



Jutta Laine-Ylijoki, Jari-Jussi Syrjä &
Margareta Wahlström

Röntgenfluoresenssimenetelmät kierrätyspolttoaineiden pikalaadunvalvonnassa

Röntgenfluoresenssimenetelmät kierrätyspolttoaineiden pikalaadunvalvonnassa

Jutta Laine-Ylijoki, Jari-Jussi Syrjä & Margareta Wahlström

VTT Prosessit



ISBN 951-38-6184-8 (nid.)
ISSN 1235-0605 (nid.)

ISBN 951-38-6185-6 (URL: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/>)
ISSN 1455-0865 (URL: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/>)

Copyright © VTT 2003

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 1602, 02044 VTT
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 456 7026

VTT Processer, Biologgränden 7, PB 1602, 02044 VTT
tel. växel (09) 4561, fax (09) 456 7026

VTT Processes, Biologinkuja 7, P.O.Box 1602, FIN-02044 VTT, Finland
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 456 7026

Toimitus Maini Manninen

Otamedia Oy, Espoo 2003

Laine-Ylijoki, Jutta, Syrjä, Jari-Jussi & Wahlström, Margareta. Röntgenfluoresenssimenetelmät kierrätyspolttoaineiden pikalaadunvalvonnassa [X-ray fluorescence methods in the rapid quality control of wastederived fuels]. Espoo 2003. VTT Tiedotteita – Research Notes 2215. 39 s. + liitt. 8 s.

Avainsanat recovered fuels, quality control, properties, X-ray fluorescence, calibration, sampling, chemical analysis, arsenic, copper, chromium

Tiivistelmä

Tutkimuksen tavoitteena oli arvioida kaupallisen kenttäkäyttöisen röntgenmenetelmän soveltuvuus kierrätyspolttoaineiden pikalaadunvalvontaan. Tutkimuksessa selvitettiin pika-analysointiin soveltuvat näytteenotto- ja esikäsittelymenetelmät eri kierrätyspolttoainejakeille ja suoritettiin kenttämenetelmän soveltuvuuden arvioimiseksi menetelmävertailu.

Tutkimukseen liittyvät kierrätyspolttoaineiden näytteenotot toteutettiin jätteenkäsittelylaitoksessa. Haitta-aineiden osalta keskityttiin lähinnä kloorin, arseenin, kromin ja kuparin määrittämiseen. Soveltuvien näytteenotto- ja esikäsittelymenetelmien sekä tutkimuksen käyttöön luovutetun röntgenlaitteen testaamiseksi mittauksissa selvitettiin mm. näytteen kosteuden ja raekoon vaikutusta, tunkeutumissyvyyttä sekä mittausajan ja toistomäärän vaikutusta. Lisäksi vertailumäärittäyksiä suoritettiin myös laboratoriomitta-kaavan röntgenfluoresenssilaitteella sekä märkäkemiallisin menetelmin.

Tutkimuksessa testatun kenttälaitteen käyttö oli helposti opittavissa ja nopeaa. Sen sijaan menetelmän luominen, kalibrointi sekä multikomponenttianalyysi vaati asiantuntemusta ja huolellista paneutumista. Raskasmetallit voitiin määrittää kohtuullisella tarkkuudella, mutta kloorin havaitseminen muodostui ongelmalliseksi sekä matriisihäiriöiden että laitekonfiguraation vuoksi. Mittauksia valmisteltaessa tulee arvioida kriittiset mittaussparametrit ja niiden vaikutus varsinkin, jos matriisi on kovin heterogeeninen ja pitoisuusvaihtelu suuria. Näytteen käsittely olisi suoritettava huolellisesti, ja esimerkiksi kierrätyspolttoaineiden osalta olisi suositeltavaa käyttää puristettua tablettia tulosten hajonnan pienentämiseksi.

Murskatun kierrätyspolttoaineen laadunvalvontaa vaikeuttaa materiaalin heterogeenisuus ja merkittävä koostumusvaihtelu. Lisäksi tiettyjen komponenttien osalta saatujen tulosten hajonta on käytetystä analyysimenetelmästä riippumatta huomattava. Materiaalin heterogeenisuuden vuoksi edustava näytteenotto, esikäsittely ja analysointi oli käytännössä vaikeasti toteutettavissa ja koostumusvaihtelujen vuoksi pistokoe- tai kokoomanäyte ei kaikissa tapauksissa kuvaa tietyn materiaalivirran pitkäaikaislaatua. Vaihtoehtoja kierrätyspolttoaineiden pikalaadunvalvontaan ovat suoraan linjalla tapahtuva murskaamattoman materiaalin pikatunnistus ja erottelu sekä käsittelylaitoksen portilla kuormasta tapahtuva pistokoeluonteinen valvonta. Kierrätyspolttoaineiden laadunvalvontaan tulisi lisäksi liittää jollain tasolla myös syntyvän tuhkan laadunarviointi.

Laine-Ylijoki, Jutta, Syrjä, Jari-Jussi & Wahlström, Margareta. Röntgenfluoresenssimenetelmät kierrätyspolttoaineiden pikalaadunvalvonnassa [X-ray fluorescence methods in the rapid quality control of wastederived fuels]. Espoo 2003. VTT Tiedotteita – Research Notes 2215. 39 p. + app. 8 p.

Keywords recovered fuels, quality control, properties, X-ray fluorescence, calibration, sampling, chemical analysis, arsenic, copper, chromium

Abstract

The aim of this research was to assess the suitability of field portable X-ray fluorescence analyser to rapid quality control of recovered fuels. The sampling and sample treatment methods applicable for rapid analysis of different recovered fuel fractions were studied and a comparative study of other applicable analysis methods was completed.

Sampling of recovered fuels related to the research was conducted at a waste treatment plant. Of harmful materials, quantification studies were concentrated to Chlorine, Arsenic, Chrome and Copper. In order to assess applicable sampling and precondition methods, along with testing the X-ray fluorescence equipment released to the study, measurements were taken to find out the impact of sample humidity and grain size, penetration depth, measurement time and number of repetitions. Additional references were measured with a laboratory-scale X-ray fluorescence equipment and traditional wet-chemical methods.

The quality control of crushed fuels is impeded by material heterogeneity and significant compositional variance. Also the dispersion of results related to certain components was notably high regardless of the used analysis method. Due to material heterogeneity representative sampling, preconditioning and analysis is in practice difficult to accomplish and due to compositional variance a point or composite sample does not in all cases represent the long-term quality of certain material flows. Possible options for quality control of recovered fuels are a rapid on-line detection and separation of uncrushed material or a spot check directly from transported load at the gate of the treatment plant.

The use of tested field equipment was easy and fast to learn. On the other hand, the generation of testing method, calibration and multi-component analysis requires expertise and careful attention. The heavy metal elements could be defined with reasonable accuracy, but Chlorine detection turned out to be problematic due to matrix interference and equipment configuration. When preparing the measurements, the critical measurement parameters and their influence should be carefully assessed, especially if the subject material is very heterogenic and compositional variances big. Samples should be carefully handled, and for example with waste-derived matrices, it is recommended that a pressed tablet be used to lower the dispersion of results.

Alkusanat

Tämä tutkimus kuului osana Tekesin Jätteiden energiakäyttö -ohjelmaan. Tutkimuksessa selvitettiin kenttäkäyttöisen röntgenmenetelmän soveltuvuutta kierrätyspolttoaineiden tiettyjen kriittisten haitta-aineiden määrittämiseen. Lisäksi tutkimuksen yhteydessä kehitettiin kierrätyspolttoaineiden pika-analysointiin soveltuvia näytteiden esikäsittelymenetelmiä ja kartoitettiin kriittisten komponenttien seurantaan soveltuvia kriteereitä.

Tutkimusta rahoittivat Tekesin lisäksi Metorex International Oy, Pirkanmaan Jätehuolto Oy, Rumen Oy, YTV ja VTT Kemiantekniikka. Tutkimuksen johtoryhmään kuuluivat seuraavat henkilöt:

Jukka Paavilainen, YTV, puheenjohtaja
Martti Korkiakoski, Tekes
Kari Korpiola, Metorex International Oy
Olli Makkonen, Rumen Oy
Pentti Rantala, Pirkanmaan Jätehuolto Oy

Esa Mäkelä, VTT Prosessit
Margareta Wahlström, VTT Prosessit
Jutta Laine-Ylijoki, VTT Prosessit, sihteeri.

Tutkimuksen vastuullisena johtajana oli Esa Mäkelä, VTT Prosessit ja projektipäällikkönä toimi tutkija Jutta Laine-Ylijoki, VTT Prosessit. Tutkimusryhmässä olivat mukana erikoistutkija Margareta Wahlström, VTT Prosessit ja tutkimusjärjoittelija Jari-Jussi Syrjä, VTT Prosessit.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	3
Abstract.....	4
Alkusanat.....	5
1. Johdanto.....	9
2. Lähtökohta ja tavoitteet.....	10
3. Kierrätyspolttoaineiden koostumus ja tavoitepitoisuudet.....	11
3.1 Haitta-aineet ja niiden ominaisuudet.....	11
3.2 Tavoitepitoisuudet.....	13
4. Röntgenfluoresenssimenetelmä.....	16
4.1 Menetelmän teoriaa.....	16
4.2 Röntgenfluoresenssianalysaattorin toimintaperiaate.....	16
4.2.1 Aallonpituusdispersiiviset XRF-analysaattorit.....	17
4.2.2 Energiadiispersiiviset XRF-analysaattorit.....	17
4.3 Kenttäröntgenfluoresenssianalysaattorit.....	18
4.3.1 Kaupalliset kenttäfluoresenssianalysaattorit.....	18
4.3.2 Tuotekehityksen nykytilanne ja tulevaisuuden näkymät laitevalmistajan kannalta.....	20
4.4 Röntgenfluoresenssimittaukset.....	21
4.4.1 Näytteenotto ja esikäsittely.....	21
4.4.2 Kvalitatiivinen analyysi.....	21
4.4.3 Kvantitatiivinen analyysi.....	22
5. Kierrätyspolttoaineiden laadunvalvontatutkimus.....	23
5.1 Toteutus.....	23
5.2 Laitoksen kuvaus.....	23
5.3 Näytteenotot ja näytteiden käsittely.....	24
5.4 Laboratoriotutkimukset.....	25
5.5 Arseenin, kuparin ja kromin määrittäminen kenttäkäyttöisellä XRF-laitteella.....	26
5.5.1 X-MET 1000 -kenttäanalysaattori.....	26
5.5.2 Mittausohjelma.....	27
5.5.3 Kriittiset mittausparametrit.....	27
5.5.4 Kalibrointi.....	28
5.5.5 Tulokset.....	29
5.5.5.1 Röntgensäteilyn läpikulkeutuvaisuus.....	29

5.5.5.2	Kosteuden vaikutus	30
5.5.5.3	Näytteen käsittelyn vaikutus mittaustuloksiin	31
5.5.5.4	Kalibroinnin vaikutus mittaustuloksiin.....	32
5.5.5.5	Mittausajan ja toistomittausten lukumäärän vaikutus	33
5.5.5.6	Menetelmävertailu	34
5.5.6	X-MET 1000 -laitteiston soveltuvuusalue ja rajoitukset	35
5.6	Kierrätyspolttoaineiden laatu.....	35
6.	Johtopäätökset.....	37
6.1	Röntgenfluoresenssimenetelmien soveltuvuus ja rajoitukset.....	37
6.2	Kierrätyspolttoaineiden laadunvalvonta.....	38
	Kirjallisuus	39

Liitteet

- Liite 1: Teoreettinen arvio arseenin, kromin ja kuparin pitoisuuksista tuhkassa
- Liite 2: Näytteenottosuunnitelma
- Liite 3: Näytteiden käsittely ja jako
- Liite 4: Kalibrointistandardit
- Liite 5: Läpätunkeutuvuustutkimukset
- Liite 6: X-MET–1000 laitteistolla mitattujen kierrätyspolttoaineiden arseeni-, kupari- ja kromipitoisuudet eri ajankohtina

1. Johdanto

Voimalaitoksilla tapahtuva jätemateriaalien oheispoltto on viime vuosina huomattavasti yleistynyt. Yritysten mielenkiintoa polttokelpoisten jätteiden hyödyntämiseen energiantuotannossa lisäävät alentuneiden raaka-aine-, jäte- sekä kuljetuskustannusten vaikutuksesta syntyvät taloudelliset edut. Jätemateriaalien oheispoltto vähentää myös kaatopaikkakuormitusta, mitä voidaan pitää ympäristösuojelun kannalta edullisena. Jätteiden termisen hyötykäytön edellytyksenä kuitenkin on, että oheispoltossa syntyvät uudentyyppiset päästöt ja jätemateriaalit eivät omalta osaltaan rasita ympäristöä. Päästöjen ja jätteiden ominaisuuksiin vaikuttaa ratkaisevasti käytettävän polttoaineen laatu. Tämän vuoksi keväällä 2000 vahvistettiin SFS 5875 -standardi ”Jätteen jalostaminen kiinteäksi polttoaineeksi. Laadunvalvontajärjestelmä”, joka määrittää menettelytavan ja vaatimukset kiinteän kierrätyspolttoaineen valmistus- ja toimitusketjun laadunvarmistukselle.

