksivaiheisessa ravistelutestissä materiaalia ravistellaan tislattun veden kanssa 24 tuntia L/S-suhteessa 10, minkä jälkeen kiinteä jäännös erotetaan suodattamalla (0,45 $\mu\text{m}$ ) ja suodoksen ominaisuudet (pH, johtokyky, redox-potentiaali, haitta-aineet) määritetään. Kaksivaiheisessa ravistelutestissä materiaalia ravistellaan ensin tislattun veden kanssa kuusi tuntia L/S-suhteessa 2, minkä jälkeen kiinteä jäännös erotetaan suodattamalla (0,45 $\mu\text{m}$ ). Kostea materiaalia ravistellaan edelleen tislattun veden kanssa vielä 18 tuntia L/S-suhteessa 8 ja seos suodatetaan (0,45 $\mu\text{m}$ ). Molemmista suodoksista määritetään pH, johtokyky, redox-potentiaali ja haitta-aineet.
pH-staattinen testi	pH-olosuhteiden vaikutusta eri aineiden liukoisuuteen tuhkanäytteistä tutkitaan pH-staattisella testillä. Testeissä näytettä sekoitetaan 48 tuntia tislattussa vedessä L/S-suhteessa 10 ja seoksen pH-arvo säädetään vuorokauden ajan jatkuvalla happo- tai emäslisäyksellä haluttuun pH-arvoon, yleensä pH-alueella 4–12 käyttäen automaattista titrauslaitteistoa.

## 2.2. Vertailumateriaalin kemiallinen koostumus

Vertailumateriaalituhkasta (kuiva-ainepitoisuus 107 °C:ssa 99,9 %) tutkittujen aineiden pitoisuudet on koottu taulukkoon 2.

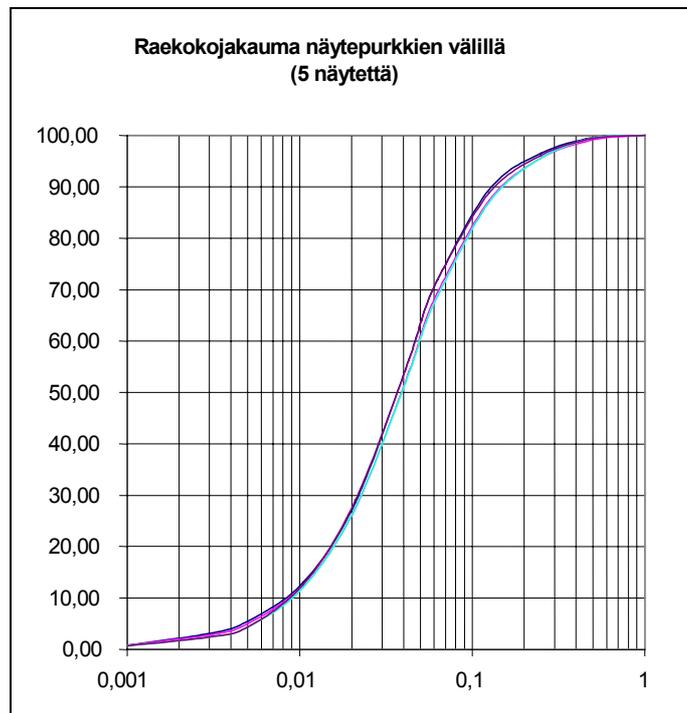
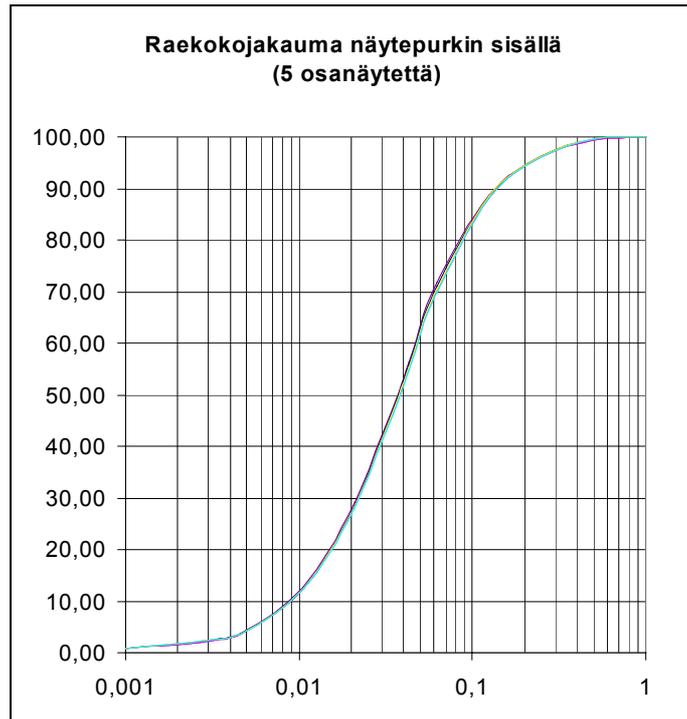
*Taulukko 2. Vertailumateriaaliksi valitusta, turpeen ja puun poltossa syntyvästä tuhkasta tutkittujen aineiden pitoisuudet.*

Alkuaine	Keskiarvo (n=3) (mg/kg)	SD (mg/kg)	CV (%)
Alumiini (Al)	83 757	1158	1
Arseeni (As)	96	1,2	1
Kadmium (Cd)	3,1	0,1	3
Kromi (Cr)	82	0,6	1
Molybdeeni (Mo)	40	0,6	1
Nikkeli (Ni)	44	0	0
Lyijy (Pb)	93	5,1	6
Vanadiini (V)	190	0	0
Natrium (Na)	10 818	451	4
Kalsium (Ca)	103 578	577	1
Kalium (K)	15 219	251	2

## 2.3. Homogeenisuuden testaus

Vertailumateriaalin homogeenisuuden arvioimiseksi valittiin valmistetuista 64 näytepurkista satunnaisesti viisi näytepurkkia homogeenisuustesteihin. Neljästä näytepurkista otettiin analysoitavaksi osanäyte näytepurkkien välisen homogeenisuuden arviointia varten. Lisäksi materiaalin yksittäisen näytepurkin homogeenisuuden varmistamiseksi jaettiin viides näytepurkki vielä viideksi erilliseksi analyysinäytteeksi. Näin saaduille yhdeksälle näytteelle suoritettiin raekokomääritys ja yksivaiheinen ravistelutesti.

Raekokomäärityksissä saatujen neljän satunnaisesti valitun näytepurkin osanäytteiden ja yksittäisestä näytepurkista jaettujen viiden osanäytteen raekokojakaumat olivat yhtenevät (kuva 2), minkä perusteella vertailumateriaalin voidaan arvioida olevan homogeenista.

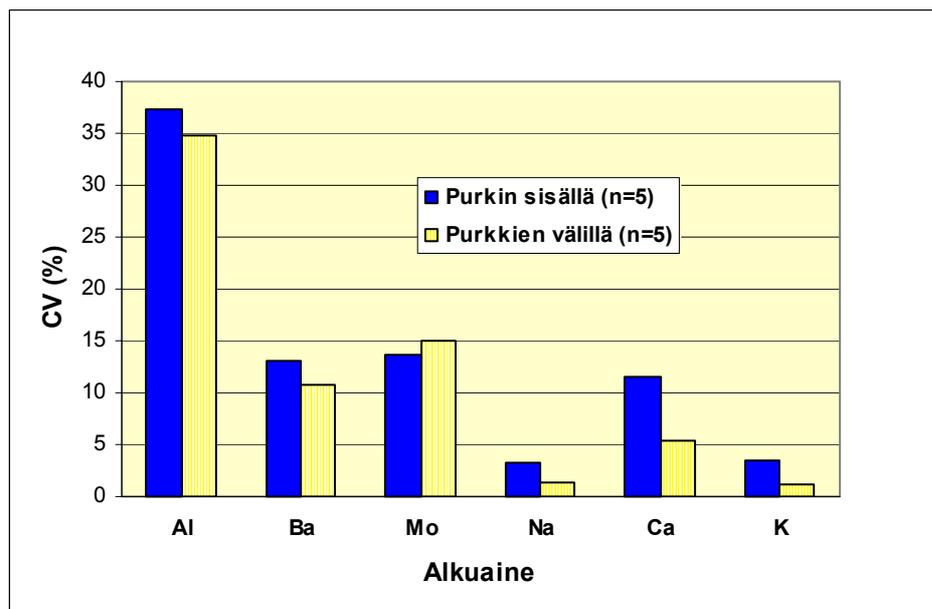


*Kuva 2. Raekokojakauma eri vertailumateriaalinäytteissä.*

Liukoisuustestien tulokset on koottu taulukkoon 3. Tulosten perusteella erot liukoisuuk-  
sissa olivat yleensä ottaen suurempia yhden purkin sisällä kuin eri purkkien välillä (ku-  
va 2). Tutkituista alkuaineista ainoastaan molybdeenin liukoisuustulosten hajonta oli  
suurempi eri purkkien välillä kuin purkin sisällä. Kaliumin ja natriumin osalta liukoi-  
suustulosten hajonta oli suhteellisen pieni. Sen sijaan alumiinin kohdalla erot olivat  
merkittäviä.

Taulukko 3. Homogeenisuustestaukseen liittyvät liukoisuustestitulokset. Käytetyt lyhen-  
teet: k.a. = keskiarvo, SD = keskihajonta, CV = suhteellinen keskihajonta.

	Yksivaiheinen CEN L/S 10			Yksivaiheinen CEN L/S 10		
	(N=5)			(N= 5)		
	Näytepurkin <b>sisäinen</b> vaihtelu			Näytepurkkien <b>välinen</b> vaihtelu		
	k.a.	SD	CV	k.a.	SD	CV
	mg/kg	mg/kg	(%)	mg/kg	mg/kg	(%)
pH	<b>12,4</b>	0,02	0,1	<b>12,3</b>	0,02	0,1
Johtokyky, mS/m	<b>621</b>	40,1	6	<b>596</b>	16,2	3
Redox, mV	<b>142</b>	21,8	15	<b>158</b>	9,4	6
Al	<b>15,2</b>	5,7	37	<b>19,6</b>	6,9	35
Ba	<b>67,2</b>	8,8	13	<b>70,4</b>	7,6	11
Mo	<b>5,0</b>	0,7	14	<b>4,5</b>	0,7	15
Na	<b>466</b>	15,2	3	<b>459</b>	5,8	1
Ca	<b>5 200</b>	604	12	<b>5 080</b>	268	5
K	<b>724</b>	26,1	4	<b>711</b>	8,6	1



Kuva 3. Vertailumateriaalin homogeenisuus yhden purkin sisällä ja eri purkkien välillä.