Jätemateriaalien tehokasta termistä hyötykäyttöä voivat vaikeuttaa polttoaineessa mahdollisesti esiintyvät, polttoprosessiin sopimattomat aineet. Tällöin poltossa syntyvä tuhka saattaa muodostua vaikeasti loppusijoitettavaksi ongelmajätteeksi. Lisäksi polton kannalta haitallisia ovat myös PVC-muovin sisältämä kloori sekä metallinen alumiini. Valmistukseen tai polttoon tuleva polttoaineen jatkuva, tehokas laadunvarmistus edellyttää siten nopeaa, paikan päällä tapahtuvaa (on-line) sekä riittävän luotettavaa haitallisten tai polttoon sopimattomien aineiden tunnistamista. Tällöin mahdolliset ongelma-aineet voidaan tunnistaa ja erotella jo ennen polttoprosessia ja siten ennalta ohjata syntyvien päästöjen ja jätteiden ominaisuuksia.

2. Lähtökohta ja tavoitteet

Jätteiden ja erilaisten lietteiden poltto voidaan toteuttaa joko polttamalla jäte jätteenpolttolaitoksissa tai käyttämällä jätettä ns. sekundäärisenä polttoaineena seospolttona olemassa olevissa kattiloissa. Tällöin näitä kierrätys- eli REF-polttoaineita voidaan polttaa tai kaasuttaa soveltuvissa arina- ja leijupetikattiloissa nykyisen päästölainsäädännön puitteissa tyypillisesti 10–40 %:iin saakka. Suomessa on tällä hetkellä noin 40 arina-, kiertopeti- ja leijukerroskattilaa, joissa poltetaan lajiteltua jätettä seospolttona. Kauko- ja aluelämpökattiloissa ei lajitelluilla jätteillä juuri ongelmia esiinny, mutta sen sijaan voimakattiloiden höyryntuotanto asettaa suurempia laatuvaatimuksia polttoprosessille ja sitä kautta käytettäville polttoaineille. Voimalaitoksen laitteistojen kannalta kriittisiä tekijöitä ovat kattilan likaantumiseen ja tuhkan sulamiseen vaikuttavat alkuaineet ja komponentit.

Polttoaineessa olevan kromilla, kuparilla ja arseenilla (CCA) kyllästetyn puun tiedetään aiheuttavan ongelmia voimalaitosten polttoprosessissa ja heikentävän syntyvien tuhkien ympäristökelpoisuutta. Lisäksi EU on luokitellut CCA-puujätteen ongelmajätteeksi, minkä vuoksi em. materiaalin erottelu muusta materiaalivirrasta on erittäin tärkeää. Myös polttoaineen sisältämä kloori on poltossa haitallinen korrodoivan vaikutuksensa ja haitallisten päästöjen syntymisen (dioksiini, HCl) vuoksi.

Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää kenttäkäyttöisen röntgenmenetelmän soveltuvuus kierrätyspolttoaineiden kriittisten haitta-aineiden, lähinnä arseenin, kromin, kuparin ja kloorin määrittämiseen. Lisäksi tutkimuksessa kehitettiin pika-analysointiin soveltuvat yksinkertaiset ja nopeat näytteenotto- ja esikäsittelymenetelmät sekä kartoitettiin kierrätyspolttoaineiden kriittisten komponenttien seurantaan soveltuvia kriteerejä.

3. Kierrätyspolttoaineiden koostumus ja tavoitepitoisuudet

Kierrätyspolttoaineiden valmistuksessa käytettävät materiaalit tuotetaan jätehuollossa syntypaikkalajittelun kautta. Suomessa käytössä olevista kierrätyspolttoaineista suurin osa valmistetaan kolmesta jätetyypistä: rakennuspuujätteestä, teollisuuden ja kaupan pakkausjätteestä (ns. energiajäte) ja kotitalousjätteestä (ns. kuivajäte).

3.1 Haitta-aineet ja niiden ominaisuudet

Kierrätyspolttoaineet sisältävät perinteisten polttoa häiritsevien aineiden, kuten alkali-metallit ja kloori, lisäksi erilaisia metalleja, jotka vaikeuttavat merkittävästi polttoprosessin toimintaa tai aiheuttavat poltossa syntyvän tuhkan muodostumisen ongelmajätteenä. Jätteiden soveltuvuutta polttoainekäyttöön haittaavat mm. halogeenit, bromi, fluori, kloorisuolat, metallinen alumiini ja kestopuun (CCA-puu) sisältämät arseni, kromi ja kupari. Klooria esiintyy pääasiassa kahdessa muodossa, ja se on poltossa haitallinen korrodoivan vaikutuksensa ja haitallisten päästöjen syntymisen (dioksiini, HCl) vuoksi. Bromia ja fluoria REF-polttoaineisiin kulkeutuu palonsuoja-aineista ja teflonista. Metallinen alumiini on peräisin lähinnä erilaisista pakkauksista. (Moilanen 2000)

CCA-puuta poltettaessa noin 95 % arsenista sekä 75 % kromista ja kuparista konsentroituvat lentotuhkaan. Loput raskasmetalleista menevät pääasiallisesti pohjatuhkaan (Harju *et al.* 2001). Puupohjaisia polttoaineita poltettaessa lentotuhkaa arvioidaan muodostuvan käytetyn polttoaineen laadusta ja polttoprosessista riippuen noin 2–3 %. Vastaavasti pohjatuhkaa muodostuu noin 0,6–1,2 %. Taulukkoon 1 on koottu arvioita metallien jakautumisesta lento- ja pohjatuhkan välille turpeen ja purun seospoltossa kierto-
petikattilassa sekä kyllästetyn puun keskimääräisistä CCA-metallipitoisuuksista. (Harju *et al.* 2001, Kyllästämöryhmä 1991)

Taulukko 1. Arvio metallien jakautumisesta lento- ja pohjatuhkan välillä turpeen (70 % ja purun (30 %) seospoltossa (Harju et al. 2001).

Metalli	Lentotuhka (%)	Pohjatuhka (%)
Arseni	95	5
Kadmium	97	3
Kromi	75	25
Kupari	75	25
Elohopea	70	30
Mangaani	80	20
Molybdeeni	92	8
Nikkeli	80	20
Lyijy	80	20

Muita kierrätyspolttoaineiden sisältämiä haitta-aineita ovat esimerkiksi boori, magnesium, tina, sinkki, lyijy ja kupari sekä teräksen ja eri metallilaatujen sisältämät: kromi, vanadiini, koboltti ja antimoni. Booriyhdisteet, joita esiintyy esimerkiksi palonsuoja-aineissa, kuitulasissa ja tekstiileissä, alentavat tuhkan sulamislämpötiloja. (Moilanen 2000)

Taulukkoon 2 on koottu tietoja kierrätyspolttoaineiden ja perinteisten biopolttoaineiden sekä puhtaan puun pitoisuustasoista.

Taulukko 2. Kierrätyspolttoaineiden ja perinteisten biopolttoaineiden sekä puhtaan puun pitoisuustasoja (Harju et al. 2001, Laine-Ylijoki et al. 2002, Pirkanmaan Jätehuolto 2001).

Aine	Yksikkö	POLTTOAINEET					PUHDAS PUU	
		REF	Seos*	Seos**	Turve	Turve	Mäntykuori	Mänty
Menetelmä		SFS 5875	XRF	Märkäkemia	XRF	märkäkemia	XRF	XRF
Hiili	p-%	47—59						
Vety	p-%	4,0—7,4						
Typpi	p-%	0,5—2,6						
Happi	p-%	24—37						
Rikki, S	p-%	0,11—0,29	0,18		0,37		0,03	< 0,01
Kloori, Cl	p-%	0,20—1,0	0,03	0,02	0,05	0,033	< 0,01	< 0,01
Metallinen alumiini	p-%	0,10—0,58						
Natrium, Na	g/kg	0,24—5,0	0,3		0,5		< 0,1	< 0,1
Magnesium, Mg	g/kg		0,6		0,7		0,3	< 0,1
Alumiini, Al	g/kg	4,2—28	2,2		3,1		0,6	< 0,1
Pii, Si	g/kg		4,2		7,1		0,6	0,2
Fosfori, P	g/kg		0,4		0,3		0,2	< 0,1
Kalium, K	g/kg	0,2—156	1,1		0,6		0,8	0,2
Kalsium, Ca	g/kg		6,1		4,4		4,4	0,4
Antimoni, Sb	mg/kg	7,0—22						
Arseeni, As	mg/kg	1—163		1,7		0,9		
Bromi, Br	mg/kg		< 100		< 100			
Koboltti, Co	mg/kg	2—25						
Kromi, Cr	mg/kg	31—155	< 100	3,7	< 100	4	< 100	< 100
Kupari, Cu	mg/kg	33—840					< 100	< 100
Lyijy, Pb	mg/kg	23—184		4,6			< 100	< 100
Mangaani, Mn	mg/kg	69—325	200	61	100	35	100	70*
Nikkeli, Ni	mg/kg	3,4—32	< 100		< 100			
Rauta, Fe	mg/kg	2500—2500	2400		4167		300	90*
Sinkki, Zn	mg/kg	180—930	100		< 100		< 100	< 100
Tina, Sn	mg/kg	4,3—4,5						
Tallium, Tl	mg/kg	10—10						
Titaani, Ti	mg/kg		100		133		< 100	< 100
Vanadiini, V	mg/kg	0,01—50						

* Kuori, puu, paperi

** Turve, puru

3.2 Tavoitepitoisuudet

Suomessa on kierrätyspolttoaineiden laadun hallitsemiseksi koko tuotantoketjussa kierrätyspolttoaineille luotu laadunvalvontastandardi: SFS 5875 ”Jätteen jalostaminen kiinteäksi polttoaineeksi. Laadunvalvontajärjestelmä”. Lisäksi eurooppalaisen standardointijärjestö CEN:n alaisuuteen on keväällä 2002 perustettu kiinteiden kierrätyspolttoaineiden karakterisointiin keskittyvä teknillinen komitea TC 343 ”Solid Recovered Fuels”. Komitean sihteeristöä pitää suomalainen SFS ja tehtäväalueena on kiinteiden kierrätyspolttoaineiden luokittelu, ominaisuuksien määrittämiseen liittyvät menetelmät, näytteenotto ja esikäsittely sekä niihin liittyvä terminologia (Frankenhaeuser 2002).

Standardi SFS 5875 määrittelee menettelytavan vaatimuksineen, jota käyttäen syntypaikkalla lajitellusta jätteestä energiantuotantoon valmistetun kiinteän kierrätyspolttoaineen laatu voidaan hallita ja ilmoittaa yksiselitteisesti. Standardi kattaa koko hankintaketjun jätteiden syntypaikkalajittelusta valmiin kierrätyspolttoaineen toimitukseen, ja sen mukaan kierrätyspolttoaineiden käyttö edellyttää vähän haitta-aineita ja epäpuhtauksia sisältäviä materiaaleja, hyvää syntypaikkalajittelua sekä asianmukaista valmistusprosessia. Kierrätyspolttoaineen valmistajan ja käyttäjän tulee yhteisesti sopia laadunvalvontamenettelystä siten, että se palvelee kaikkia osapuolia ja täyttää ympäristönsuojelulle asetetut vaatimukset. Muutoin kierrätyspolttoaineen laadusta ja laadunvalvonnasta vastaa valmistaja. Lisäksi standardi 5875 sisältää kierrätyspolttoaineiden laatuluokituksen raja-arvoineen toimitusrajalalla (taulukko 3) sekä tuoteselostemallin.

Taulukko 3. Kierrätyspolttoaineiden laatuluokitus (SFS 5875).

Ominaisuus kuiva-aineessa	Yksikkö	Ilmoitustarkkuus	Laatuluokitus			Raja-arvon kohdistuminen
			I	II	III	⁶⁾
Klooripitoisuus	m-%	0,01	< 0,15	< 0,50	< 1,50	⁶⁾
Rikkipitoisuus	m-%	0,01	<0,20	< 0,30	< 0,50	⁶⁾
Typpipitoisuus	m-%	0,01	< 1,00	< 1,50	< 2,50	⁶⁾
Kalium- ja natriumpitoisuus	m-%	0,01	< 0,20	< 0,40	< 0,50	⁶⁾
Alumiinipitoisuus	m-%	0,01	³⁾	⁴⁾	⁵⁾	⁶⁾
Elohopeapitoisuus	mg/kg	0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,5	⁶⁾
Kadmiumpitoisuus	mg/kg	0,1	< 0,1	< 4,0	< 5,0	⁶⁾

1) Yhteenlaskettu (K+Na) vesiliukaisen ja ionivaihtuvan osan pitoisuus kuiva-aineessa.
 2) m-% tarkoittaa massan osuutta prosentteina.
 3) Metallista alumiinia ei sallita, mutta se on hyväksyttävissä ilmoitustarkkuuden rajoissa.
 4) Syntypaikkalajittelulla ja polttoaineen valmistusprosessilla pyritään poistamaan metallinen alumiini.
 5) Metallinen alumiinipitoisuus sovitaan erikseen.
 6) Raja-arvo kohdistuu enintään 1 000 m³:n tai yhden kuukauden aikana valmistettuun tai toimitettuun polttoainemäärään ja tulee verifioida vähintään vastaavalla tiheydellä.