## 2.4. Stabiilisuus

Vertailumateriaalin stabiilisuutta tutkittiin eri olosuhteissa säilytetystä vertailumateriaalinäytteistä yksivaiheisella liukoisuustestillä. Vertailukohtana ( $t = 1$  kk) stabiilisuustesteissä käytettiin homogeenisuustestauksen yhteydessä tehtyjen liukoisuustestien tuloksia (taulukko 3). Käytetyt säilytysolosuhteet on esitetty alla:

Säilytysaika	Säilytysolosuhteet
3 kk ja 6 kk	Normaali huoneenlämpötila (20 °C)
3 kk ja 6 kk	Korkea lämpötila (40 °C)
6 kk	Puoliksi täytetty astia (head space 50 %)

Stabiilisuutta tietyinä ajankohtana  $t$  arvioitiin seuraavasti:

$$\text{Epävarmuus: } R_t = m/m_{t=1 \text{ kk}}, \quad (1)$$

missä  $m$  on keskiarvo ( $n=5$ )

$sd$  on keskihajonta

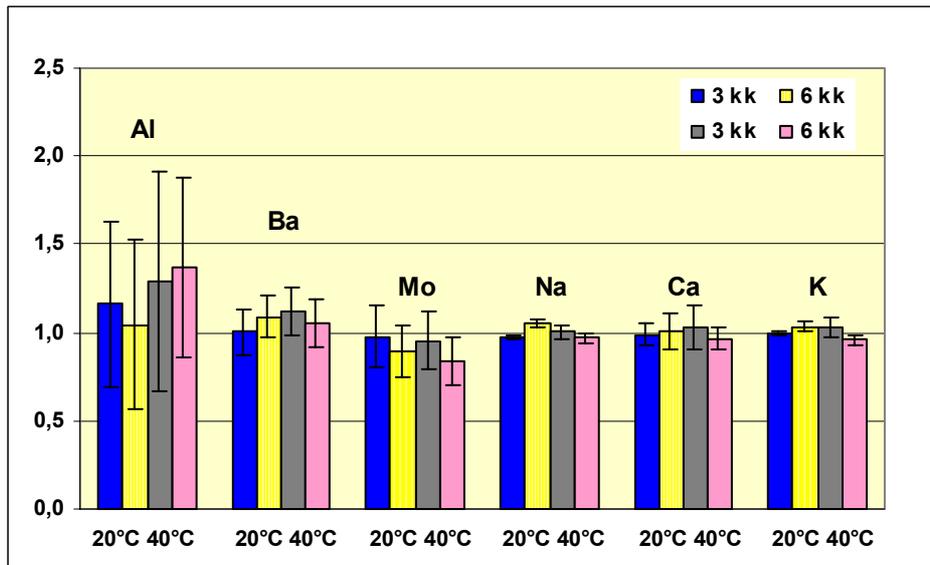
$R_t$  on keskiarvo tietyinä ajankohtana suoritetuista rinnakkaismäärittelyistä (3 ja 6 kk)

$m_t$  on yhden kuukauden kohdalla suoritettujen määritysten keskiarvo ( $n=5$ ).

$$\text{Edelleen hajonta: } U_t = (CV_t^2 + CV_{t=1 \text{ kk}}^2)^{0,5} \times R_t / 100, \quad (2)$$

missä  $CV_t = 100 \times sd/m$ .

Stabiilisuustestien tulokset on esitetty kuvassa 4. Natriumin, kaliumin ja kalsiumin osalta vertailumateriaalissa ei saatujen tulosten perusteella tapahtunut juurikaan muutoksia ensimmäisten kuuden kuukauden aikana. Sen sijaan molybdeenin liukoisuus laski säilytyksen aikana kummassakin tutkitussa lämpötilassa. Korotettu säilytyslämpötila näytti vaikuttavan ainoastaan alumiinin liukoisuuteen. Toisaalta alumiinitulosten hajonta oli kokonaisuudessaan muihin tutkittuihin aineisiin verrattuna melko suurta.



*Kuva 4. Vertailumateriaalin stabiilisuus kuuden kuukauden aikana.*

### 3. Liukoisuuden arviointi

Karakterisoidun vertailumateriaalin liukoisuusominaisuuksien arvioimiseksi vertailumateriaalille suoritettiin liukoisuustestejä neljässä eri laboratorioissa.

#### 3.1. Testiolosuhteet

Vertailumittauksessa käytettiin liukoisuustestimenetelminä yksi- ja kaksivaiheista ravistelutestiä (prEN1245-2 ja prEN12457-3). Testien periaatteet on esitetty edellä (kohdassa 2.1.). Eroja eri laboratorioiden käyttämissä testiolosuhteissa oli lähinnä testastian koon tai suodattimen valinnan kohdalla. Testiolosuhteet eri laboratorioissa on koottu taulukkoon 4.

*Taulukko 4. Testiolosuhteet eri laboratorioissa.*

Laboratorio	Testiastia L/S 10	Testiastia L/S2	Testiastia L/S 8	Suodatin	Suodattimen halkaisija
Lab 1	1 000 ml	500 ml	1 000 ml	Nylon GelmanSciences	90 mm
Lab 2	2 000 ml	2 000 ml	2 000 ml	Millipore, HAWP 04700, selluloosaesterien seos	47 mm
Lab 3	1 000 ml	250 ml	1 000 ml	HA	45 mm
Lab 4	1 000 ml	250 ml	1 000 ml	Selluloosa-asettaati	47 mm

#### 3.2. Tulokset

Sekä yksi- että kaksivaiheisella liukoisuustestillä vertailumateriaalille määritetyt liukoisuustulokset esitetään taulukoissa 5 ja 6. Tulosten perusteella voidaan vertailumateriaalin liukoisuusominaisuuksista arvioida seuraavaa:

##### Yksivaiheinen testi

- Natriumin, kalsiumin ja kaliumin sekä pH-arvojen liukoisuustulokset olivat toistettavia. Tulosten hajonta oli alle 10 %.
- Alumiinin liukoisuustuloksien hajonta oli suuri sekä laboratorion sisällä että eri laboratorioiden välillä.
- Harha-arvoja oli lähinnä raudan, bariumin ja molybdeenin tuloksissa.

##### Kaksivaiheinen testi

- Natriumin, kalsiumin ja kaliumin sekä pH-arvojen liukoisuustulokset olivat toistettavia. Tulosten hajonta oli alle 10 %.
- Raudan ja bariumin liukoisuustuloksissa oli suurta hajontaa laboratorioiden sisällä.
- Bariumin ja molybdeenin tuloksissa esiintyi vähemmän eroja L/S-suhteessa 10 kuin L/S-suhteessa 2.
- Ensimmäisessä vaiheessa liukeni suurin osa molybdeenistä, kaliumista ja natriumista, kun taas alumiinin ja bariumin liukeneminen tapahtui lähinnä testin toisessa vaiheessa.

Taulukko 5. Vertailumateriaalista liukenevien aineiden määrät yksivaiheisessa ravistelutestissä (prEN12457-2).

	Yksivaiheinen ravistelutesti				
	L/S 10				
	k.a. (mg/kg)	s <sub>r</sub> (mg/kg)	s <sub>R</sub> (mg/kg)	S <sub>r</sub> % (%)	S <sub>R</sub> % (%)
pH	12,46	0,02	0,04	0,2 %	0,3 %
Johtokyky, mS/m	595,9	25,1	37,1	4,2 %	6,2 %
Alumiini	24,15	6,69	10,58	28 %	44 %
Barium	74,16	6,00	11,98	8,1 %	16,2 %
Rauta	<1				
Kromi	0,100	0,002	0,002	1,9 %	2 %
Molybdeeni	4,02	0,61	1,04	15 %	26 %
Natrium	464,4	12,5	19,3	2,7 %	4,2 %
Kalsium	4929,2	272,7	289,5	5,5 %	5,9 %
Kalium	699,9	20,7	35,7	3,0 %	5,1 %

Taulukko 6. Vertailumateriaalista liukenevien aineiden määrät kaksivaiheisessa ravistelutestissä (prEN12457-3).

	Kaksivaiheinen ravistelutesti									
	L/S 2					L/S 10				
	k.a. (mg/kg)	s <sub>r</sub> (mg/kg)	s <sub>R</sub> (mg/kg)	S <sub>r</sub> % (%)	S <sub>R</sub> % (%)	k.a. (mg/kg)	s <sub>r</sub> (mg/kg)	s <sub>R</sub> (mg/kg)	S <sub>r</sub> % (%)	S <sub>R</sub> % (%)
pH	12,55	0,04	0,09	0,3 %	0,7 %	12,30	0,03	0,10	0,2 %	0,8 %
Johtokyky, mS/m	1056,4	25,2	42,2	2,4 %	4,0 %	494,0	14,5	28,6	2,9 %	5,8 %
Alumiini	<1					38,3	4,2	7,1	11 %	18 %
Barium	3,33	1,35	1,72	40 %	52 %	77,17	2,09	4,23	2,7 %	5,5 %
Rauta	<2					<5				
Kromi	0,091	0,025	0,035	28 %	38 %	<0,2				
Molybdeeni	7,89	1,01	1,13	13 %	14 %	7,71	0,70	0,84	9 %	11 %
Natrium	437,0	9,0	16,2	2,1 %	3,7 %	468,8	10,9	12,9	2,3 %	2,8 %
Kalsium	1608,8	75,4	76,5	4,7 %	4,8 %	4919,0	127,2	215,9	2,6 %	4,4 %
Kalium	651,7	10,6	25,9	1,6 %	4,0 %	706,9	13,6	21,0	1,9 %	3,0 %

**LIITETAULUKKO 1**

**POLTTOAINHEET: Koe- ja seurantajaksojen kokonaispitoisuudet**

	LIETTEELLISET										LIETTEITTÖMÄT				SEURAN TAJAKS O (Liet- teellinen)
	50% TURVE + 50% PUU + bioliete		75% TURVE + 25% PUU + bioliete		100% TURVE + bioliete		50% TURVE + 50% PUU		75% TURVE + 25% PUU		100% TURVE				
	Matala	Korkea	Matala	Korkea	Matala	Korkea	Matala	Korkea	Matala	Korkea	Matala	Korkea			
mg/kg kuiva- ainetta															
Al	3 200	4 600	2 100	4 900	2 300	6 400	2 800	3 400	2 300	2 600	5 800	4 800			
Na	420	720	500	710	450	980	920	790	380	660	1 100	610			
K	540	1 400	600	1 300	470	1 000	650-930	1 400	520-800	640	1 300	970			
Ca	5 700	8 400	6 600	7 600	5 300	5 500	4 400	5 800	6 100	3 300	4 300	7 100			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4 800-5 800	9 300	5 100-6 200	9 100	6 200-9 000	14 000	4 500-6 300	11 000	4 500-5 800	6 600-8 800	12 000	5 400			
Cl <sup>-</sup>	15-20	140	15-22	120	24-25	230	17-21	160	16-21	14-21	210	150			
F <sup>-</sup>	<0,005	<50	<0,005	<50	<0,005	<50	<0,005	<50	<0,005	<0,005	<50	<50			
As	<1 (0,8)	1,9	<1	1,8	1,1	2,5	<1	1,6	1,5	1,1	2,5	1,0			
Cd	0,085-0,13	0,22	0,1	0,14	0,083	0,099	0,11	0,22	0,13	0,066	0,070	0,15			
Co	1,1-1,3	0,58	1,3	1,1	1,8	1,4	1	0,54	1,3	0,94	1,0	0,79			
Cr	8,1-9,4	7,9	10	9,7	12	11	2,5	5,5	4,3	2,6	7,0	9,7			
Cu	3,8-4,5	8,9	4,3	8,5	5,8	8,6	3,9	27	4	3,5	8,5	5,6			
Hg	0,055	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
Mn	170	270	200	190	150	110	110	180	150	39	47	190			
Mo	<2	<4	<2	<4	<2	<4	<2	<4	<2	<2	<4	<4			
Ni	9,1	6,7	10	8,4	13	8,3	3	5,5	3,9	3	4,6	8,9			
Pb	1,4	4,9	2,4	3,9	2,6	5,9	1,7	12	2	1,9	3,9	3,4			
Se	<0,5	<1	<0,5	34	<0,5	13	<0,5	65	<0,5	<0,5	12	34			
V	<5 (3,8)	9,0	<5	<1	<5	<1	<5	<1	<5	<5	<1	<1			
Zn	25-39	68	27	10	13	12	26	6,4	28	6,4	12	3,7			
Kuiva-aine, %	78,3	63,2	64,1	70,0	62,5	64,0	69,0	70,9	82,4	80,0	55,6	73,6			
Tuuhkapit. 550 °C, %	6,8	-	6,6	-	7,0	-	4,9	-	4,9	5,1	-	-			
Tuuhkapit. 815 °C, %	6,6	-	6,4	-	7,0	-	4,9	-	4,8	5,3	-	-			

**LIITETAULUKKO 2**

**POLTTOAINHEET: Puolikvantitatiivisen röntgenfluoresenssianalyysin tulokset**

Alkuaine, %	Lietenäyte 1 <i>Korkea</i>	Lietenäyte 2 <i>Korkea</i>	Lietenäyte 3 <i>Matala</i>	Puunäyte <i>Korkea</i>	Turvenäyte 1 <i>Korkea</i>	Turvenäyte 2 <i>Matala</i>	Turvenäyte 3 <i>Korkea</i>
Natrium, Na	0,02	0,08	0,03	0,03	0,06	0,05	0,03
Magnesium, Mg	0,97	0,59	0,85	0,06	0,06	0,09	0,07
Alumiini, Al	1,9	1,5	1,5	0,22	0,34	0,31	0,27
Pii, Si	3,4	3,0	3,1	0,42	0,75	0,77	0,60
Fosfori, P	0,17	0,13	0,09	0,04	0,03	0,04	0,03
Rikki, S	0,25	0,20	0,25	0,18	0,34	0,38	0,38
Kloori, Cl	0,02	0,01	0,01	0,03	0,07	0,04	0,03
Kalium, K	0,08	0,05	0,03	0,11	0,07	0,06	0,05
Kalsium, Ca	1,6	2,2	1,8	0,61	0,34	0,56	0,41
Titaani, Ti	0,06	0,04	0,05	0,01	0,01	0,02	0,01
Kromi, Cr	0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Mangaani, Mn	0,09	0,05	0,09	0,02	0,01	0,01	<0,01
Rauta, Fe	0,26	0,25	0,33	0,24	0,36	0,49	0,40
Nikkeli, Ni	0,01	0,005	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Sinkki, Zn	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Bromi, Br	0,01	0,006	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Zirkonium, Zr	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

LIITETAULUKKO 3

KOKOOMASSIILON TUHKAT: Koe- ja seurantaotosten kokonaispitoisuudet

mg/kg kuiva-ainetta	LIETTEELLISET												LIETTEITTÖMÄT						
	50% TURVE + 50% PUU + bioliete		75% TURVE + 25% PUU + bioliete		100% TURVE + bioliete		50% TURVE + 50% PUU		75% TURVE + 25% PUU		100% TURVE		50% TURVE + 50% PUU		75% TURVE + 25% PUU		100% TURVE		
	Matala	Korkea	Matala	Korkea	Matala	Korkea	Matala	Korkea	Matala	Korkea	Matala	Korkea	Matala	Korkea	Matala	Korkea	Matala	Korkea	
Al	74 500	69 800	73 400	73 100	79 000	76 600	76 600	68 500	64 200	68 800	83 400	83 400	72 600	10 200	12 400	10 200	12 400	10 200	12 400
Na	9 900	12 700	10 900	11 400	9 700	13 600	13 600	10 900	15 800	11 700	10 200	10 200	12 400	10 200	12 400	10 200	12 400	10 200	12 400
K	14 900	22 400	15 800	18 700	12 900	20 000	20 000	17 300	23 400	20 600	11 500	11 500	15 700	20 600	20 600	20 600	20 600	20 600	20 600
Ca	115 000	123 000	107 000	103 000	84 000	89 500	89 500	132 000	123 000	106 000	83 100	83 100	83 800	106 000	106 000	106 000	106 000	106 000	106 000
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	13 000	-	13 000	-	83 000	-	-	17 000	-	15 000	7 000	7 000	-	15 000	15 000	15 000	15 000	15 000	15 000
Cl <sup>-</sup>	90	-	90	-	60	-	-	140	-	20	150	150	-	20	20	20	20	20	20
F <sup>-</sup>	220	210	230	210	190	210	210	270	70	300	110	110	90	300	300	300	300	300	300
As	21	24	11	29	16	25	25	26	21	16	13	13	37	16	16	16	16	16	16
Ba	850	1100	870	850	770	600	600	740	1100	990	1 000	1 000	720	990	990	990	990	990	990
Cd	2,2	2,9	2,0	2,1	1,6	1,5	1,5	3,2	3,0	2,9	1,3	1,3	1,5	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
Co	23	15	21	17	21	16	16	26	16	23	27	27	20	23	23	23	23	23	23
Cr	110	82	110	110	130	83	83	91	71	80	130	130	95	80	80	80	80	80	80
Cu	67	110	59	85	64	75	75	78	88	72	66	66	97	72	72	72	72	72	72
Hg	0,094	0,17	0,10	0,17	<0,08	0,10	0,10	0,13	0,19	0,17	<0,08	<0,08	0,097	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17
Mn	3 500	3 900	3 300	2 600	2 000	1 900	1 900	4 000	3 800	3 200	1 500	1 500	1 300	3 200	3 200	3 200	3 200	3 200	3 200
Mo	7,8	12	8,0	14	9,2	13	13	10	11	9,1	11	11	18	9,1	9,1	9,1	9,1	9,1	9,1
Ni	130	86	140	110	150	86	86	110	84	95	150	150	100	95	95	95	95	95	95
Pb	42	40	32	32	31	32	32	51	32	37	31	31	36	37	37	37	37	37	37
Se	<5	<10	<5	<10	<5	<10	<10	<5	<10	<5	<5	<5	<10	<5	<5	<5	<5	<5	<10
V	59	98	48	150	63	110	110	68	100	59	73	73	160	59	59	59	59	59	59
Zn	460	710	400	400	250	290	290	620	690	550	140	140	190	550	550	550	550	550	550
Kuiva-aine, %	99,9	99,9	99,9	99,9	100	99,9	99,9	100	100	100	100	100	99,9	100	100	100	100	100	99,9

## LIITETAULUKKO 4

### KOKOOMASHILON TUHKAT: DIN-testit – Matalan kuorman koe- ja seurantajaksojen tulokset (L/S-suhteessa 10)

	KOEAJOKAKSO						SEURANTA- JAKSO (Lietteellinen)
	LIETTEELLISET			LIETTEETTÖMÄT			
	50 % TURVE + 50 % PUU + bioliete	75 % TURVE + 25 % PUU + bioliete	100 % TURVE + bioliete	50 % TURVE + 50 % PUU	75 % TURVE + 25 % PUU	100 % TURVE	
pH-arvo (20 °C)	12,2	12,4	11,9	12,6	12,6	11,6	12,5
johtokyky, mS/m (25 °C)	395	704	157	1000	753	90,6	829
Redox, mV	430	260	310	190	240	280	160
<i>mg/kg</i>							
Al	< 2,0	< 2,0	21	< 2,0	< 2,0	230	< 2,0
Na	320	290	250	540	410	210	410
K	600	500	230	1500	1500	140	990
Ca	8 500	7 600	1 500	11 000	6 900	950	8 400
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1 800	1 600	660	4 400	459	690	640
Cl <sup>-</sup>	93	100	76	160	180	22	160
F <sup>-</sup>	10	11	7,0	13	12	5,0	9,9
As	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2
Ba	8,6	8,8	9,2	4,3	21	9,5	19
Cd	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,02
Co	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Cr	1,20	0,83	0,69	1,7	0,32	0,71	0,84
Cu	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Hg	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,002
Mn	< 0,05	0,1	0,07	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,1
Mo	2,4	2,5	3,1	3,8	2,9	3,2	2,4
Ni	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Pb	0,18	0,13	< 0,02	0,48	0,17	< 0,02	0,30
Se	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,3
V	< 0,05	< 0,05	0,1	< 0,05	< 0,05	0,07	< 0,1
Zn	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	0,15	< 0,1	0,26