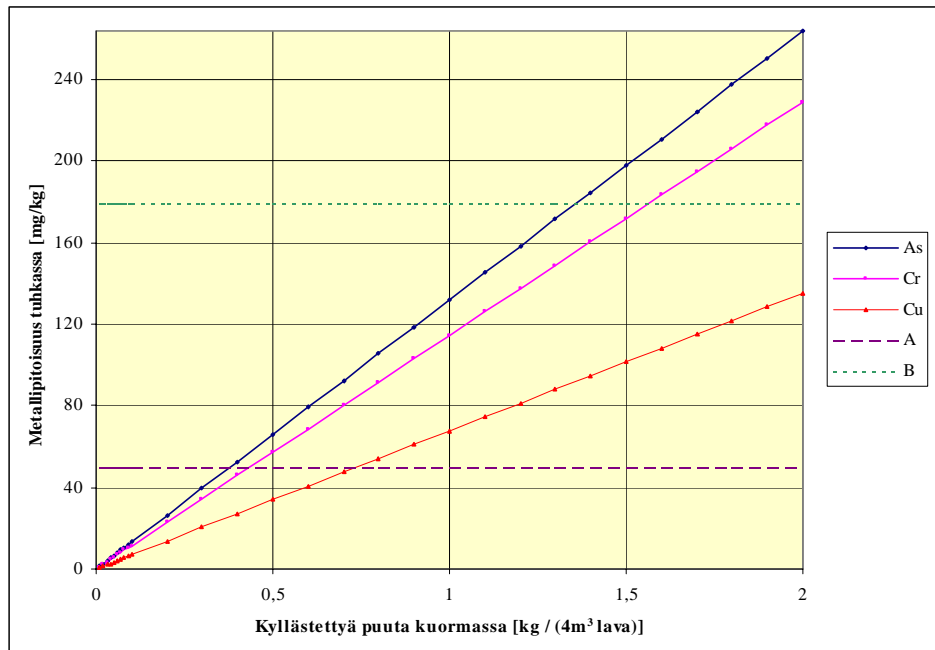
Standardin 5875 laatuluokitus ei sisällä elohopea- ja kadmiumpitoisuutta lukuun ottamatta laatukriteerejä muille kierrätyspolttoaineiden mahdollisille haitallisille metalleille. Tuoteselosteen mukainen laadunvalvonta edellyttää kuitenkin useiden muidenkin metallien jatkuvaa tutkimista.

Kierrätyspolttoaineiden arseenin, kromin ja kuparin kriittisten tavoitetasojen määrittelyssä voidaan soveltaa esimerkiksi tuhkalle annettuja kriteerejä, kun ko. haitta-aineiden käyttäytyminen polttoprosessissa ja jakaantuminen tuhkiin tunnetaan (vrt. ed. kappale). On kuitenkin otettava huomioon, että tuhkan kriittisten komponenttien kokonaispitoisuus ei suoraan kuvaa niiden liukoisuutta ja sitä kautta ympäristövaikutuksia. Esimerkkinä voidaan mainita kromi, jonka kuusiarvoinen, erittäin myrkyllinen muoto on lähes 100 %:sti vesiliukoinen, kun taas kolmiarvoinen muoto on melko niukkaliukoinen (noin 1 %).

Taulukkoon 4 on koottu tuhkan ympäristökelpoisuudelle esitettyjä kriteerejä ja kuvassa 1 on esitetty teoreettisten laskujen perusteella saatu arvio arseenin, kromin ja kuparin pitoisuuksista tuhkassa, kun polttoaineena on oletettu käytettävän eri määriä kyllästettyä puuta sisältävä 4 m³:n polttoainekuorma. Laskelmien perusteet on esitetty liitteessä 1.

Taulukko 4. Tuhkan ympäristökelpoisuudelle esitettyjä kriteerejä. (VnA-luonnos 2001, Wahlström et al. 2001, EPA 2001)

	Kivihiilen LT Pitoisuusraja-arvo mg/kg	Seospolton LT Pitoisuusraja-arvo mg/kg	Kaatoaikkakelpoisuus- esimerkki Liukoiset metalliyhdisteet mg/kg	Kivihiilen ja seospolton LT Liukoisuusraja-arvo mg/kg	EPA Havaittavuusraja mg/kg
Arseeni	65	50	20	0,85	40
Kromi	270	180	5	5,1	150
Kupari	180	650	50	-	50

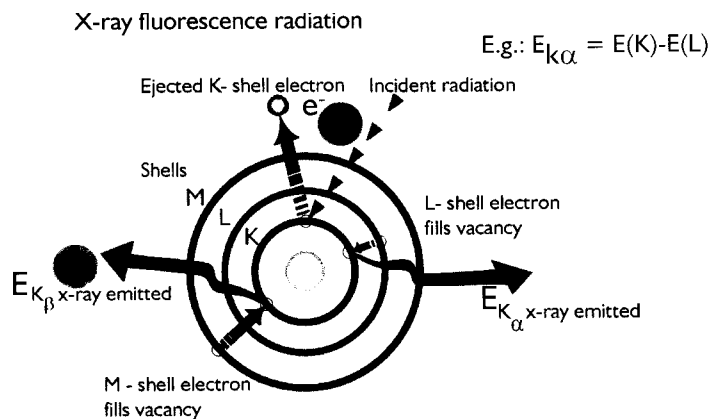


Kuva 1. Teoreettinen arvio arseenin, kromin ja kuparin pitoisuuksista tuhkassa, kun polttoaineena on oletettu käytettävän eri määriä kyllästettyä puuta sisältävä 4 m³:n polttoainekuorma. Viiva A kuvaa arseenin ja viiva B kromin kokonaispitoisuudelle esitettyä raja-arvoa seospolton polton lentotuhkassa (VnA-luonnos 2001).

4. Röntgenfluoresenssimenetelmä

4.1 Menetelmän teoriaa

Röntgenfluoresenssimenetelmää (XRF) käytetään sekä kvalitatiiviseen että kvantitatiiviseen analysointiin. Tutkittavaa materiaalia säteilytetään röntgensäteilyn aallonpituudella toimivilla säteilylähteillä, yleensä röntgenputken avulla. Röntgensäteilyn energia riittää sinkoamaan alkuaineiden sisimmältä kuorelta elektronin pois ytimen vaikutuspiiristä. Elektronivajaa atomi pyrkii energiainimiin korvaamalla poistuneen elektronin ulommalla kuorella olevalla elektronilla. Elektronin siirtymistä vastaava energiaero on spesifinen, sillä jokaisen alkuaineen elektronirakenne on erilainen. Tällöin syntyy kullekin alkuaineelle karakteristinen säteily, joka on tunnistettavissa (kuva 2). Pitoisuudet voidaan määrittää syntyvän säteilyn intensiteetin määrästä. (Skoog 1992)



Kuva 2. Röntgenfluoresenssi – karakteristisen säteilyn synty.

4.2 Röntgenfluoresenssianalysaattorin toimintaperiaate

Röntgensäteilyä syntyy elektronien osuessa aineeseen. Röntgenfluoresenssianalysaattorissa (XRF-analysaattorissa) säteilylähteenä on yleensä röntgenputki, jossa hehkulankakatodista lähtevien elektronien nopeutta kiihdytetään voimakkaassa sähkökentässä. Elektronien annetaan törmätä putken anodiin, ja törmätessään elektronit luovuttavat osan kineettisestä energiastaan lämpönä ja osan lyhytaaltoisena primäärisäteilynä, joka koostuu jarrutussäteilystä ja anodimateriaalin karakteristisesta säteilystä.

Tutkittava näytteen röntgenspektrin herätys tapahtuu röntgenputkesta lähtevän primäärisäteilyn avulla. Mikäli näyte sisältää anodimateriaalina käytettyä ainetta, sen spektri peittyy röntgenputken karakteristiseen säteilyyn ja sitä ei voida todeta. Yleisimmät röntgenputken materiaalit ovat wolframi, molybdeeni, kromi ja rhodium. Anodimateri-

aalia valittaessa on otettava huomioon sen lähettämän karakteristisen säteilyn aallonpituudet siten, että ne alkuaineet, joiden absorptiorajat ovat hiukan pidemmällä, heräävät paremmin.

Röntgenfluoresenssimenetelmällä voidaan analysoida kiinteitä, nestemäisiä ja kaasumaisia näytteitä. Menetelmän pitoisuusalue on laaja menetelmästä riippuen 0,0001 %:sta 100 %:iin. Näytteen esikäsittelyksi riittää tavallisesti homogenisointi, sillä analysointi tapahtuu lähes täysin pinta-analyysinä. Koska mittaus suoritetaan suoraan näytteestä ilman hajottavia toimenpiteitä, kuten liuotusta, näyte ei tuhoudu ja analysointi ei aiheuta käsiteltävää jätettä. Mittauspinnan tulee kuitenkin edustaa koko näytettä.

4.2.1 Aallonpituusdispersiiviset XRF-analysaattorit

Aallonpituusdispersiivisiä XRF-analysaattoreja (WDXRF-analysaattorit) käytetään yleisesti laboratorioissa semikvantitatiiviseen ja tarkkaan kvantitatiiviseen analysointiin. Alipaineessa näytekupissa olevasta näytteestä tuleva röntgensäteily johdetaan säteilyn yhdensuuntaistavan kollimaattorin läpi analyysikiteen pintaan, josta heijastuva säteily ohjataan toisen kollimaattorin läpi detektoriin. Detektorista tulevat pulssit vahvistetaan ja lasketaan. Analysaattorikiteen tehtävänä on jakaa näytteestä lähtevä fluoresenssisäteily eri aallonpituuksiin Braggin lain mukaisesti ja sen tärkeimpiä ominaisuuksia on hyvä heijastuskyky. Tavallisimmin käytettyjä analyysikiteitä ovat LIF(200), kvartsi(1011) ja PE(002). Detektoreina käytetään kevyemmällä alkuaineilla virtauslaskuria ja raskaimmilla alkuaineilla tuikelaskuria.

4.2.2 Energiadiispersiiviset XRF-analysaattorit

Suurin osa kenttä-XRF- eli FPXRF-analysaattoreista on ns. energiadiispersiivisiä XRF-analysaattoreita (EDXRF-analysaattorit), jotka koostuvat polykromaattisen säteilylähteen lisäksi näytteenpitimestä, puolijohdedetektorista sekä muista energioiden erottamiseen tarvittavista elektronisista komponenteista. Kollimaattorin ja analyysikiteen puuttumisen sekä detektorin ja näytteen välisen lyhyen välimatkan vuoksi käytettävät energiat kasvavat yli satakertaiseksi verrattuna aallonpituusdispersiiviseen analysaattoriin, jolloin myös heikompien säteilylähteiden, kuten radioaktiivisten isotooppien, käyttö on mahdollista. Energiadiispersiiviset analysaattorit ovat aallonpituusdispersiivisiä analysaattoreita huomattavasti edullisempia, mutta resoluutioltaan heikompia.

4.3 Kenttäröntgenfluoresenssianalysaattorit

Tällä hetkellä suurin osa kaupallisista kenttäanalysaattoreista on ns. energiadiispersiivisiä analysaattoreita, ja niissä säteilylähteinä ovat yleensä radioaktiiviset isotoopit, joskin uusia kenttäkäyttöön soveltuvia matalatehoisia röntgenputkia on tulossa markkinoille (kuva 3). Uusien röntgenfluoresenssimenetelmään perustuvia sovelluksia kehitetään jatkuvasti.



Kuva 3. X-MET 2000 -laite (kuva: Metorex International Oy).

4.3.1 Kaupalliset kenttäfluoresenssianalysaattorit

Valmistajien esittämiä teknisiä tietoja kenttämittauksiin soveltuvista kaupallisista röntgenfluoresenssianalysaattoreista on koottu taulukkoon 5. Röntgenfluoresenssimenetelmän ja sitä kautta analysaattoreiden soveltuvuusalueeseen vaikuttavat merkittävästi mittaustavoite, mitattavat alkuaineet, näytematriisi sekä näytteen pitoisuustasot, minkä vuoksi laitteiden soveltuvuus tulee arvioida tapauskohtaisesti. Valmistajien esittämiä yleisiä tietoja laitteiden soveltuvuudesta eri alkuaineiden määrittämiseen on koottu kuvaan 4.

Taulukko 5. Kaupallisia kenttäröntgenfluoresenssianalysaattoreita.