**LIITETAULUKKO 5**

**KOKOOMASILON TUHKAT: CEN-testit – Matalan kuorman koe- ja seurantajaksujen tulokset (L/S-suhteessa 2 ja kumulatiivisena L/S-suhteessa 10).**

	KOEAJOKASKO												SEURANTAJAKSO (Lieteelinen)			
	LIETTEELLISET						LIETTEETTÖMÄT									
	50 % TURVE + 50 % PUU + bioliete	75 % TURVE + 25 % PUU + bioliete	100 % TURVE + bioliete	50 % TURVE + 50 % PUU	75 % TURVE + 25 % PUU	100% TURVE	50 % TURVE + 50 % PUU	75 % TURVE + 25 % PUU	100% TURVE	2,0	kum. 10	2,0	kum. 10	2,0	kum. 10	
L/S-suhte	2,0	kum. 10	2,0	kum. 10	2,0	kum. 10	2,0	kum. 10	2,0	kum. 10	2,0	kum. 10	2,0	kum. 10		
pH-arvo (20 °C)	12,6	12,6 <sup>1)</sup>	12,5	11,7 <sup>1)</sup>	12,7	12,6 <sup>1)</sup>	12,7	12,6 <sup>1)</sup>	11,7	11,6 <sup>1)</sup>	12,5	12,4 <sup>1)</sup>	12,5	12,6 <sup>1)</sup>		
johtokyky, mS/m (25 °C)	1 130	659 <sup>1)</sup>	1120	600 <sup>1)</sup>	667	107 <sup>1)</sup>	1 320	761 <sup>1)</sup>	682 <sup>1)</sup>	80,0 <sup>1)</sup>	1 130	687 <sup>1)</sup>	1 130	660 <sup>1)</sup>		
Redox, mV	250	350 <sup>1)</sup>	280	330 <sup>1)</sup>	300	330 <sup>1)</sup>	150	270 <sup>1)</sup>	160	270 <sup>1)</sup>	290	210 <sup>1)</sup>	290	240 <sup>1)</sup>		
mg/kg																
Al	3,2	15,1	<0,4	21	<0,4	92	<0,4	<2,0	<0,5	<3,7	44	250	<0,5	8,4	<0,5	28
Na	300	340	280	320	240	260	540	580	380	420	190	200	360	400	360	400
K	660	740	500	610	240	260	1 500	1 600	1 500	1 500	130	140	880	970	920	990
Ca	3 000	8 100	3 000	7 400	1 600	2 100	2 600	8 300	2 400	7 100	110	920	2 600	7 900	2 600	7 900
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3 200	2 300	3 200	2 400	1 500	1 700	3 800	4 000	3 000	2 200	260	900	2 800	2 200	2 800	2 100
F <sup>-</sup>							3,4	13	3,4	14	1,4	3,5	2,8	11		
Cd	<0,003	<0,01	<0,002	<0,01	<0,002	<0,01	<0,002	<0,01	<0,002	<0,01	<0,002	<0,01	<0,002	<0,01	<0,002	<0,01
Cr	0,98	0,75	0,86	0,68	0,50	0,76	1,2	1,7	0,78	<0,63	0,48	0,70	1,3	1,1	1,3	1,1
Mo	1,5	1,3	1,5	1,4	2,4	3,0	2,0	3,1	1,9	1,8	2,4	3,0	1,6	1,6	1,6	1,6
Pb	0,07	0,19	0,04	0,11	<0,02	<0,1	0,15	0,37	0,04	0,13	<0,02	<0,1	0,06	0,26	0,07	0,36
Se	<0,07	<0,3	<0,06	<0,3	<0,06	<0,3	<0,15	<0,45	<0,13	<0,43	<0,08	<0,4	<0,06	<0,3	<0,06	<0,3
V	<0,03	<0,1	<0,02	<0,1	<0,02	<0,2	<0,02	<0,1	<0,02	<0,1	0,03	0,12	<0,02	<0,1	<0,02	<0,1
Zn	0,06	0,19	0,02	0,36	<0,02	<0,1	0,04	0,17	0,04	0,13	<0,02	<0,1	0,03	0,22	0,05	0,90

<sup>1)</sup> Suodoksesta L/S-suhteessa 8 mitattuja pitoisuuksia

## LIITETAULUKKO 6

### **KOKOOMASHILON TUHKAT: DIN-testit – Korkean kuorman koe- ja seurantajaksojen tulokset (L/S-suhteessa 10)**

	KOEAJOJAKSO					SEURANTA- JAKSO (Lietteellinen)
	LIETTEELLISET			LIETTEETTÖMÄT		
	50 % TURVE + 50 % PUU + bioliete	75 % TURVE + 25 % PUU + bioliete	100 % TURVE + bioliete	50 % TURVE + 50 % PUU	100 % TURVE	
pH-arvo (20 °C)	12,6	12,6	12,3	12,5	11,6	12,4
johtokyky, mS/m	999	828	530	1070	124	544
Redox, mV	300	190	200	170	200	180
mg/kg						
Al	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	90	< 2,0
Na	520	500	340	820	370	350
K	2 200	1200	920	3 100	510	590
Ca	11 000	9200	5 100	13 000	1 000	5 500
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5 600	4 400	1 100	9 800	1 600	1 800
Cl <sup>-</sup>	110	95	15	140	25	60
F <sup>-</sup>	9,0	8,0	5,0	7,0	2,0	6,0
As	< 0,2	< 0,20	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Ba	3,5	2,9	11	2,3	8,4	8,7
Cd	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Co	< 0,05	< 0,10	< 0,05	< 0,05	< 0,05	1,7
Cr	1,4	1,2	0,50	1,2	0,83	0,76
Cu	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Hg	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Mn	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Mo	5,0	6,2	5,2	4,8	8,0	4,6
Ni	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,13
Pb	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,21
Se	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
V	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,73	< 0,1
Zn	0,76	0,28	< 0,1	0,91	< 0,1	< 0,1

## LIITETAULUKKO 7

### **KOKOOMASHILON TUHKAT: CEN-testit – Korkean kuorman koe- ja seurantajaksojen tulokset (L/S-suhteessa 2 ja kumulatiivisena L/S-suhteessa 10)**

	SEURANTA-JAKSO (Lietteellinen)		KOEAJOKAKSO									
			LIETTEELLISET						LIETTEETTÖMÄT			
			50 % TURVE + 50 % PUU + bioliete		75 % TURVE + 25 % PUU + bioliete		100 % TURVE + bioliete		50 % TURVE + 50 % PUU		100% TURVE	
L/S-suhte	2,0	kum. 10	2,0	kum. 10	2,0	kum. 10	2,0	kum. 10	2,0	kum. 10	2,0	kum. 10
pH-arvo (20 °C)	12,6	12,3 <sup>1)</sup>	12,6	12,5 <sup>1)</sup>	12,7	12,5 <sup>1)</sup>	12,6	12,1 <sup>1)</sup>	12,7	12,5 <sup>1)</sup>	12,0	11,4 <sup>1)</sup>
Johtokyky, mS/m (25 °C)	1 120	408 <sup>1)</sup>	1370	791 <sup>1)</sup>	1 280	797 <sup>1)</sup>	1 120	273 <sup>1)</sup>	1 570	862 <sup>1)</sup>	392	80,8 <sup>1)</sup>
Redox, mV	170	190 <sup>1)</sup>	190	210 <sup>1)</sup>	180	200 <sup>1)</sup>	200	230 <sup>1)</sup>	230	220 <sup>1)</sup>	290	280 <sup>1)</sup>
mg/kg												
Al	< 0,4	13	< 0,4	< 2,0	< 0,4	< 2,0	< 0,4	18	< 0,4	< 2,0	< 0,4	180
Na	320	370	480	540	480	770	340	380	810	840	370	390
K	500	580	2 200	2 300	1 200	2 000	870	950	3 000	3 000	710	1 400
Ca	2 800	5 400	2 600	10 000	3 000	10 000	2 600	5 500	200	9 300	490	510
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3 000	2 400	3 200	5 200	3 800	4 900	2 800	2 200	4 800	9 800	2 000	2 500
F <sup>-</sup>	2,7	6,9	2,4	8,7	2,4	13	1,6	5,0	1,8	6,3	0,93	1,8
Cl <sup>-</sup>	36	41	130	140	82	270	–	–	–	–	–	–
Cr	0,68	2,0	0,86	1,4	0,68	2,0	0,40	< 0,36	0,57	1,1	0,43	0,75
Mo	3,4	3,9	3,0	4,7	4,2	6,2	3,6	3,8	2,8	4,3	6,3	7,5
Pb	0,16	< 0,29	0,14	0,29	0,084	< 0,24	0,061	< 0,22	0,09	< 0,25	< 0,04	< 0,2
V	< 0,02	< 0,1	< 0,02	< 0,1	< 0,02	< 0,1	–	–	–	–	–	–
Zn	0,06	< 0,13	0,36	0,87	0,16	0,31	0,11	0,19	0,36	0,84	< 0,02	< 0,1

<sup>1)</sup> Arvot mitattu toisen vaiheen (L/S 8) testisuodoksesta.

## LIITETAULUKKO 8

### **KOKOOMASHILON TUHKAT: DIN-TESTIT – Matalan kuorman seurantajaksojen tulokset**

	KOKO SEURANTAJ AKSO	Viikönäyte	Kolmen viikon	Kolmen viikon	Päivänäyte	Päivänäyte	Päivänäyte	Päivänäyt- teiden keski- arvo
pH-arvo (20 °C)	12,5	12,4	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
johtokyky, mS/m (25 °C)	829	772	823	631	810	805	997	871
redox-potentiaali, mV	160	200	200	180	170	210	190	190
mg/kg								
Al	< 2,0	6,1	< 2,0	< 2,0	2,1	< 2	< 2	2,1
Na	410	448	160	300	450	450	1 200	700
K	990	995	390	680	770	950	4 400	2 000
Ca	8 400	6 300	9 100	6 100	7 200	7 300	8 900	7 800
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	640	29	2 500	530	290	690	7 800	2 900
Cl <sup>-</sup>	160	210	36	160	140	170	530	280
F <sup>-</sup>	9,9	11	8,0	13	7,0	10,0	8,0	8,3
As	< 0,2	–	< 0,2	< 0,2	–	–	–	–
Ba	19	91	5,4	38	31	17	2,0	17
Cd	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	–
Co	< 0,05	–	< 0,1	< 0,1	–	–	–	–
Cr	0,84	0,15	0,89	1,0	0,67	0,85	1,8	1,1
Cu	< 0,1	–	< 0,1	< 0,1	–	–	–	–
Hg	< 0,002	–	< 0,002	< 0,002	–	–	–	–
Mn	< 0,1	–	< 0,1	< 0,1	–	–	–	–
Mo	2,4	0,87	3,6	2,2	1,8	2,1	3,2	2,4
Ni	< 0,1	–	< 0,1	< 0,1	–	–	–	–
Pb	0,30	0,27	< 0,2	< 0,2	0,23	0,27	0,20	0,23
Se	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	–
V	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	–
Zn	0,26	0,13	0,24	< 0,1	0,28	0,20	0,51	0,33

## LIITETAULUKKO 9

### *KOKOOMASIILON TUHKAT: pH-STAATTISET TESTIT – Matalan kuorman koe- ja seurantajaksojen tulokset (L/S-suhde n. 10).*

pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Al	Cd	Cr	Mo	Pb	Zn	Se	V	Na	Ca	K
<b>POLTTOAINESEOS: 50 % Turve + 50 % Puu + bioliete</b>												
12,3 oma pH	1 900	< 3	< 0,02	1,1	2,4	0,17	0,10	< 0,31	< 0,11	330	8 200	760
10,9	–	6,2	< 0,02	1,6	2,6	< 0,11	< 0,11	< 0,52	0,11	340	13 000	700
10,0	5 900	< 3	< 0,02	1,6	2,2	< 0,11	< 0,11	0,42	0,81	380	19 000	800
9,0	7 100	< 3	< 0,02	1,7	2,3	< 0,1	< 0,1	0,80	0,80	410	23 000	780
7,0	8 800	< 3	0,04	2,1	2,3	< 0,11	< 0,11	1,1	0,67	440	28 000	810
5,0	11 000	< 3	0,56	1,0	0,41	< 0,1	24	0,59	0,44	540	35 000	880
4,0	10 000	1 100	1,0	0,71	0,06	0,12	76	< 0,62	< 0,11	820	44 000	1 200
<b>POLTTOAINESEOS: 75 % Turve + 25 % Puu + bioliete</b>												
12,1 oma pH	1 600	< 3	< 0,02	0,91	2,6	< 0,2	< 0,11	< 0,31	< 0,11	300	7 300	660
11,0	5 400	14	< 0,02	1,4	2,4	< 0,2	< 0,11	< 0,31	0,11	330	13 000	600
10,0	6 000	< 3	< 0,02	1,3	2,2	< 0,2	< 0,11	< 0,31	0,69	340	17 000	650
9,0	7 800	3	< 0,02	0,15	2,7	< 0,2	< 0,11	0,72	0,70	370	22 000	620
7,0	9100	< 3	0,04	1,7	2,4	< 0,2	0,13	0,82	0,57	400	29 000	690
5,0	10 000	< 3	0,60	0,49	0,47	< 0,2	30	0,62	0,37	530	35 000	780
4,0	11 000	590	0,98	0,33	0,06	< 0,2	77	< 0,62	< 0,11	720	43 000	960
<b>POLTTOAINESEOS 100 % Turve + bioliete</b>												
12	623	30	< 0,01	0,69	2,9	< 0,2	< 0,1	< 0,3	0,14	170	693	257
11,7 oma pH	–	20	< 0,02	0,73	3,1	< 0,21	< 0,11	< 0,31	0,14	250	1 300	290
11,0	3 400	160	< 0,011	0,80	2,8	< 0,21	< 0,11	< 0,31	0,1	270	4 600	300
10,0	4 700	< 2,1	< 0,02	0,81	2,8	< 0,11	< 0,11	< 1,1	1,4	280	7 900	350
9,0	5 400	< 3	< 0,02	0,86	3,0	< 0,21	< 0,11	1,1	1,1	290	10 000	310
7,0	–	< 3	0,026	0,86	3,2	< 0,21	< 0,11	1,3	1,3	310	12 000	300
5,0	6 700	< 2,0	0,38	0,07	1,3	< 0,1	12	1,1	0,62	350	16 000	370
4,0	6 700	300	0,56	0,047	0,15	< 0,1	26	< 1,0	0,11	410	19 000	360
<b>SEURANTAJAKSO</b>												
12,3 oma pH	320	< 2,0	< 0,02	0,73	2,2	0,23	0,22	< 0,3	< 0,1	420	7 000	960
10,8	5 400	7,9	< 0,021	2,4	3,2	< 0,21	< 0,1	< 0,31	0,11	480	19 000	1 100
10,0	6 300	< 2,0	< 0,02	2,1	2,7	< 0,2	< 0,1	0,3	0,94	450	24 000	970
9,0	7 300	< 2,1	< 0,021	2,3	2,6	< 0,21	< 0,11	0,61	1,1	470	27 000	1 000
8,0?	8 000	< 2,2	< 0,022	2,6	2,8	< 0,22	< 0,11	0,76	0,76?	450?	29 000	980
7,0	8 700	< 2,1	0,04	2,6	2,8	< 0,21	0,27	0,81	1,0	530	35 000	1000
6,0	10 000	< 2	0,18	1,9	2,1	< 0,2	2	1,3	1,3	680	41 000	1300
5,0	11 000	< 2	0,95	0,40	0,6	< 0,2	40	1,1	0,92	630	39 000	1200
4,0	11 000	650	1,3	0,38	0,1	< 0,2	130	0,5	0,15	900	51 000	1400
<b>POLTTOAINESEOS: 50 % Turve : 50 % Puu</b>												
11,9 oma pH	–	< 3	< 0,02	1,7	3,7	0,43	0,19	< 0,31	< 0,11	560	11 000	1 600
11,0	7 500	24	< 0,02	1,8	3,5	< 0,11	< 0,11	< 1,1	0,3	551	21 207	1591
10,0	8 400	2,1	< 0,02	1,9	3,3	< 0,11	0,1	< 1,1	1,2	592	23 899	1559
9,0	10 000	< 3	< 0,02	2,1	3,7	< 0,21	< 0,11	0,81	1,0	660	31 000	1600
7,0	12 000	< 2,1	0,094	2,3	3,3	< 0,21	0,45	1,2	1,0	700	38 000	1 700
5,0	13 000	< 2,2	0,94	1,3	0,61	< 0,11	33	1,3	0,87	840	46 000	1 600
4,0	17 000	590	1,6	0,96	0,087	< 0,01	100	< 1,1	0,11	1 100	5 900	2 000
<b>POLTTOAINESEOS: 75 % Turve + 25 % Puu</b>												
12,3 oma pH	340	< 3	< 0,02	0,34	2,7	< 0,21	0,15	< 0,31	< 0,11	420	6 900	1 500
11,0	3 500	5,1	< 0,02	1,2	3,6	< 0,21	< 0,11	< 0,31	< 0,11	440	12 000	1 400
9,9	5 300	140	< 0,02	1,1	3,6	< 0,11	< 0,11	< 0,51	< 0,11	420	16 000	1 500
9,0	10 000	< 2,2	< 0,02	1,3	3,4	< 0,22	< 0,11	0,74	0,59	500	25 000	1 300
7,0	9 600	< 2,1	0,07	1,1	3,4	< 0,11	0,22	1,4	0,92	500	28 000	1 400
5,0	13 000	< 2,1	0,94	0,063	0,74	< 0,11	37	1,4	0,77	640	37 000	1 700
4,0 – R1	13 000	1 200	1,6	0,13	0,08	< 0,22	96	< 0,65	0,15	860	47 000	2 000
4,0 – R2	12 000	780	1,6	0,12	0,067	< 0,23	98	0,56	< 0,12	870	47 000	1 800
<b>POLTTOAINESEOS: 100 % Turve</b>												
11,6 oma pH	1105	341	< 0,02	0,70	2,8	< 0,03	< 0,11	< 0,31	< 0,11	220	3 400	180
11,0	3 100	340	< 0,01	0,70	2,8	< 0,2	< 0,1	< 0,3	< 0,1	220	3 400	180
10,0	4 600	500	< 0,01	0,62	2,8	< 0,2	< 0,1	0,78	< 0,1	220	4 400	130
9,0	4 600	3,0	< 0,01	0,73	3,0	< 0,1	< 0,1	1,4	1,1	240	7 100	150
7,0	5 600	< 1,9	0,019	0,64	3,4	< 0,19	< 0,1	1,5	1,4	280	10 000	200
5,0	5 900	< 2,0	0,20	< 0,05	2,0	< 0,1	1,6	1,4	0,83	310	13 000	250
4,0	5 900	220	0,35	< 0,05	0,18	< 0,1	5,2	< 1	0,21	330	16 000	220