Malli:	X-MET 1000	XL-700s	TN 9000
Valmistaja:	Metorex Inc.	Niton Corp.	Thermo Measure Tech Analytical
Toimintaperiaate:	EDXRF	EDXRF	EDXRF
Detektori(t):	LEPS: Si(Li) SIPS: Si-PIN	Si-PIN	High resolution HgI ₂
Jäähdytys:	Sähkö	Sähkö	Sähkö
Säteilylähde / -lähteet:	⁵⁵ Fe, ¹⁰⁹ Cd, (²⁴⁴ Cm), ²⁴¹ Am-isotoopit	⁵⁵ Fe, ¹⁰⁹ Cd, ²⁴¹ Am- isotoopit	⁵⁵ Fe, ¹⁰⁹ Cd, ²⁴¹ Am-isotoopit
Komponenttien määrä:	3 (LEPS, SIPS & PC-yksikkö)	2 (detektori & data- yksikkö)	2 (detektori & datayksikkö)
Havaintoraja:	10–100 mg/kg	10–300 mg/kg	3–175 mg/kg
Ulkoiset mitat:	22,5 cm x 25,0 cm x 6,0 cm + 4,3 cm x 26,5 cm x 7,0 cm	21 cm x 7,6 cm x 4,8 cm	32 cm x 7,6 cm x 21,6 cm
Paino:	1,5 kg	1,13 kg	1,9 kg
PC-kytkentä	On	on	On

X-MET 1000										XL-700s										TN 9000																													
F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn								
Sb	Te	I	Xe	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U								

Kuva 4. Valmistajien esittämiä tietoja kaupallisilla analysaattoreilla määritettävistä alkuaineista.

X-MET 1000, XL-700s ja TN 9000 soveltuvat varsinaiseen *in-situ*-analysointiin eli analysointiin ilman alkuvalmisteluja paikanpäällä. Nämä analysaattorit toimivat energiadiispersiivisesti ja detektoreina ovat puolijohteet, kuten Si(Li), Si-PIN ja HgI₂. Laitteet eroavat toisistaan lähinnä detektorien toimintaperiaatteen ja tuloslaskennan osalta. X-MET 1000 kalibroidaan tutkittavaa näytettä vastaavilla kalibroitinäytteillä, kun taas XL-700s ja TN 9000 laskevat pitoisuudet matemaattisten ja fysikaalisten parametrien perusteella. X-MET 1000 antaa käyttäjälle mahdollisuuksia vaikuttaa mittauksiin, mikä osaltaan vaatii käyttäjältä ammattitaitoa sekä luotettavia standardinäytteitä. XL-700s ja TN 9000 ovat käyttäjäystävällisempiä, mutta kiinteät, sisäiset parametrit vähentävät käyttäjän vaikutusmahdollisuuksia erityyppisissä mittauskohteissa.

4.3.2 Tuotekehityksen nykytilanne ja tulevaisuuden näkymät laitevalmistajan kannalta

Röntgenfluoresenssimenetelmän yleinen mittausalue ja havaittavuusrajat ovat kenttäfluoresenssianalysaattoreissa saavutettavissa jo nykytekniikalla. Fysiikan asettamista rajoituksista johtuen fluoresenssiin perustuvat tekniikat vaativat ja tulevat tulevaisuudessaakin vaatimaan näkö- ja kontaktiyhteyden mitattavaan kohteeseen, sillä fluoresenssisäteilyn tunkeutuminen virityslähteestä ja detektorityypistä huolimatta on yleensä suhteellisen vaatimatonta. Tunkeutumiseen vaikuttaa ratkaisevasti haitta-aineen sijoittuminen jaksollisessa järjestelmässä sekä mitattavan kohteen pitoisuustaso. Esimerkiksi keveiden alkuaineiden, esim. kromi ja kupari, kohdalla jo vaatimattomatkin esteet, kuten paperi ja maali, mitattavan kohteen ja mittalaitteen välillä riittävät vähentämään mittaustulosten luotettavuutta. Sen sijaan raskaammat metallit, elohopea ja kadmium, voidaan vielä luotettavasti pieninä pitoisuuksina mitata paperin tai muovin läpi.

Nykyinen kenttäfluoresenssitekniikka perustuu isotooppilähteisiin ja puolijohdedetektorien käyttöön. Nykyiset laitteet ovat käyttäjäystävällisiä, kooltaan pieniä eivätkä vaadi käyttäjältään erikoista asiantuntemusta. Tekniikan rajoituksena on rajallinen säteilyteho ja siitä johtuvat suhteellisen pitkät mittausajat (30–100 sekuntia).

Tulevaisuudessa valmistajat tulevat keskittymään röntgenputkisovelluksiin ja kohteena ovat ensisijaisesti metallintunnistusovellukset kierrätysprosesseissa. Ympäristösovelluksien kehitystyötä rajoittavat jo menetelmän kannalta pienet pitoisuustasot ja vaihtelevat matriisit sekä ennen kaikkea laitteiden metallisovelluksia vähäisempi kysyntä. Tällöin tapauskohtaisen sovellussuunnittelun ja koulutuksen tarve kasvaa. Röntgenputkitekniikkaan siirtymistä vauhdittavat lisäksi isotooppien käyttöön liittyvät säteilyturva- ja lupakysymykset sekä asiakkaiden isotooppien käyttöön yhdistämä huoli mahdollisesta säteilyriskistä. Röntgenputkisovellukset tuovat laitteisiin nykyistä suuremmat säteilytehot ja huomattavasti lyhyemmät mittausajat (5–15 sekuntia). Kehitystyö painottuu röntgenputken koon pienentämiseen ja sitä kautta käyttäjäystävällisempien mallien valmistamiseen. Havaintorajoihin putkitekniikkaan siirtyminen ei juurikaan vaikuta johtuen detektointitekniikasta.

Haitta-aineiden tunnistamiseen on-line liittyvät sovellukset ovat lähitulevaisuudessa toteutettavissa lähinnä metalliromun kierrätyksessä. Muista materiaalivirroista sovellukset pienemmistä pitoisuustasoista johtuen vaativat huomattavaa teknistä ja taloudellista panostusta. Lisäksi sovelluksia rajoittavat menetelmän asettamat, esimerkiksi näytteen näkyvyyteen liittyvät reunaehdot. (Korpiola, Metorex International Oy 2002)

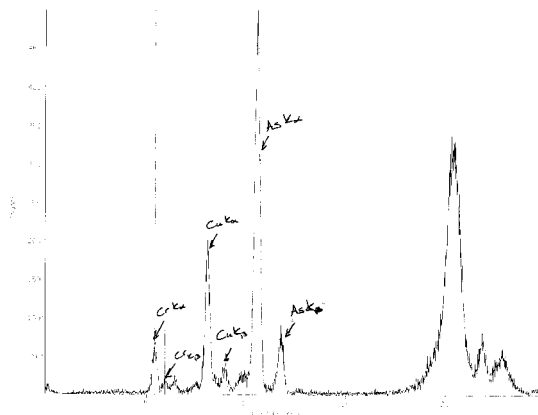
4.4 Röntgenfluoresenssimittaukset

4.4.1 Näytteenotto ja esikäsittely

Näytteenotto XRF-analyysiä varten tulee suorittaa siten, että näyte edustaa luotettavasti koko tutkittavaa materiaalivirtaa. Näyte kuivataan ja jauhetaan mahdollisimman tasalaatuisiksi. Analysoitavan näytteen tulee olla mahdollisimman homogeeninen, sillä virittyminen näytteestä tapahtuu satunnaisesti ja siihen vaikuttaa huomattavasti säteilyn tunkeutumissyvyys. Lisäksi ylimääräinen (> 25 %) kosteus aiheuttaa virhettä analyysiin. Suositeltava raekoko kvantitatiivista analyysiä varten on 50–70 µm. Tarvittaessa voidaan tiheyden aiheuttamaa vaihtelua mittaustuloksiin vähentää puristamalla näyte sidosaineen kanssa homogeeniseksi briketiksi.

4.4.2 Kvalitatiivinen analyysi

Kvalitatiivinen röntgenfluoresenssianalyysi voidaan suorittaa huomioimatta tutkittavaa näytematriisia, eikä se vaadi näytteelle mitään erikoista alkuvalmistelua. Kvalitatiivisesti XRF-menetelmällä voidaan analysoida alkuaineet boorista uraaniin havaittavuusrajan ollessa yleisesti noin 100 ppm. Havaittavuusraja pienenee raskaampiin alkuaineisiin siirryttäessä. Yleisesti pidetään alkuaineen kvalitatiivista havaittavuutta luotettavana, mikäli sen karakteristinen absorptio erottuu selkeästi taustasäteilyn absorptiosta eli ns. kohinasta. Alkuaineiden tunnistaminen tapahtuu röntgenspektrin viivoista karakterististen aallonpituus- tai energiatietojen perusteella. Tavallisesti kvalitatiivinen analyysi toimii pohjana kvantitatiivisen menetelmän luomiselle ja siihen tarvittavan kalibrointisarjan matriisivalinnalle. Kuvassa 5 on esitetty tyypillinen XRF-spektri, jossa on kvalitatiivisesti selvitetty näytteen sisältämät alkuaineet niiden fluoresenssisäteilyn energian perusteella.



Kuva 5. Kromia, kuparia ja arseenia sisältävän kyllästetyn puunäytteen XRF-spektri (oikeassa reunassa säteilylähde ^{109}Cd :n absorptio hopean karakteristisella alueella).

4.4.3 Kvantitatiivinen analyysi

Röntgenmenetelmien yhteydessä puhutaan menetelmästä usein vasta silloin, kun suoritetaan kalibrointi tunnetuilla näytteillä. Joskus mittaus tapahtuu puhtaasti matemaattisten ja fysikaalisten parametrien pohjalta, mitä ei kuitenkaan yleisesti pidetä puhtaasti kvantitatiivisena menetelmänä. Uuden menetelmän kehitys kvantitatiivista analysointia varten on vaativa, mutta tietylle, samankaltaiselle näytematriisille vain kertaalleen suoritettava toimenpide. Uuden menetelmän luonti käsittää matriisin valinnan, kalibrointi-sarjan preparoimisen sekä menetelmän kalibroinnin ja onnistuneen kalibroinnin testaamisen.

Tärkeimpiä vaiheita menetelmän luonnissa on matriisin valinta kvantitatiivisen analysoinnin jälkeen. Matriisi valitaan siten, että se on koostumukseltaan ja raekooltaan mahdollisimman samankaltainen tutkittavien näytteiden kanssa. Matriisilla tarkoitetaan siis materiaaleja, jotka muodostavat suurimman osan eli pohjan näytteessä. Esimerkiksi hiekka on lähes puhtaasti kvartsia eli tällöin kvartsi on luonnollinen valinta näytteen matriisiksi. Kun matriisi on valittu, valmistetaan useita tunnetut määrät tutkittavaa alkuainetta sisältäviä kalibrointinäytteitä. Pitoisuusalue pyritään valitsemaan mahdollisimman lähelle tuntemattomien näytteiden mediaanipitoisuutta. Näytteillä kalibroidaan tietty menetelmä tuntemattomien näytteiden kvantitatiivista tutkimista varten. Kalibroinnin onnistuminen tarkistetaan standardinäytteillä.

Kvantitatiivisessa määrittämisessä lasketaan määritettävän aineen jonkin sopivan (yleensä K_{α} / L_{α} -säteilyn) huipun kohdalta tulevien pulssien määrä vakioajassa. Läheltä huippua laskettu pohjan antamien pulssien määrä vähennetään saadusta pulssien määrästä, minkä jälkeen kalibrointinäytteiden avulla luodusta pitoisuuskäyrästä voidaan laskea määritettävän aineen pitoisuus.

5. Kierrätyspolttoaineiden laadunvalvontatutkimus

5.1 Toteutus

Tutkimus toteutettiin Metorex International Oy:n, Pirkanmaan Jätehuolto Oy:n, Rumen Oy:n ja YTV:n sekä VTT Prosessien yhteistyönä.

Kierrätyspolttoainenäytteenotot toteutettiin kierrätyspolttoaineita energialaitoksille tuottavassa jätteenkäsittelylaitoksessa (Ressu, Pirkanmaan Jätehuolto Oy Tarastenjärven jätteenkäsittelylaitos), jossa koeajojen aikana käytettiin kierrätyspolttoaineiden valmistuksessa eri seossuhteissa energia-, puu- ja kuivajätettä.

Kohdelaitoksessa suoritettiin näytteenottoja kahdesta eri polttoaineseoksesta: energiapuu (EP) ja energiapuukuiva (EPK). Koejaksojen tavoitteena oli selvittää polttoaineiden kriittisten komponenttien laatuvaihtelu sekä polttoaineseoksen vaikutus esikäsittelymenetelmiin ja eri menetelmillä, lähinnä kenttäkäyttöisellä röntgenmenetelmällä saataviin mittaustuloksiin.

5.2 Laitoksen kuvaus

Pirkanmaan Jätehuolto Oy on 23 kunnan omistama osakeyhtiö, jonka käytännön toiminta alkoi vuonna 1994. Yhtiö huolehtii jätelain mukaisista jätehuoltotehtävistä omistajakuntiansa alueella, mikä sisältää jätteiden keräyksen, kuljetuksen, käsittelyn ja loppusijoituksen sekä jäteneuvonnasta vastaamisen ja jätehuollon yleisen kehittämisen.

Tarastenjärven jätteenkäsittelykeskus on toinen Pirkanmaan Jätehuollon jätteenkäsittelykeskuksista. Keskus sijaitsee noin 15 km Tampereelta Jyväskylän suuntaan. Toinen jätteenkäsittelykeskus sijaitsee Nokian Koukujärvellä. Keskuksissa vastaanotetaan asumisessa syntyvän jätteen lisäksi yritysten ja teollisuuden omatoimisesti tuomia jätteitä. Tarastenjärven kaatopaikka otettiin käyttöön 1977 ja Pirkanmaan Jätehuollolle se siirtyi 1994. Tarastenjärven jätteenkäsittelykeskuksessa sijaitsee alueellinen ongelmajäteasema, biojätteen ja öljyisten maiden kompostointikentät, pientuojien lajittelupiste, hyötyjätteiden ja kierrätyspolttoaineiden varastointikenttä, rakennusjätteen lajittelukenttä, tuhkan läjitysalue sekä kaatopaikka (30 ha).