## LIITETAULUKKO 10

### *KOKOOMASHILON TUHKAT: pH-STAATTISET TESTIT – Korkean kuorman koe- ja seurantajaksojen tulokset (L/S-suhde n. 10)*

pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Al	Cd	Cr	Mo	Pb	Zn	Se	V	Na	Ca	K
<b>POLTTOAINESEOS: 50 % Turve + 50 % Puu + bioliete</b>												
12,3 oma pH	4 800	< 2,0	< 0,02	1,2	4,8	< 0,2	0,68	< 0,3	< 0,1	520	10 000	2 300
11,0		7,5	< 0,02	1,3	5,0	< 0,2	< 0,1	0,3	0,15	600	24000	2400
10,0	8 000	< 2,1	< 0,021	1,5	5,1	< 0,21	< 0,11	0,31	0,60	540	26 000	2 200
9,0	7 900	< 1,9	< 0,019	1,5	4,5	< 1,9	< 0,097	0,48	1,3	600	30 000	2 200
7,0	11 000	< 2,1	0,10	1,6	5,0	< 0,21	0,90	0,70	1,3	600	39 000	2 200
4,0		630	1,9	0,22	0,12	< 0,2	180	0,5	0,24	1 000	53 000	2 900
<b>POLTTOAINESEOS: 75 % Turve + 25 % Puu + bioliete</b>												
oma pH	4 500	< 2,0	< 0,020	1,1	6,1	< 0,20	0,25	< 0,3	< 0,1	520	8 200	1 200
7,0	10 000	< 2,0	0,050	1,9	6,1	< 0,20	0,18	1,3	3,6	560	24 000	1 300
4,0	13 000	480	1,5	0,19	0,18	< 0,20	53	0,40	1,0	810	35 000	1 600
<b>POLTTOAINESEOS: 100 % Turve + bioliete</b>												
12,1 oma pH	1 400	< 2,0	–	0,51	4,8	< 0,20	< 0,1	< 0,3	< 0,1	340	4 200	950
11,0		48	< 0,02	0,74	5,3	< 0,2	< 0,1	< 0,3	0,31	220	9 000	570
10,0	5 300	330	–	0,53	4,8	< 0,20	< 0,1	< 0,3	0,12	340	9 100	890
7,0	7 400	< 2,1	–	0,98	5,2	< 0,21	0,15	0,93	2,3	380	16 000	950
4,0		530	0,92	0,11	0,2	< 0,2	41	0,3	0,24	620	27 000	1 300
<b>POLTTOAINESEOS: 50 % Turve : 50 % Puu</b>												
12,3 oma pH	9 600	< 2,0	–	1,1	4,4	< 0,2	0,92	< 0,3	< 0,1	740	11 000	3 000
10,0	10 000	< 2,2	–	1,0	4,4	< 0,22	< 0,11	< 0,33	1,9	910	3 000	3 100
9,0	7 200	< 1,9	< 0,02	1,2	4,3	< 0,19	< 0,10	0,58	2,0	930	35 000	3 200
7,0	13 000	< 2,0	–	1,2	4,6	< 0,20	1,40	0,90	1,9	980	41 000	3 100
4,0	–	240	2,1	0,23	0,12	< 0,2	190	0,6	0,78	1 500	5 500	3 700
<b>POLTTOAINESEOS: 100 % Turve</b>												
11,2 oma pH	1 700	100	< 0,02	0,80	8,0	< 0,2	< 0,1	< 0,3	0,89	360	1 000	510
11,0		270	< 0,02	0,67	7,2	< 0,2	< 0,1	< 0,3	0,82	360	3 600	590
10,0 R1	5 500	400	< 0,02	0,53	6,9	< 0,2	< 0,1	0,4	0,54	370	4700	640
10,0 R2		390	–	0,47	6,4	< 0,19	< 0,1	< 0,29	0,43	350	4 000	590
7,0		< 2	0,032	0,074	7,7	< 0,2	< 0,1	0,8	5,9	410	10 000	640
4,0		260	0,87	0,13	0,52	< 0,2	16	< 0,3	1,3	480	15 000	710

## LIITETAULUKKO 11

### KOKOOMASIILON TUHKAT: pH-STAATTISET TESTIT – Happokulutus (typpi-happo) eri pH-olosuhteissa

pH	HAPPOKULUTUS (mol H <sup>+</sup> /kg)						
	MATALAN KUORMAN KOEAJOKAKSO						MATALAN KUORMAN SEURANTA- JAKSO
	LIETTEELLISET			LIETTEETTÖMÄT			
	50 % TURVE + 50 % PUU + bioliete	75 % TURVE + 25 % PUU + bioliete	100 % TURVE + bioliete	50 % TURVE + 50 % PUU	75 % TURVE + 25 % PUU	100 % TURVE	
11,0	–	0,47	0,13	0,88	0,57	0,07	–
10,9	0,58	–	–	–	–	–	–
10,8	–	–	–	–	–	–	0,80
10,0	0,79	0,68	0,29	1,1	–	0,10	0,97
9,9	–	–	–	–	0,69	–	–
9,0	1,0	1,0	0,39	1,4	–	0,27	1,2
8,0	–	–	–	–	–	–	1,5–2,6
7,0	1,3	1,3	0,57	1,8	1,4	–	1,6
6,0	–	–	–	–	–	–	2,1
5,0	1,6	1,7	0,80	2,2	1,9	0,64	2,1
4,0	2,3	2,1	1,0	2,8	2,5–2,6	0,81	2,8
pH	KORKEAN KUORMAN KOEAJOKAKSO						
	LIETTEELLISET			LIETTEETTÖMÄT			
	50 % TURVE + 50 % PUU + bioliete	75 % TURVE + 25 % PUU + bioliete	100 % TURVE + bioliete	50 % TURVE + 50 % PUU	100 % TURVE		
	11,0	1,0	–	0,35	–	0,08	
10,0	1,1	–	0,79	2,8	0,12–0,16		
9,0	1,6	–	–	1,6	–		
7,0	1,8	1,1	1,6	2,0	0,41		
4,0	2,8	1,8	1,4	3,0	0,77		

## LIITETAULUKKO 12

### KOKOOMASHILON TUHKAT: KOLONNITESTIT – Matalan ja korkean kuorman koeajojaksojen tulokset

L/S- suhde	KUMULATIIVINEN HAITTA-AINEPITOISUUS (mg/kg)							pH *)	Johtokyky (mS/m *)	Redox (mV *)
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Al	Cr	Mo	Se	V			
Matalankuorman polttoaineseos: 50 % Turve + 50 % Puu + bioliete										
0,12	–	–	8,6	0,13	0,48	0,011	0,013	12,9	3 190	130
0,20	–	–	15	0,16	0,55	< 0,017	0,017	12,6	1 230	170
0,46	–	–	18	0,17	0,57	< 0,024	< 0,020	12,4	682	170
1,0	–	–	21	0,17	0,58	< 0,039	< 0,025	12,4	556	150
1,8	–	–	24	< 0,18	0,60	< 0,065	< 0,034	12,4	508	170
4,9	–	–	31	< 0,19	0,73	< 0,16	< 0,064	12,4	494	180
10,0			39	< 0,22	0,98	< 0,31	< 0,12	12,3	428	230
Matalan kuorman polttoaineseos: 75 % Turve + 25 % Puu + bioliete										
0,13	2)	2)	2)	2)	2)	2)	2)	12,8	3070	160
0,20	200	76	8,2	0,16	0,60	0,014	0,040	12,6	1 040	240
0,45	200	82	15	0,16	0,61	< 0,017	0,044	12,3	529	210
1,0	200	87	19	< 0,17	0,61	< 0,022	< 0,047	12,3	448	220
2,0	200	–	25	< 0,17	0,61	< 0,027	< 0,052	12,3	446	200
4,9	200	> 96	29	< 0,19	0,65	< 0,086	< 0,082	12,4	464	190
10,0	210	> 102	37	< 0,21	0,80	< 0,19	< 0,14	12,4	391	340
Matalan kuorman Polttoaineseos: 100 % Turve + bioliete										
0,12	–	–	0,67	0,28	1,2	0,026	0,035	11,5	849	210
0,19	–	–	1,3	0,53	1,7	0,031	0,055	10,8	297	300
0,60	–	–	1,5	0,68	1,9	< 0,044	0,070	10,9	238	280
0,94	–	–	1,8	0,69	2,0	< 0,054	0,091	10,1	66	320
1,9	–	–	2,9	0,71	2,0	< 0,083	0,14	11,2	55,1	260
5,0	–	–	7,8	0,74	2,0	< 0,18	0,26	10,0	17,8	390
10,0			21	0,77	2,1	< 0,33	0,46	10,8	24,3	370
Korkean kuorman polttoaineseos: 50 % Turve + 50 % puu + bioliete										
0,12	–	–	23	0,22	1,3	0,036	0,17	13,4	8640	67
0,20	–	–	36	0,26	1,5	< 0,042	0,20	13,0	2460	120
0,48	–	–	37	0,27	1,5	< 0,050	< 0,20	12,4	579	150
1,0	–	–	39	0,28	1,6	< 0,067	< 0,21	12,1	285	180
Korkeankuorman Polttoaineseos: 75 % Turve + 25 % puu + bioliete										
0,11	550	71	21	0,011	2,6	0,037	0,33	13,1	7010	90
0,26	580	77	35	< 0,013	2,8	< 0,040	0,37	12,7	1430	140
0,65	580	79	40	< 0,015	2,8	< 0,043	< 0,38	12,1	395	190
1,0	580	81	41	< 0,016	2,8	< 0,047	< 0,38	12,3	464	200
1,9	580	84	43	< 0,021	2,8	< 0,056	< 0,39	12,4	480	190
4,9	590	90	49	< 0,036	2,8	< 0,086	< 0,42	12,3	512	150
10,1	590	99	60	< 0,062	3,1	< 0,14	< 0,47	12,3	436	180
Korkean kuorman polttoaineseos: 100 % Turve + bioliete										
0,10	–	–	13	0,037	1,9	0,027	0,13	13,0	4 260	120
0,20	–	–	22	0,042	2,1	< 0,033	0,15	12,6	1 110	190
0,51	–	–	25	< 0,043	2,1	< 0,043	< 0,15	12,3	458	190
0,9	–	–	27	< 0,046	2,1	< 0,056	< 0,16	12,3	470	200
1,9	–	–	29	< 0,050	2,1	< 0,083	< 0,17	12,3	437	230
4,5	–	–	36	< 0,063	2,2	< 0,16	< 0,17	12,4	452	210
9,8	–	–	63	< 0,12	4,2	< 0,32	< 0,25	12,0	250	250

## LIITETAULUKKO 13

### VERTAILUMITTAUKSET: Polttoaineet – analyysitulosten vertailu

		POLTTOAINESEOS: 50 % turve + 50 % puu + bioliete		
		LAB-1	LAB-2	LAB-3
Al	mg/kg	3 200	4 600	4 700
As	mg/kg	< 1	<1,2	0,8
Cd	mg/kg	0,085	0,1	0,11
Co	mg/kg	1,1	–	1,3
Cr	mg/kg	8,1	–	8,1
Cu	mg/kg	3,8	<14	4,1
Hg	mg/kg		–	0,055
Mn	mg/kg	170	220	285
Mo	mg/kg	< 2	–	0,5
Ni	mg/kg	9,1	< 8	8,9
Pb	mg/kg	1,4	2,0	2,9
Zn	mg/kg	25	33	33
Se	mg/kg	< 0,5	–	–
V	mg/kg	< 5	3,4	4,5
Na	mg/kg	420	–	575
Ca	mg/kg	5 700	–	5 700
K	mg/kg	540	–	880
F	mg/kg	< 50	–	–
Cl <sup>-</sup>	mg/kg	190	150	200
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/kg	4 800	5 800	–
<i>Kuiva-aine (102 °C)</i>	%	–	–	78,3
<i>Tuhkapit 550°C</i>	%	–	–	6,8
<i>Tuhkapit. 815 °C</i>	%	–	–	6,6

**LIITETAULUKKO 14**

**VERTAILUMITTAUKSET: KOKOUMASIILON TUHKAT – Matalan kuorman koeajojaksojen kokonaispitoisuuksien vertailu**

	50 % TURVE + 50 % PUU + bioliete		75 % TURVE + 25 % PUU + bioliete		50 % TURVE + 50 % PUU		75 % TURVE + 25 % PUU		100 % TURVE	
	LAB-1	LAB-2	LAB-1	LAB-2	LAB-1	LAB-2	LAB-1	LAB-2	LAB-1	LAB-2
Al	74 500	80 700	73 400	78 000	68 500	82 000	68 800	80 000	83 400	88 000
Na	9 900	–	10 900	–	10 900	–	11 700	–	–	–
K	14 900	–	15 800	–	17 300	–	20 600	–	–	–
Ca	115 000	–	107 000	–	132 000	–	106 000	–	–	–
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	13 000	13 000	13 000	13 000	17 000	17 000	15 000	17 000	15 000	17 000
Cl <sup>-</sup>	90	140	90	81	140	170	150	210	20	170
F <sup>-</sup>	220	–	230	–	270	–	300	–	–	–
As	21	16	11	8,2	26	16	16	13	13	13
Cd	2,2	1,8	2,0	1,6	3,2	2,3	2,9	2,4	1,3	1,1
Co	23	–	21	–	26	–	23	–	–	–
Cr <sub>tot</sub>	110	132	110	144	91	121	80	88	130	142
Cu	67	63	59	55	78	77	72	84	66	71
Hg	0,094	0,09	0,10	0,10	0,13	<0,11	0,17	0,19	<0,08	0,074
Mn	3 500	3 600	3 300	3 100	4 000	4 200	3 200	3 300	1 500	1 700
Mo	7,8	6,7	8,0	7,2	10	9,6	9,1	7,9	11	7,9
Ni	130	190	140	190	110	160	95	140	150	200
Pb	42	45	32	33	51	54	37	38	31	32
Se	< 5	< 3	< 5	< 3	< 5	3,4	< 5	< 3	< 5	< 3
V	59	64	48	55	68	74	59	75	73	78
Zn	460	480	400	420	620	660	550	600	140	150
Kuiva-ainepitoisuus (%)	99,9	–	99,9	–	100,0	–	100,0	–	–	–
Hehkutusjäätös (%)	99,8	–	99,8	–	99,9	–	99,4	–	–	–

## LIITETAULUKKO 15

### **VERTAILUMATERIAALI: Kokonaispitoisuustulokset – Esikäsitellymenetelmien vertailu**

Alkuaine mg/kg	LAB 1 k.a. (n=3)	LAB 2 k.a. (n=3)	LAB 3 k.a. (n=3)	Keskiarvo	SD	CV (%)	Min (n=9)	Max (n=9)
Alumiini (Al)	83 757	76 737	45 367	66 311	20 442	31	43 000	84 828
Arseeni (As)	96	83	81	86	7,8	9	77	97
Kadmium (Cd)	3,1	3	3	3	0,1	4	2,9	3,4
Kromi (Cr)	82	91	90	88	5,3	6	81	94
Molybdeeni (Mo)	40	48	48	45	4,5	10	40	52
Nikkeli (Ni)	44	45	56	48	6,9	14	44	59
Lyijy (Pb)	93	75	85	84	8,9	11	73	99
Vanadiini (V)	190	220	216	208	16	8	190	225
Natrium (Na)	10 818	10 083	9 968	10 283	461	4	9 710	11 290
Kalsium (Ca)	103 578	113 899	105 372	107 524	5 514	5	102 200	116 100
Kalium (K)	15 219	14 183	14 499	14 627	531	4	14 150	15 487

### **VERTAILUMATERIAALI: Uttoliuoksen pitoisuudet – Analyysimenetelmien vertailu**

Alkuaine mg/kg	LAB 1	LAB 2	LAB 3 k.a. (n=3)	Keskiarvo	SD	CV (%)	Min	Max
Alumiini (Al)	84 300	74 200	83 757	80 615	5 681	7	74 200	84 300
Arseeni (As)	88	82	96	88	7	8	82	96
Kadmium (Cd)	3,5	2,8	3,1	3,1	0,3	11	3	3
Kromi (Cr)	91	110	82	94	14	15	82	110
Molybdeeni (Mo)	49	46	40	45	5	10	40	49
Nikkeli (Ni)	60	54	44	52	8	16	44	60
Lyijy (Pb)	82	71	93	82	11	14	71	93
Vanadiini (V)	230	220	190	212	21	10	190	230
Natrium (Na)	10 100	9 600	10 818	10 160	612	6	9600	10 818
Kalsium (Ca)	102 200	96 200	103 578	100 608	3 923	4	96 200	103 578
Kalium (K)	16 000	14 300	15 219	15 157	851	6	14 300	16 000
Seleeni (Se)	NA	9,1	NA				9	9

## LIITETAULUKKO 16

### VERTAILUMITTAUS: Vertailumittauksen testiolosuhteet

Laboratorio	Testiastia L/S 10	Testiastia L/S2	Testiastia L/S 8	Suodatin	Suodattimen halkaisija
Lab 1	1000 ml	500 ml	1000 ml	Nylon GelmanSciences	90 mm
Lab 2	2000 ml	2000 ml	2000 ml	Millipore, HAWP 04700, selluloosaesterien seos	47 mm
Lab 3	1000 ml	250 ml	1000 ml	HA	45 mm
Lab 4	1000 ml	250 ml	1000 ml	Selluloosa-asettaatti	47 mm

### VERTAILUMITTAUS: Yksivaiheinen ravistelutesti (prEN 12457-2) L/S-suhteessa 10

	LAB 1	LAB 2	LAB 3	LAB 4	Laboratorioiden välinen vaihtelu				
	k.a.	k.a.	k.a.	k.a.	Liuenneet määrät	SD	CV	Min.	Max
	(n=9)	(n=4)	(n=4)	(n=4)	(n=25)	(n=25)	(%)	(n=25)	(n=25)
pH	12,5	12,5	12,4	12,5	12,5	0,04	0,4	12,4	12,5
mg/kg									
Al	23	23	11	28	21	7	41	7	44
Ba	77	77	162	83	79	3	5	45	481
Fe	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	–	–	–	0,5	8,7
Cr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0	–	0,1	0,1
Mo	3,9	3,4	5,7	3,5	3,6	0,3	10	3,2	6,5
Na	480	448	460	467	464	13	4	430	500
Ca	5 070	4 750	4 970	4 950	4935	134	6	4 400	5 600
K	730	668	689	709	699	27	5	630	751

### VERTAILUMITTAUS: Kaksivaiheinen ravistelutesti (prEN 12457-3) L/S-suhteessa 2

	LAB 1	LAB 2	LAB 3	LAB 4	Laboratorioiden välinen vaihtelu				
	k.a.	k.a.	k.a.	k.a.	Liuenneet määrät	SD	CV	Min.	Max
	(n=9)	(n=4)	(n=4)	(n=4)	(n=25)	(n=25)	(%)	(n=25)	(n=25)
pH	12,57	12,44	12,53	12,66	12,6	0,09	1	12,39	12,69
mg/kg									
Al	0,85	<0,4	<0,4	<0,4	0,9	–	–	<0,4	0,5
Ba	2,9	2,4	1,8	5,4	3,1	1,58	44	1,7	6,4
Fe	0,42	<0,1	<0,1	<0,1	0,4	–	–	<0,1	0,4
Cr	0,09	0,13	0,09	0,06	0,1	0,03	32	0,04	0,14
Mo	8	8,6	8	6,8	7,9	0,75	13	5,6	9,4
Na	440	425	420	455	435	15,81	3	420	460
Ca	1 633	1 650	1 625	1 525	1 608	56,47	5	1 500	1 800
K	662	625	625	675	647	25,67	3	620	680

### VERTAILUMITTAUS: Kaksivaiheinen ravistelutesti (prEN 12457-3) kumulatiivisessa L/S-suhteessa 10

	LAB 1	LAB 2	LAB 3	LAB 4	Laboratorioiden välinen vaihtelu				
	k.a.	k.a.	k.a.	k.a.	Liuenneet määrät	SD	CV	Min.	Max
	(n=9)	(n=4)	(n=4)	(n=4)	(n=25)	(n=25)	(%)	(n=25)	(n=25)
pH	12,32	12,16	12,28	12,42	12,3	0,1	1	12,13	12,43
mg/kg									
Al	42	29	40	36	37	5,7	14	28	49
Ba	74	78	80	82	79	3,4	5	68	83
Fe	1,4	<0,5	<0,5	<0,5	–	–	–	–	–
Cr	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	–	–	–	–	–
Mo	7,9	8,1	6,8	7,6	7,6	0,6	9	5,9	9,1
Na	482	460	462	480	471	12	5	450	560
Ca	4767	4 900	5 050	5 175	4 973	177	4	4 500	5 300
K	717	685	693	720	704	17	3	680	750