Vuonna 1997 valmistuneessa Ressu-jätteenkäsittelylaitoksessa syntypaikalla lajitellusta jätteestä tuotetaan kierrätyspolttoainetta. Ressussa vastaanotettu jäte, josta on jo syntypaikalla eroteltu ongelmajätteet ja materiaalina hyödynnettävät ainekset, murskataan. Lisäksi jätteestä erotellaan magneeteilla metallit sekä seulojen avulla jäljelle jäänyt bio- ja hienoaine. Kovat esineet poistetaan täryerottimella ja lopuksi tuote jälkimurskataan

sopivaan palakokoon. Tuotettu kierrätyspolttoaine vastaa lämpöarvoltaan hyvälaatuista turvetta ja soveltuu oheispolttoaineeksi energiantuotantoon. Vuoden 2000 aikana laitoksessa käsiteltiin yli 22 000 tonnia jätettä, ja toimitetun polttoaineen energiamäärä oli noin 72 GWh, mikä vastaa noin 3 600 omakotitalon lämmitykseen ja taloussähköön tarvittavaa vuotuista energiamäärää.

Ressussa on kaksi linjaa, joista toisessa käsitellään pääosin kotitalouksista syntyvää kuivajätettä ja toisessa yritysiltä erilliskerättyä energiajätettä. Energiajäte koostuu erilaisista puulajeista, muoveista sekä materiaalihyötykäyttöön kelpaamattomasta paperista ja pahvista.

5.3 Näytteenotot ja näytteiden käsittely

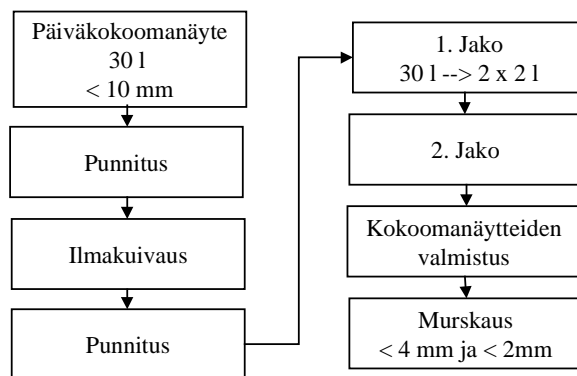
Näytteenottoja suoritettiin kahdelle eri kierrätyspolttoainetyypille: energiapuu- ja energiapuukuivaseokselle. Molempia seoksia valmistettiin neljän viikon ajan elokuun 2001 ja marraskuun 2001 välisenä aikana. Näytteenotot toteutettiin laitoksen toimesta taulukossa 6 esitetyn suunnitelman mukaisesti. Kohdelaitokselle laadittu yksityiskohtainen näytteenottosuunnitelma on esitetty liitteessä 2.

Taulukko 6. Kohdelaitoksen näytteenottosuunnitelma.

Näytteenotto- kohde	Koodi	Näytteenottoajankohta	Näytteenottoaika	Näytteenottoaika	Yksittäisnäyte, l	Päiväkokoomanäyte, l
20 kokoomanäytettä (5 krt/vko) neljän viikon ajalta						
Energia-Puu	EP	4 viikkoa: 5 päivää viikossa (ma-pe)	Hihnakuuljetin	6:30, 9:30, 13:30, 17:30, 21:30	5	30
Energia-Puu-Kuiva	EPK	4 viikkoa: 5 päivää viikossa (ma-pe)	Hihnakuuljetin	6:30, 9:30, 13:30, 17:30, 21:30	5	30

Laboratoriossa suoritettu näyte-erien käsittely ja jako on esitetty kuvassa 6 ja liitteen 3 kaaviossa. Kummankin kierrätyspolttoainetyypin päiväkokoomanäytteistä valmistettiin raekoot < 10 mm, < 4 mm ja < 2 mm omaavat viikkokokoomanäytteet ja koko näytteenottojakson kokoomanäytteet.

Näytteenoton ja esikäsitteilyn edustavuutta arvioitiin pääasiassa näytteenottojakson kokooma- ja päiväkokoomanäytteiden perusteella. Pika-analyysimenetelmän luontiin ja sen toistettavuuden arviointiin käytettiin eri raekoon omaavia koko jakson kokoomanäytteitä sekä päiväkokoomanäytteitä. Mittausmenetelmävertailu suoritettiin jaksokokoomanäytteillä.



Kuva 6. Näytteiden esikäsittely.

5.4 Laboratoriotutkimukset

Kierrätyspolttoaineiden laadun tutkimiseksi ja X-MET 1000 -laitteistolla saatujen tulosten luotettavuuden arvioimiseksi kierrätyspolttoaineiden kokonaispitoisuudet määritettiin käyttäen puolikvantitatiivista röntgenfluoresenssianalyysiä (XRF) sekä perinteisin märkäkemiallisin, standardin 5875 osoittamin menetelmin. Menetelmien periaatteet olivat seuraavat:

Röntgenmenetelmä	Laboratorioröntgenspektrometrinä käytettiin Philips PW2404 röntgenspektrometriä ja puolikvantitatiivista SemiQ-ohjelmaa. Laitteella voidaan määrittää fluori ja sitä raskaammat alkuaineet lukuun ottamatta jalokaasuja, yhteensä 79 alkuainetta. Menetelmän määrittämissä rajoilla on tyypillisesti luokkaa 0,01 %.	
Perinteiset menetelmät	Kalium, kalsium, natrium, arseeni, alumiini, antimoni, elohopea, kadmium, koboltti, kromi, kupari, lyijy, mangaani, nikkeli, rauta, sinkki, tina, tallium ja vanadiini	<u>Esikäsittely:</u> Happokäsittely (HNO ₃ , H ₂ O ₂) mikroaaltouunissa <u>Analysointi:</u> As, Sb, Cd, Pb, Sn, Tl: GFAAS Al, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn, Fe, V, Ca: ICP-AES Na, K: FAAS Hg: CVAAS
	Rikkipitoisuus	ASTM D 4239
	Klooripitoisuus	ASTM E 776
	Metallisen alumiinin pitoisuus	Reaktiossa metallinen alumiini reagoi emäksen kanssa vapauttaen vetyä: $\text{Al} + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlO}_2^- + 1,5 \text{H}_2(\text{g})$ Metallinen alumiinipitoisuus määritettiin näytteestä vapautuvan vetymäärän perusteella.

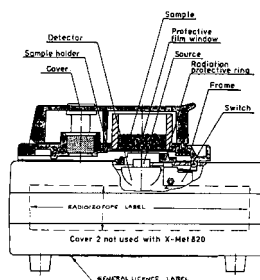
5.5 Arseenin, kuparin ja kromin määrittäminen kenttäkäyttöisellä XRF-laitteella

5.5.1 X-MET 1000 -kenttäanalyyttori

Tutkimuksen mittauksissa käytetty Metorex International Oy:n X-MET 1000 -röntgenfluoresenssianalyyttori luetaan ns. FPXRF-analyyttoriin (Field Portable X-ray Fluorescence), joilla mittaus ei vaadi laboratorio-olosuhteita (kuva 7). Analyyttori on ns. energia-dispersiivinen XRF-laite (EDXRF), jossa säteilylähteenä toimivat röntgensäteilyn aallonpituudella säteilevät radioaktiiviset isotoopit. Käytössä on kolme eri isotooppia, joilla tutkitaan eri alkuaineet järjestysluvun mukaisesti: Fe^{55} , Cd^{109} ja Am^{241} . Laitteisto koostuu seuraavista osista: tietokone, tietokoneeseen asennettavat kortit (XPCS) sekä detektoreista: SIPS ja LEPS (kuvat 7 ja 8). LEPS-ilmaisimella todetaan kevyemmät alkuaineet alkaen fluorista ja SIPS-ilmaisimella puolestaan raskaammat alkuaineet.



Kuva 7. Pääte ja SIPS-anturi.



Kuva 8. LEPS-anturi.

5.5.2 Mittausohjelma

Ensimmäisessä vaiheessa selvitettiin X-MET-laitteiston havaittavuusrajat ja soveltuvuus kierrätyspolttoaineiden kriittisille komponenteille: kloorille, arseenille, kuparille ja kromille. Laitteisto soveltoi esitestien perusteella arseenin, kuparin ja kromin havaitsemiseen ja määrittämiseen kierrätyspolttoainematriisista. Sen sijaan kvalitatiivisen analyysin perusteella kloorin havaitseminen kierrätyspolttoainematriisista muodostui ongelmalliseksi. Mittaus tapahtuu ilman tyhjiötä, jolloin pelkän ilman absorptiokerroin on jo niin suuri, että se aiheuttaa häiriöitä. Lisäksi häiriöitä mittauksessa aiheuttavat polttoaineissa olevat suuret kalium- ja kalsiumpitoisuudet, jotka peittävät lähes täydellisesti kloorin karakteristisen säteilyn absorptiopiikin.

Esitestitulosten perusteella mittauksissa keskityttiin arseenin, kuparin ja kromin kenttämittaukseen sekä menetelmän luomiseen näiden komponenttien määrittämiseksi kierrätyspolttoainematriisista. Yhteenveto mittausohjelmasta on esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7. Mittausohjelma.

Tutkimuskohde	Mittaus	Parametrit /näytteet
Menetelmäkehitys	Kriittiset mittausparametrit	Läpituokeutus
		Kosteuden vaikutus
		Näytteen esikäsittely
		Mittausaika ja toistomittausten määrä
	Kalibrointi	Standardisarjat
		Suoritus
Menetelmän testaus	Kvantitatiivinen analyysi	Mittausparametrit valittiin edellisen kohdan perusteella
Menetelmävertailu	FPXRF, XRF, märkäkemia	Jaksokokoomat

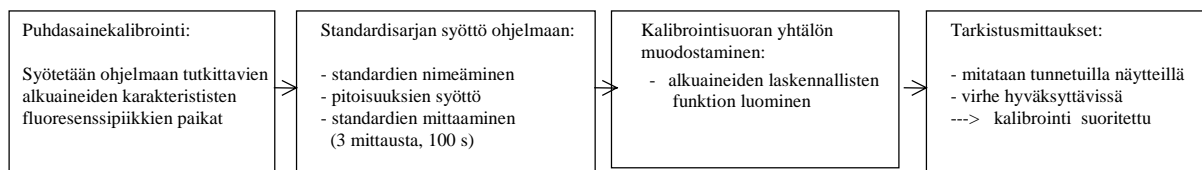
5.5.3 Kriittiset mittausparametrit

Kriittisten mittausparametrien määrittämiseksi X-MET 1000 -laitteella kierrätyspolttoaineiden arseenin, kromin ja kuparin mittaukseen käytettiin seuraavia menetelmiä:

Parametri	Suoritus
Läpituoneutuuvuus	<ul style="list-style-type: none"> Näytteet: CCA-puu, Cr (20 %)-, Cu-, ja As (50 %)-puhdasainekalibrintitabletit Väliaineet: <ul style="list-style-type: none"> mäntypuuliuskat: paksuus 5–23 mm purupuutabletti (raekoko < 2 mm, paine < 500 N): paksuus 6–16 mm Suoritus: Mittauksia varten väliaineliуска tai -tabletti sijoitettiin säteilylähteen ja tutkittavien näytteiden väliin Mittaus: mittausaika 60 s ja 3 rinnakkaismittausta
Kosteuden vaikutus	<ul style="list-style-type: none"> Näytteet: Puujauhoseos (CCA-puu 0,5 p-%) ja puujauhoseos (CCA-puu 0,25 p-%); raekoko < 4 mm Suoritus: Näytteet kuivattiin, punnittiin ja niiden suhteellista kosteutta lisättiin höyrystämällä tislattua vedellä. Kosteusalue: luonnollinen → 29 p-% Mittaus: 5 rinnakkaismittausta 4 kohtaa
Näytteen esikäsittely	<ul style="list-style-type: none"> Näytteet: energiapuujaksokokooma ja energiapuukuivajaksokokooma Raekoot: < 2 mm, < 4 mm, < 10 mm (Minigrip-pussi) Näytetyyppi: näytekuppi, 2 litran Minigrip-pussi
Mittausaika ja toistomittausten määrä	<ul style="list-style-type: none"> Näytteet: energiapuujaksokokooma ja energiapuukuivajaksokokooma Mittausajat: 60 s, 100 s, 200 s Toistojen lukumäärä: 1, 5, 10

5.5.4 Kalibrointi

X-MET 1000 -laitteiston kalibroinninvaiheet on pelkistetysti esitetty kuvassa 7 ja mittauksia varten valmistetut kalibrintistandardisarjat liitteessä 4. Mittauksissa käytettiin pääasiassa kalibrintistandardiin 3 (liite 4) perustuvaa kalibrointia.



Kuva 6. X-MET 1000 -laitteiston kalibrointi.