<b>Tekijä(t)</b> Laine-Ylijoki, Jutta, Wahlström, Margareta, Peltola, Kari, Pihlajaniemi, Miina & Mäkelä, Esa			
<b>Nimeke</b> <b>Seospolton tuhkien koostumus ja ympäristölaadunvarmistusjärjestelmä</b>			
<b>Tiivistelmä</b> <p>Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää metsäteollisuuden jätteiden ja turpeen seospoltoissa syntyvien tuhkien koostumusvaihtelut, ympäristökelpoisuus maarakentamisessa sekä seospolton ja käytettyjen polttoaineiden vaikutus syntyvän tuhkan laatuun. Lisäksi luotiin ehdotus seospolton tuhkien ympäristölaadunvarmistusjärjestelmäksi, joka sisältää tuhkien ympäristökelpoisuuden arviointiin soveltuvat näytteenottomenetelmät sekä tuhkien ympäristöominaisuuksien arviointikriteerit ja laadunvalvontamenetelmät.</p> <p>Tutkimukseen liittyvät koepolttojaksoja toteutettiin metsäteollisuuden jätteitä hyödyntävässä turvevoimalaitoksessa. Eri prosessiolosuhteilla ja polttoaineseossuhteilla tehtyjen koeajojaksojen avulla selvitettiin käytettyjen polttoaineiden ja prosessiolosuhteiden vaikutus syntyvän tuhkan koostumukseen sekä tuhkan ympäristöominaisuudet ja niihin vaikuttavat kriittiset parametrit. Tuhkien ympäristökelpoisuutta arvioitiin ensisijaisesti saatujen koostumustietojen ja karakterisointiliukoisuustestituloksien perusteella.</p> <p>Tuhkien sijoituskelpoisuuden arviointi perustuu edustavista näytteistä tutkittujen ympäristöominaisuuksien sekä tuhkien koostumusvaihtelujen tuntemiseen. Lisäksi on tärkeää tunnistaa tuhkan ominaisuuksiin ja koostumukseen vaikuttavat parametrit, kuten käytetyt polttoainejakeet sekä vallitsevat tai mahdollisesti muuttuvat ympäristöolosuhteet. Seospolton tuhkat vastaavat koostumukseltaan ja liukoisuudeltaan tyypillisiä kivihiilen ja turpeen lentotuhkia. Lietteen oheispolto ei lisännyt tuhkan kokonaispitoisuuksia eikä vaikuttanut tässä yhteydessä tutkittuihin liukoisuusominaisuuksiin. Kromi- ja vanadiinipitoisuudet olivat tutkituissa tuhkissa pienempiä kuin yleensä kivihiilen lentotuhkassa todetut pitoisuudet.</p> <p>Julkaisussa käsitellään myös ympäristökelpoisuuden arviointiin soveltuvien menetelmien laadunvarmistusta. Liukoisuustutkimusten laadunvarmistusta varten esitetään menettelytapaesimerkki vertailumateriaalin valmistuksesta, karakterisoinnista ja liukoisuusominaisuuksien arvioinnista sekä kelpoisuusmenetelmien arvioimiseksi tehtyjen vertailumittausten tuloksia.</p>			
<b>Avainsanat</b> co-combustion, peat, wood fuels, industrial waste sludges, paper industry, fly ash, composition, sampling, solubility, environmental quality			
<b>Toimintayksikkö</b> VTT Prosessit, Biologinkuja 7, PL 1401, 02044 VTT			
<b>ISBN</b> 951-38-5891-X (nid.) 951-38-5892-8 (URL: <a href="http://www.inf.vtt.fi/pdf/">http://www.inf.vtt.fi/pdf/</a> )		<b>Projektinnumero</b> K8SU00439	
<b>Julkaisu-aika</b> Toukokuu 2002	<b>Kieli</b> Suomi, engl. abstr.	<b>Sivuja</b> 51 s. + liitt. 59 s.	<b>Hinta</b> C
<b>Projektin nimi</b>		<b>Toimeksiantaja(t)</b> Tekes, Fortum Power and Heat Oy, Metsä-Serla Oyj, Simpeleen kartonkitehdas, Foster Wheeler Energia Oy, Vapo Oy	
<b>Avainnimeke ja ISSN</b> VTT Tiedotteita – Research Notes 1235-0605 (nid.) 1455-0865 (URL: <a href="http://www.inf.vtt.fi/pdf/">http://www.inf.vtt.fi/pdf/</a> )		<b>Myynti:</b> VTT Tietopalvelu PL 2000, 02044 VTT Puh. (09) 456 4404 Faksi (09) 456 4374	



Published by



Vuorimiehentie 5, P.O.Box 2000, FIN-02044 VTT, Finland  
Phone internat. +358 9 4561  
Fax +358 9 456 4374

Series title, number and  
report code of publication

VTT Research Notes 2141  
VTT-TIED-2141

Author(s) Laine-Ylijoki, Jutta, Wahlström, Margareta, Peltola, Kari, Pihlajaniemi, Miina & Mäkelä, Esa			
Title <b>Environmental properties of fly ash from the co-combustion and an environmental quality assurance system</b>			
Abstract <p>The aim of the present research was to characterise the compositional variations of fly ash from co-combustion of peat, wood and biological paper work sludge, environmental acceptability of fly ashes and the correlation of used fuels on ash end-quality. In addition a proposed system for environmental quality assessment of fly ashes was established, including sampling methods for environmental qualification of ashes, assessment criteria for environmental properties of ashes and quality control methods.</p> <p>The combustion cycles related to the research were conducted at a peat-fired power plant utilising forest industrial waste. By varying process conditions and fuel compositions during the combustion cycles the effects on fly ash composition, environmental properties and critical parameters relating to these were established. The environmental acceptability of ashes was primarily assessed through obtained compositional data and results from characteristic leaching tests.</p> <p>The evaluation of environmental acceptability of ashes is based on environmental properties and compositional variations of representative ash samples. It is also very important to identify the parameters influencing ash properties and compositions, such as fuel fractions, prevailing and possibly changing pH-conditions. Ashes from co-combustion are similar to peat and coal fly ashes in terms of composition and leaching properties. The supplementary combustion of sludge did not increase the overall concentration of ashes and did not have an influence on studied leaching properties. The Chromium and Vanadium concentrations were lower in the studied ash samples than those typically found in coal fly ashes.</p> <p>The quality control methods suitable for environmental qualification assessments are also discussed in the present paper. For quality control of leaching tests an example procedure on manufacturing of reference material, characterisation and assessment of leaching properties is presented. Included are also results from reference measurements to assess environmental acceptance methods.</p>			
Keywords co-combustion, peat, wood fuels, industrial waste sludges, paper industry, fly ash, composition, sampling, solubility, environmental quality			
Activity unit VTT Processes, Biologinkuja 7, P.O.Box 1401, FIN-02044 VTT, Finland			
ISBN 951-38-5891-X (soft back ed.) 951-38-5892-8 (URL: <a href="http://www.inf.vtt.fi/pdf/">http://www.inf.vtt.fi/pdf/</a> )		Project number K8SU00439	
Date May 2002	Language Finnish, Engl. abstr.	Pages 51 p. + app. 59 p.	Price C
Name of project		Commissioned by Tekes, Fortum Power and Heat Oy, Metsä-Serla Oyj, Simpeleen kartonkitechdas, Foster Wheeler Energia Oy, Vapo Oy	
Series title and ISSN VTT Tiedotteita – Research Notes 1235-0605 (soft back edition) 1455-0865 (URL: <a href="http://www.inf.vtt.fi/pdf/">http://www.inf.vtt.fi/pdf/</a> )		Sold by VTT Information Service P.O.Box 2000, FIN-02044 VTT, Finland Phone internat. +358 9 456 4404 Fax +358 9 456 4374	

Tutkimuksessa selvitettiin metsäteollisuuden jätteiden ja turpeen seospolton syntyvien tuhkien koostumusvaihtelut, ympäristökelpoisuus maarakentamisessa sekä seospolton ja käytettyjen polttoaineiden vaikutus syntyvän tuhkan laatuun. Julkaisussa annetaan ehdotus seospolton tuhkien ympäristölaadunvarmistusjärjestelmäksi, joka sisältää tuhkien ympäristökelpoisuuden arviointiin soveltuvat näytteenottomenetelmät sekä tuhkien ympäristöominaisuuksien arviointikriteerit ja laadunvalvontamenetelmät.

Tuhkien sijoituskelpoisuuden arviointi perustuu edustavista näytteistä tutkittujen ympäristöominaisuuksien sekä tuhkien koostumusvaihtelujen tuntemiseen. Lisäksi on tärkeätä tunnistaa tuhkan ominaisuuksiin ja koostumukseen vaikuttavat parametrit, kuten käytetyt polttoainejakeet sekä vallitsevat tai mahdollisesti muuttuvat pH-olosuhteet. Seospolton tuhkien todettiin vastaavan koostumukseltaan ja liukoisuudeltaan tyypillisiä kivihiilen ja turpeen lentotuhkia. Lietteen oheispoltto ei siten lisännyt tuhkan kokonaispitoisuuksia eikä vaikuttanut tutkittuihin liukoisuusominaisuuksiin.

---

Tätä julkaisua myy  
VTT TIETOPALVELU  
PL 2000  
02044 VTT  
Puh. (09) 456 4404  
Faksi (09) 456 4374

Denna publikation säljs av  
VTT INFORMATIONSTJÄNST  
PB 2000  
02044 VTT  
Tel. (09) 456 4404  
Fax (09) 456 4374

This publication is available from  
VTT INFORMATION SERVICE  
P.O.Box 2000  
FIN-02044 VTT, Finland  
Phone internat. + 358 9 456 4404  
Fax + 358 9 456 4374

---