Standardinäytteet valmistettiin puumatriisiin (raekoko < 2 mm). Matriisiksi valittiin puhdas, käsittelemätön puu, sillä tutkittavat kierrätyspoltoainemateriaalit sisälsivät runsaasti puumateriaalia ja pitoisuusalueiksi kromille 0–900 mg/kg, kuparille 0–900 mg/kg ja arseenille 0–100 mg/kg. Standardinäytteiden valmistus sisälsi seuraavat vaiheet:

- Valmistettiin arseeni-, kromi- ja kuparistandardiliuokset (100 ja 10 ppm) laimentamalla vastaavista 1 000 ppm:n kantaliuoksista.
- Punnittiin 10 g purupuuta kalibrointistandardinäytteitä varten.
- Lisättiin purupuuhun puun kuivamassaa vastaavat pitoisuudet kromi-, kupari- ja arseenistandardiliuosta.
- Kuivattiin standardinäytteet lämpökaapissa (60 °C).
- Kuivattujen standardinäytteiden massat tarkistettiin punnitsemalla.

5.5.5 Tulokset

5.5.5.1 Röntgensäteilyn läpionkeutuvuus

X-MET 1000 -laitteiston läpionkeutuvuutta tietyn väliaineen läpi arvioitiin kvalitatiivisesti kunkin mitattavan alkuaineen ominaisten absorptiopiikkien paikan ja korkeuden mukaan (taulukko 9 ja liite 5). Tavoitteena oli selvittää, millaisen ja kuinka paksun väliaineen läpi eri alkuaineet ovat mitattavissa. Kvalitatiivisessa tarkastelussa kriteerit olivat seuraavat:

- Jos tutkittava alkuaine antoi pienenkin, riittävästi taustasta erottuvan karakteristisen absorptiopiikin, sen pitoisuus on mitattavissa kvantitatiivisesti.
- Mikäli absorptiopiikki oli erittäin heikko eli sitä oli vaikea erottaa taustaabsorptiosta, kvantitatiivinen määrittäminen katsottiin mahdottomaksi.

Taulukko 8. Väliaineen kriittinen paksuus erilaisille näytteille alkuaineittain.

Alkuaine	Väliaine	Väliaineen kriittinen paksuus [mm]	Tutkittava näyte
Kromi (Cr)	Kiinteä puu	6	Kyllästetty puu
	Kiinteä puu	5	Puhdasainekalibrointitabletti (Cr, 20 %)
	Purupuutabletti	6	Kyllästetty puu
Kupari (Cu)	Kiinteä puu	6	Kyllästetty puu
	Kiinteä puu	12	Puhdasainekalibrointitabletti (Cu)
	Purupuutabletti	6	Kyllästetty puu
Arseeni (As)	Kiinteä puu	10	Kyllästetty puu
	Kiinteä puu	17	Puhdasainekalibrointitabletti (As, 50 %)
	Purupuutabletti	10	Kyllästetty puu

Havaintojen perusteella kromin (järjestysluku $Z = 24$) mittaus kyllästetystä puusta onnistuu riittäväällä tarkkuudella vain 6 mm:n, kuparin (järjestysluku $Z = 26$) 6 mm:n ja arseenin (järjestysluku $Z = 33$) 10 mm:n puumaisen väliainekerroksen läpi. Väliaineen tyypillä (puukappale/purutabletti) ei ollut vaikutusta aineiden havaittavuuteen. Sen si-

jaan näytetyypillä havaittiin olevan vaikutusta, sillä vastaavat kriittiset paksuudet puhdasainetableteista olivat: kromille 5 mm, kuparille 12 mm ja arseenille 17 mm.

Saadut tulokset osoittivat XRF-menetelmien sovellettavuuteen vaikuttavan alkuaineen sijainnin jaksollisessa järjestelmässä eli järjestysluvun (Z) suuren merkityksen. Mitä kevyempi alkuaine, sitä heikompi on sen antama absorptio säteilyn intensiteetin pienentyessä väliaineessa. Molemmissa tapauksissa suurimman järjestysluvun omaava arseeni oli helpoiten havaittavissa paksuuskannan väliaineen läpi, minkä perusteella arseenin käyttäminen kyllästetyn puun tunnistamiseen esimerkiksi hihnakuuljettimelta kulkevasta tietyntä paksuisesta materiaalivirrasta olisi perusteltua.

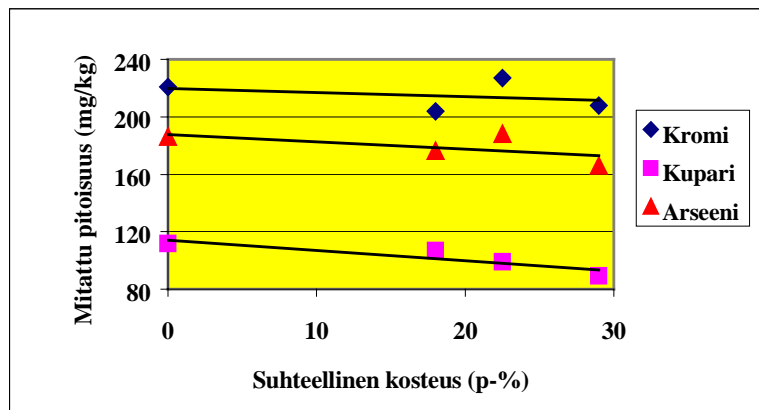
Arseenin havaittavuus pienenee kuitenkin huomattavasti tutkittavan materiaalin sisältäessä lyijyä ko. alkuaineiden antamien absorptioiden aallonpituuden/energian päällekkäisyyden ($As:n K_{\alpha} \approx Pb:n L_{\alpha}$) vuoksi. Tällöin arseenin määrittämiseen on käytettävä heikomman K_{β} -viivan absorptiota, jonka suhde K_{α} -viivan antamaan absorptioon on taustakohinan kokoluokkaa alle 100 ppm:n pitoisuuksissa ($E_{K\beta} = \frac{1}{2}E_{K\alpha}$).

5.5.5.2 Kosteuden vaikutus

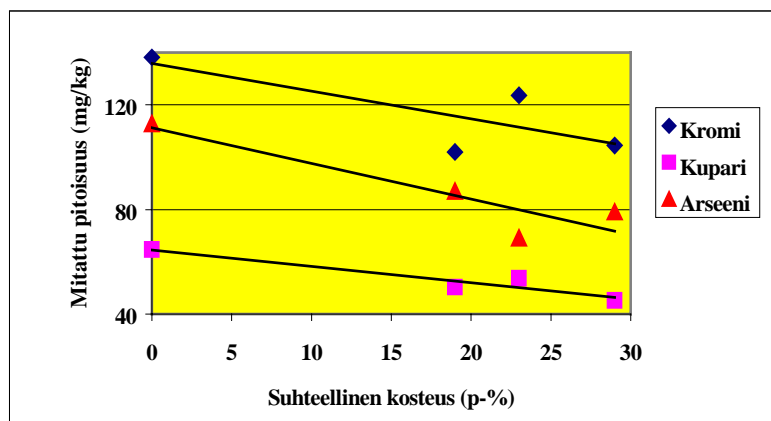
Näytteen kosteuden lisäämisen havaittiin johtavan pienempiin mittaustuloksiin (taulukko 9, kuvat 9 ja 10) näytteen laimenemisen tai väliaineen muuttuneiden absorptioominaisuuksien vuoksi. Lisäksi mitattavien alkuaineiden pitoisuudet korreloivat näytteen suhteellisen kosteuden aiheuttaman vääristymän kanssa siten, että pienempiä pitoisuuksia mitattaessa kosteuden mittaustuloksia pienentävä vaikutus kasvaa.

Taulukko 9. Kosteuden vaikutus X-MET 1000 -laitteistolla saatuihin mittaustuloksiin.

	Seos: puu / kestopuu (0,5 p-%)			Seos: puu / kestopuu (0,25 p-%)		
	Cr	Cu	As	Cr	Cu	As
Kuiva						
Ka. (mg/kg)	221	112	186	138	65	113
SD.	25	11	22	13	10	24
CV(%)	11	10	12	9	15	21
18–19 p-%						
Ka. (mg/kg)	204	107	176	102	50	87
SD.	42	8	21	17	6	21
CV(%)	20	7	12	16	12	25
22-23 p-%						
Ka. (mg/kg)	227	99	188	124	54	69
SD.	41	4	14	7	9	14
CV(%)	18	4	7	6	16	21
29 p-%						
Ka. (mg/kg)	208	89	166	105	45	79
SD.	25	8	9	13	8	15
CV(%)	12	9	5	13	19	19



Kuva 9. Puuseoksen (0,5 p-% kestopuuta) mittaustulokset linearisoituna kosteuden funktiona.



Kuva 10. Puuseoksen (0,25 p-% kestopuuta) mittaustulokset linearisoitu kosteuden funktiona.

5.5.5.3 Näytteen käsittelyn vaikutus mittaustuloksiin

Kierrätyspolttoainenäytteiden heterogeenisuus ja suhteellisen suuri raekoko (< 10 mm) asettaa suuret vaatimukset näytteenkäsittelylle. Yleisesti ottaen mittaushajontaa voitaisiin pienentää puristamalla näyte tabletiksi, mikä lisää esikäsittelyyn tarvittavaa aikaa kokemuksesta riippuen muutamia kymmeniä minutteja.

Mahdollisimman nopean ja yksinkertaisen näytteenkäsittelytavan löytämiseksi mitattiin X-MET 1000 -laitteistolla eri raekoon omaavia näytteitä erilaisina näytetyyppeinä. Näytekupin pienen koon vuoksi raekoolle < 10 mm voitiin käyttää ainoastaan Minigrip-pussia (LDPE). Saatujen tulosten perusteella Minigrip-pussin käyttö lisäsi mittaushajontaa. Raekoon < 4 mm Minigrip-pussinäytteillä mittaushajonta oli pienempi kuin rae-

koon < 10 mm näytteillä, mutta varsinkin kromin ja kuparin osalta suurempi kuin vastaavalla näytekuppinäytteillä.

Taulukko 10. Raekoon ja näytetyypin vaikutus mittaustuloksiin.

Alkuaine		Energiapuukuivakokooma (n = 20)			Energiapuukokooma (n = 15)		
		Raekoko / Näytetyyppi			Raekoko / Näytetyyppi		
		Näytekuppi < 4 mm	Minigrip- Pussi < 4 mm	Minigrip- pussi < 10 mm	Näytekuppi < 4 mm	Minigrip- Pussi < 4 mm	Minigrip- pussi < 10 mm
Kromi	K.a. (mg/kg)	130	122	66 (0–123)	126	67	84 (30–124)
	SD (mg/kg)	31	56	28	16	24	31
	CV (%)	24	46	42	13	36	37
Kupari	K.a. (mg/kg)	90	96	143 (48–340)	50	38	46 (26–66)
	SD (mg/kg)	12	23	110	10	8	10
	CV (%)	14	24	77	20	22	22
Arseeni	K.a. (mg/kg)	185	116	54 (2–125)	49	31	17 (0–45)
	SD (mg/kg)	88	41	35	21	17	13
	CV (%)	47	36	66	43	54	73

5.5.5.4 Kalibroinnin vaikutus mittaustuloksiin

X-MET 1000 -laitteen kalibroiminen kvantitatiivisia tutkimuksia varten vaatii aikaa sekä huolellista paneutumista asiaan ja mittauskokemusta. Kalibrointi suoritetaan yleensä vain kertaalleen matriisi- ja ainekohtaisesti, mutta tarkistaminen tunnetuilla näytteillä tulee suorittaa aina ennen mittauksia. Laitteen kalibrointi edellyttää huolellisia standardimittauksia sekä onnistuneen iteroinnin standardisuoran muodostamisessa. Kriittisin vaihe kalibroinnissa on suoran yhtälön ratkaiseminen siten, että mittaukset ovat toistettavissa.

Samalla kalibroinnilla saatujen rinnakkaisten tulosten hajonnan havaittiin olevan suhteellisen suurta (taulukot 11 ja 12). Tämä johtuu todennäköisesti osittain alle menetelmälle ominaisen määrittäysrajan olevista pitoisuuksista sekä ulkoisista olosuhteista. Ulkoisten olosuhteiden, kuten sähkö- ja magneettikenttien, lämpötilan ja kosteuden tiedetään vaikuttavan merkittävästi mittaustuloksiin.

Taulukko 11. Kokoomanäytteiden mittaustuloksia kahdella kalibroinnilla ($t = 100$ s).

	Energiapuukokooma (n = 15)						Energiapuukuivakokooma (n = 15)					
	Kalibrointi						Kalibrointi					
	23.10.2001			20.12.2001			23.10.2001			20.12.2001		
	Cr	Cu	As	Cr	Cu	As	Cr	Cu	As	Cr	Cu	As
Ka (mg/kg)	156	62	52	110	62	55	135	93	149	109	91	140
SD	43	9	26	47	11	25	23	11	53	27	15	83
CV(%)	27	15	49	43	17	45	17	11	36	25	17	59

Taulukko 12. Mittaustulokset samasta näytteestä eri päivinä.

	Energiapuukuivakoomanäyte (n = 5), t = 100 s		
	Cr	Cu	As
22.11.2001	132	90	277
26.11.2001	108	78	214
30.11.2001	93	82	201

5.5.5.5 Mittausajan ja toistomittausten lukumäärän vaikutus

Jatkomittausten mittausajan ja toistomittausten lukumäärän selvittämiseksi tehdyn mitaussarjan tulokset on esitetty taulukossa 13. Kierrätyspolttoaineesta saatujen tulosten perusteella hajonta oli keskimäärin pienin, kun mittausaika oli 100 s ja toistomittausten lukumäärä 5. Kyseisillä parametreilla myös näytekohdainen kokonaismittausaika säilyi riittävän lyhyenä.

Taulukko 13. Mittausajan ja toistomittausten lukumäärän vaikutus X-MET 1000 -analysointilaitteen tuloksiin.

Energiapuu / Jaksokokooma	Mittausaika			Toistomittausten lukumäärä		
	60 s	100 s	120 s	1 mittaus	5 mittausa	10 mittausa
	n = 15	n = 5	n = 5	(n = 25) (t = 60–120 s)	(n = 3) (t = 60–120 s)	(n = 1) (t = 60 s)
Cr [mg/kg]	< 122	37–77	12–50	< 122	31–74	55
SD.	35	16	15	31	9	37
CV(%)	57	30	49	57	16	67
Cu [mg/kg]	14–37	18–31	10–38	10–38	23–26	28
SD.	7	5	10	7	2	7
CV(%)	26	23	40	28	10	25
As [mg/kg]	11–67	5–71	30–62	5–71	40–51	40
SD.	16	24	15	17	5	15
CV(%)	37	59	36	40	10	38

5.5.5.6 Menetelmävertailu

X-MET 1000 -laitteistolla saatujen tulosten luotettavuuden ja toistettavuuden arvioimiseksi kierrätyspolttoaineiden arseeni-, kromi- ja kuparipitoisuudet määritettiin myös kahdella muulla menetelmällä. Vertailumenetelminä käytettiin laboratoriomittakaavan puolikvantitatiivista röntgenfluoresenssianalyysiä (XRF) sekä perinteisiä märkäkemiallisia, standardin 5875 mukaisia menetelmiä. Menetelmien periaatteet on esitetty edellä luvussa 5.4. Menetelmävertailun tulokset on koottu taulukkoon 14.

Menetelmävertailun perusteella voidaan todeta, että

- Kierrätyspolttoaineiden arseenipitoisuuksien tarkka kvantitatiivinen määrittäminen röntgenfluoresenssimenetelmillä vaatii asiantuntemusta tulostenkäsittelyssä, sillä pitoisuudet ovat pieniä verrattuna menetelmän luontaiseen määritysrajaan, ja matriisi sisältää tavallisesti lyijyä.
- X-MET 1000 -laitteistolla arseenille saadut korkeammat pitoisuusarvot johtuivat pääasiassa lyijyä sisältävästä matriisityypistä, jolloin laitteella ei ilman erikoistoimenpiteitä kyetä riittävän hyvin erottamaan arseenin ja lyijyn osittain päällekkäistä fluoresenssisäteilyä. Tulosten hajontaan vaikutti myös matriisin heterogeenisuus. Tulosten hajonnan pienentämiseksi näytteestä voidaan puristaa laboratoriomäärityksien mukainen tabletti, jolloin esikäsittelyyn varattava aika kasvaa muutamilla kymmenillä minuuteilla.
- Kromipitoisuusmittausten osalta laboratorio-XRF:llä ja märkäkemiallisilla menetelmillä saadut tulokset olivat suhteellisen lähellä toisiaan siten, että laboratorio-XRF-tulokset olivat hieman suurempia. X-MET-laitteistolla tehtyjä rinnakkaismittauksia oli enemmän ja tulosten hajonta oli melko suurta, mutta pitoisuustasot olivat muihin menetelmiin vertailukelpoisia.
- Kuparitulosten vertailua vaikeutti märkäkemiallisilla menetelmillä saatujen tulosten suuri hajonta. Sen sijaan röntgenfluoresenssimenetelmillä saadut tulokset olivat melko lähellä toisiaan.
- Tulosten perusteella kierrätyspolttoaineiden arseeni-, kromi- ja kuparipitoisuudet voidaan erikoistoimenpiteiden avulla määrittää röntgenfluoresenssimenetelmillä nopeasti ja laadunvalvontatarkoituksiin riittävällä tarkkuudella.

Taulukko 14. Menetelmävertailun tulokset.

Alkuaine	Energiapuu			Energiapuukuiva		
	Märkäkemia	Lab-XRF (tabletti)	X-MET 1000 (n=5; < 4 mm)	Märkäkemia	Lab-XRF (tabletti)	X-MET 1000 (n=14; < 4 mm)
Arseeni, mg/kg	18		40–62*	13 (12; 15)		77–301
Kromi, mg/kg	34	40*	31–130	120	180	89–148
Kupari, mg/kg	110 (24; 195)	50*	23–53*	450 (701; 204)	200	76–133

* tulokset ovat alle analyysimenetelmän määrittämissä rajoissa

5.5.6 X-MET 1000 -laitteiston soveltuvuusalue ja rajoitukset

X-MET-laitteiston käyttö oli helposti opittavissa ja nopeaa. Sen sijaan menetelmän luominen, kalibrointi sekä multikomponenttianalyysi vaatii asiantuntemusta ja paneutumista. Mittauksia valmisteltaessa tulee arvioida kriittiset mittaussparametrit ja niiden vaikutus varsinkin, jos matriisi on kovin heterogeeninen ja pitoisuusvaihtelut suuria. Näytteen käsittely olisi suoritettava huolellisesti, ja heterogeenisten matriisien osalta olisi suositeltavaa käyttää puristettua tablettia tulosten hajonnan pienentämiseksi. Lisäksi sovelluksia haettaessa tulee ottaa huomioon röntgenfluoresenssimenetelmien yleiset rajoitukset ja havaittavuusrajat.

Analysaattori soveltuu raskaampien aineiden mittaukseen riittävällä tarkkuudella, mutta tulosten tulkinta kuitenkin vaikeutuu, mikäli mitattavia komponentteja on useampia. Vaativien matriisien kohdalla voidaankin mittausten yksinkertaistamiseksi käyttää esimerkiksi indikaattoriaineita.

Pienten klooripitoisuuksien määrittämiseen puumatriisista analysaattori ei sovellu, sillä mittausta tapahtuu ilman tyhjiötä, jolloin ilma aiheuttaa häiriöitä. Lisäksi puumatriisin sisältämät suuret kalium- ja kalsiumpitoisuudet peittävät lähes täydellisesti kloorin karakteristisen säteilyn absorptiopiikin.

5.6 Kierrätyspolttoaineiden laatu

Kierrätyspolttoainenäytteiden kokonaispitoisuusmäärittäysten tulokset eri menetelmillä on koottu taulukkoon 15. Polttoaineiden arseenin, kuparin ja kromin sekä muiden metallien pitoisuudet olivat selvästi korkeampia kuin perinteisissä puu- ja turvepolttoaineissa. Lisäksi muodostuvan tuhkan kannalta ongelmallisia voivat olla myös polttoaineiden korkeat elohopea-, kadmium- ja lyijypitoisuudet.

Energiapuukuivapolttoaineen kokonaispitoisuudet ja tulosten hajonnat olivat yleisesti ottaen suurempia kuin energiapuupolttoaineen. Energiapuukuiva sisälsi myös jonkin verran metallista alumiinia (0,5 mg/kg). Energiapuukuivan laatuluokka on SFS 5875

mukaan III ja energiapuun II. Tulosten perusteella tutkittujen polttoaineiden poltossa muodostuva tuhka edellyttää tarkempia selvityksiä, ainakin hyötykäytön osalta. Tuhkan ympäristövaikutusten arviointi tapahtuu kuitenkin liukoisuuksien perusteella, mitä ei suoraan voida arvioida kokonaispitoisuuksien kautta.

Tutkitut kierrätyspolttoaineet olivat erittäin heterogeenisiä ja päivittäisetkin pitoisuusvaihtelut suuria (liite 6), minkä vuoksi normaalilaadunvalvonnassa käytettävä pistokoe-tai tietyn ajanjakson kokoomanäyte ei mahdollista materiaalin riittävän luotettavaa karakterisointia. Lisäksi laadunseurannan edellyttämä edustava näytteenotto ja esikäsittely ovat käytännössä erittäin vaikeasti toteutettavissa.

Taulukko 15. Kierrätyspolttoaineiden kokonaispitoisuusmääritysten tulokset.

Alkuaine	Yksikkö	Energiapuun			Energiapuukuiva		
		Märkäkemia	Lab-XRF	X-MET 1000 (n = 5; < 4 mm)	Märkäkemia	Lab-XRF	X-MET 1000 (n = 14; < 4 mm)
Arseeni (As)	mg/kg	18		40-62*	13 (12; 15)		77-301
Antimoni (Sb)	mg/kg	< 2			2,7 (3,5; 2,0)		
Alumiini (Al)	mg/kg	1 900	1 300		9 000	5 800	
Elohopea (Hg)	mg/kg	0,11			0,22		
Kadmium (Cd)	mg/kg	3,0 (2,4; 3,7)			0,99		
Koboltti (Co)	mg/kg	1,3			3,5		
Kromi (Cr)	mg/kg	34	40*	31-130	120	180	89-148
Kupari (Cu)	mg/kg	110 (24; 195)	50*	23-53*	450 (701; 204)	200	76-133
Lyijy (Pb)	mg/kg	340 (250; 420)	90*		280	150	
Mangaani (Mn)	mg/kg	70	70*		99	130	
Nikkeli (Ni)	mg/kg	2,6			7,6	40*	
Sinkki (Zn)	mg/kg	300	200		400	310	
Tina (Sn)	mg/kg	4			6,6		
Rauta (Fe)	mg/kg	950	1 100		2 500 (3 090; 1 940)	2 100	
Vanadiini (V)	mg/kg	1,6			3,4		
Tallium (Tl)	mg/kg	< 1			< 1		
Natrium (Na)	mg/kg	610	500		2 100	3 300	
Kalium (K)	mg/kg	820 (940; 700)	400		1 700	1 700	
Kalsium (Ca)	mg/kg	7 900	4 600		15 800	15 000	
Magnesium (Mg)	mg/kg		400			1 500	
Pii (Si)	mg/kg		2 200			8 000	
Fosfori (P)	mg/kg		80*			400	
Rikki (S)	mg/kg		800			2 100	
Kloori (Cl)	mg/kg		900			3 500	
Titaani (Ti)	mg/kg		400			1 800	
Metallinen alumiini (Al)	p-%	0,02			0,48		
Rikki (S)	p-%	0,06			0,16		
Kloori (Cl)	p-%	0,34			0,48		
Kuiva-aine (102 °C)	p-%	93,3			92,8		

* tulokset ovat alle analyysimenetelmän määrittämissä rajat

6. Johtopäätökset

6.1 Röntgenfluoresenssimenetelmien soveltuvuus ja rajoitukset

Röntgenfluoresenssiin perustuvat menetelmät ovat varteenotettava vaihtoehto erilaisten materiaalien pikalaadunvalvontaan. Mittaus on nopeaa, ja menetelmä soveltuu analyysaattorityypistä riippuen noin 80 alkuaineen määrittämiseen. Lisäksi menetelmän pitoisuusalue on laaja: noin 0,0001 %:sta 100 %:iin.

Röntgenfluoresenssimenetelmiin perustuvat laadunvalvontasovellukset ja laitevalinnat tulisi suunnitella ja toteuttaa tapaus- ja kohdekohtaisesti karakterisoitava materiaali ja laadunvalvonnan tavoite huomioon ottaen. Alalla on useita valmistajia, ja tuotekehitys on voimakasta. On-line-laadunvalvontasovellukset voivat perustua esimerkiksi puhtaanseen kvalitatiiviseen analysointiin, jolloin linjalle sijoitettu analysaattori tunnistaa haitallisten komponenttien karakteristisen spektrin eli ns. sormenjäljen. Menetelmän pinta-analyttisen luonteen vuoksi materiaalin tulisi kuitenkin kulkea linjalla mahdollisimman ohuena kerroksena, mikä vaatii leveämpiä linjoja. Kannettavia kenttäanalyysaattoreita voidaan soveltaa myös pistokoeolonteisesti, jolloin saadaan nopeasti kohtuullisen luotettavaa kvalitatiivista ja puolikvantitatiivista tietoa tutkittavasta näytteestä heti sijaintipaikalla tai suoraan kohteesta *in situ*.

Puolikvantitatiivinen röntgenfluoresenssianalyysi voidaan suorittaa myös aallonpituusdispersiivisellä laboratoriolaitteella ilman erillistä kalibrointia, jolloin pitoisuudet saadaan kohtuullisen tarkasti, jopa tunnissa näytteen toimituksesta. Kannettavat mallit ovat helppokäyttöisiä, kevyitä sekä liikuteltavia vaikeissakin olosuhteissa. Lisäksi mittaukset voidaan suorittaa tavallisesti ilman vaativia esikäsittelyjä.

Röntgenfluoresenssimenetelmän rajoituksina voidaan pitää interferenssi- ja matriisihäiriöitä, jotka saattavat väärin tulkittuna aiheuttaa merkittäviä virheitä tuloksiin. Tarkka kvantitatiivinen mittaus edellyttääkin huomattavaa menetelmän periaatteiden ja teorian tuntemusta sekä asiantuntemusta kalibroinnista ja tulosten tulkinnasta. Interferenssihäiriöitä saattaa esiintyä, kun tiettyjen alkuaineiden fluoresenssisäteilyn energia on hyvin lähellä toista (esim. As:n K_{α} \approx Pb:n L_{α}), tai kun näyte sisältää huomattavasti jotain toista fluoresenssisäteilyn energialta/aallonpituudelta tutkittavaa alkuainetta lähellä olevaa alkuainetta. Tällöin tutkittava alkuaine jää havaitsematta tai kvantitatiivinen määrittäminen antaa väärän tuloksen. Matriisi vaikuttaa lisäksi röntgensäteilyn tunkeutumissyvyyteen ja muihin menetelmän fysikaalisiin ominaisuuksiin.

Röntgenfluoresenssimenetelmien käytössä tulee myös ottaa huomioon, että lukuisat erilaiset fysikaaliset ja kemialliset tekijät tutkittavan näytteen mittauspinnan ja analysaattorin ilmaisimen välillä vaikuttavat mittaustuloksiin. Mittausolosuhteiden vaikutus

korostuu energiadiispersiivisissä laitteissa niiden säteilylähteen pienemmän intensiteetin, heikomman resoluution sekä ilman absorption vaikutuksen vuoksi. Näytteen sisältämä suuri kosteus saattaa myös aiheuttaa kvantitatiivista laimenemista, jolloin mittaustulokset jäävät hyvin kosteasta näytteestä pienemmiksi.

6.2 Kierrätyspolttoaineiden laadunvalvonta

Kierrätyspolttoaineen laadunvalvontaa vaikeuttaa materiaalin suuri heterogeenisuus ja merkittävä koostumusvaihtelu. Materiaalin heterogeenisuuden vuoksi näytteenottoa ja sitä seuraavia esikäsittelyitä on vaikea käytännössä toteuttaa edustavasti. Kierrätyspolttoaineiden laadunvalvonta tulisikin suorittaa esimerkiksi on line -analysointilaitosten avulla ilman näytteenottoa murskaamattomasta materiaalista suoraan linjalla tai käsittelylaitoksen portilla kuormasta pistokoeluonteisesti.

Varmin tapa kierrätyspolttoaineiden laadunvarmistamiseksi on, että käsittelylaitoksissa tapahtuva erottelu on tehokasta, ja murskaukseen menevästä materiaalista on poistettu kaikki polttoa ja tuhkan loppusijoitusta mahdollisesti häiritsevät komponentit. Tämä lisää linjojen ja laitteistojen lukumäärää, kasvattaa laitoksen pinta-alaa ja nostaa siten investointi- ja käsittelykustannuksia huomattavasti. Toisaalta tällöin voidaan nykyistä paremmin varmistua tuotettavan ja myytävän polttoaineen laadusta. Toisena vaihtoehtona on aistinvaraiseen arviointiin yhdistetty pistokoeluonteinen pika-analysointi, jolla pyritään vaikuttamaan ensisijaisesti käsiteltävän jätteen toimittajien erottelutehokkuuteen.

Polttoaineiden laadunvalvontaan soveltuvien tavoitetasojen määrittely on ongelmallista, sillä selkeä tieto käytetyn polttoaineen, prosessiongelmien ja muodostuvan tuhkan ympäristöominaisuuksien väliltä puuttuu. Kierrätyspolttoaineiden laadunvalvontaan tulisi kuitenkin liittää jollain tasolla myös syntyvän tuhkan laadunarviointi. Tuhkien laadun arviointiin ei tällä hetkellä vielä ole tiedossa laadunvalvontaan soveltuvaa menetelmää, mutta arviointi voisi tapahtua tapauskohtaisesti korrelaatioiden kautta. Korrelaatioiden tunteminen mahdollistaisi myös käsittelylaitos- tai voimalakohtaiset laatuksiteerit ja kriittisten komponenttien sisältävän laadunvalvontamenettelyn luomisen, mikä voidaan liittää ko. laitosten muuhun laadunvarmistusjärjestelmään.

Kaikkien polttoaineiden kriittisten komponenttien, kuten metallinen alumiini, kloori, CCA-yhdisteet, elohopea ja kadmium, analysointiin ei vielä tällä hetkellä voida osoittaa vain yhtä kaikille parametreille soveltuvaa analyysimenetelmää. Metalliselle alumiinille on kehitteillä vedyn muodostumiseen perustuva, mahdollisesti myös kierrätyspolttoaineille soveltuva pikamenetelmä. Suurin osa raskasmetalleista, kloori ja rikki voidaan jo tällä hetkellä määrittää nopeasti joko heti paikanpäällä tai laboratoriossa puolikvantitatiivisesti röntgenfluoresenssiin perustuvilla menetelmillä, mutta elohopean ja kadmiumin raja-arvotasoihin näillä menetelmillä ei päästä. Näiden komponenttien osalta ainoa vaihtoehto on edelleen perinteiset märkämääräiset menetelmät.

Kirjallisuus

EPA. United States Environmental Protection Agency (EPA), Site Characterization and Monitoring technologies Pilot, XRF Chapter 8, <http://www.epa.gov/etv/02/chap08.htm>, 5/2001.

Frankenhaeuser, M. (2002) European standardisation of solid recovered fuels. Power Production from Waste and Biomass – IV. Hanasaari, Espoo 8.–9.4.2002.

Harju, T. *et al.* (2001) Turvevoimalaitoksen raskasmetallitase ja tuhkan sijoituskelpoisuus. Espoo: VTT. VTT Tiedotteita 2073..67 s. + liitt. 2 s.

Korpiola, K. Metorex International Oy. Suullinen tiedonanto 24.4.2002.

Kyllästämötyöryhmä (1991). Kyllästämöiden työ- ja ympäristöturvallisuus. Viitasaari, S. (toim.). Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisusarja B. Helsinki 1991.

Laine-Ylijoki, J., Wahlström, M., Peltola, K. Pihlajaniemi, M. & Mäkelä, E. (2002) Seospolton tuhkien koostumus ja ympäristölaadunvarmistusjärjestelmä. Espoo: VTT. VTT Tiedotteita 2141. 51 s. + liitt. 59 s.

Moilanen, A. (2000) Kierrätyspolttoaineiden sisältämät metalli-, halogeeni- ja muut epäpuhtaudet SFS-standardia ja kaasutusta varten. Tekesin Jätteiden energiakäyttö -teknologiaohjelman vuosiseminaari 23.5.2001, Tekes.

Pirkanmaan Jätehuolto. Tiedonanto 19.10.2001.

SFS 5875. Jätteen jalostaminen kiinteäksi polttoaineeksi. Laadunvalvontajärjestelmä. SFS 2000.

Skoog, D.A. & Leary, J.J. Principles of Instrumental Analysis. 4. painos. Saunders College Publishing, Orlando 1992.

Valtionneuvoston asetusluonnos ”*Eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa*”, päivätty 3.7.2001.

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

Liite 1: Teoreettinen arvio arseenin, kromin ja kuparin pitoisuuksista tuhkassa

Laskentaperiaate:

Kyllästetty puu sisältää CCA-kyllästysosuutta 12–15 kg/m³, joten kyllästetyssä pinta-puussa on kuparia 1,2–1,4 kg/m³, kromia 2,1–2,3 kg/m³ ja arseenia 1,8–2,2 kg/m³ (Kyllästämötyöryhmä 1991). Kun männyn sydänpuun osuus on puusta noin puolet, ovat kyllästetyn männyn keskimääräiset metallipitoisuudet noin 50 % edellä mainituista. Tällöin CCA-kyllästeellä kyllästetyn männyn metallipitoisuudet ovat

- Cu: 0,6–0,7 kg/m³ (w_{Cu})
- Cr: 1,0–1,2 kg/m³ (w_{Cr})
- As: 0,9–1,1 kg/m³ (w_{As}).

Oletetaan, että

- 1 m³:sta kyllästettyä puuta syntyy arviolta 6 kg (ptuhka) lentotuhkaa.
- kromista 75 % (p-%Cr(tuhka)), kuparista 75 % (p-%Cu(tuhka)), ja arseenista 95 % (p-%As(tuhka)), jää lentotuhkaan (Harju 2000).
- puupolttoainetta tuodaan 4 m³:n lavalla (Vlava)
- puun keskimääräinen tiheys n. 300 kg/m³ (ρ_{puu})
- 1m³ kyllästettyä puuta sisältää keskimäärin 0,65 kg kuparia, 1,1 kg kromia ja 1,0 kg arseenia.

Laskenta:

Raskasmetallipitoisuus tuhkassa

$$[M] = \frac{m_{\text{kyll. puu}} \cdot w_M \cdot p - \% M (\text{tuhka})}{V_{\text{lava}} \cdot \rho_{\text{puu}} \cdot \rho_{\text{tuhka}}}$$

Esimerkki

Puupolttoainetta tuodaan 4 m³:n lavalla, jossa on 0,4 kg kyllästettyä puuta. CCA-kyllästetyn puun poltosta syntyvät raskasmetallipitoisuudet ovat tällöin:

$$\text{Kupari: } [Cu] = \frac{0,4 \text{ kg} \cdot 0,65 \text{ kg} / \text{m}^3 \cdot \frac{75\%}{100\%}}{4 \text{ m}^3 \cdot 300 \text{ kg} / \text{m}^3 \cdot 6 \text{ kg} / \text{m}^3} = 2,70833 \approx 3,0 \text{ mg} / \text{kg}$$

$$\text{Kromi: } [Cr] = \frac{0,4 \text{ kg} \cdot 1,1 \text{ kg} / \text{m}^3 \cdot 0,75}{4 \text{ m}^3 \cdot 300 \text{ kg} / \text{m}^3 \cdot 6 \text{ kg} / \text{m}^3} = 4,583 \approx 5,0 \text{ mg} / \text{kg}$$

$$\text{Arseeni: } [As] = \frac{0,4 \text{ kg} \cdot 1,0 \text{ kg} / \text{m}^3 \cdot 0,95}{4 \text{ m}^3 \cdot 300 \text{ kg} / \text{m}^3 \cdot 6 \text{ kg} / \text{m}^3} = 5,277 \approx 5,0 \text{ mg} / \text{kg}$$

Liite 2: Näytteenottosuunnitelma

Näytteenottoaika: Pirkanmaan Jätehuolto Oy, Tampereen Tarastenjärven jätteenkäsittelylaitos

Yhteenveto näytteenotosta

Näytteenottokohde	Koodi	Näytteenottoajankohta	Näytteenottoaika	Näytteenottoaika	Yksittäisnäyte, l	Päiväkokoomanäyte, l
Kuusi kokoomanäytettä (3 krt/vko) kahden viikon ajalta						
Energiajäte	E	2 viikkoa: 3 kertaa viikko (ma, ke, pe)	Hihnakuuljetin	6:30, 9:30, 13:30, 17:30, 21:30	5	30
Puujäte	P	2 viikkoa: 3 kertaa viikko (ma, ke, pe)	Hihnakuuljetin	6:30, 9:30, 13:30, 17:30, 21:30	5	30
Kuivajäte	K	2 viikkoa: kertaa viikko (ma, ke, pe)	Hihnakuuljetin	6:30, 9:30, 13:30, 17:30, 21:30	5	30
20 kokoomanäytettä (5 krt/vko) neljän viikon ajalta						
Energia-Puu	EP	4 viikkoa: 5 päivää viikossa (ma-pe)	Hihnakuuljetin	6:30, 9:30, 13:30, 17:30, 21:30	5	30
Energia-Puu-Kuiva	EPK	4 viikkoa: 5 päivää viikossa (ma-pe)	Hihnakuuljetin	6:30, 9:30, 13:30, 17:30, 21:30	5	30

Laadunvalvontaan rutiiniluonteisesti käytetystä hihnakuuljettimen näytteenottokohdasta otetaan yksittäiseksi polttoainenäytteeksi koko polttoainevirran poikkileikkaus liikkuvalla hihnakuuljettimelta noin 150 mm:n pituiselta matkalta siten, että yksittäisnäytteen tilavuus on noin 5 litraa. Yksittäisnäyte ohjataan murskaimen läpi (raekoko < 10 mm).

Yksittäisnäytteet kootaan yhteen astiaan tai muovisäkkiin päiväkokoomanäytteeksi ja näytteeseen merkitään näytteenottoaika ja -aika sekä näytteenottaja. Lisäksi näytteisiin tulee kirjata merkintä käytetystä polttoaineesta. Näytteet toimitetaan sellaisenaan VTT:lle.

Näytteenkeräin

Liikkuvalla hihnakuuljettimelta rajataan viisto poikkileikkaus, ja se siirretään PE-muovisen lastan tai lapion avulla murskaimen. Näytteenkeräimen etureunan tulee olla viistottu, jotta pienimmätkin partikkelit tulevat näytteeseen mukaan.

Näytteiden koko

Yksittäisnäytteen tilavuuden tulee olla noin **5 litraa** ja päiväkokoomanäytteen noin **30 litraa**.

Näytteenottoaikataulu

	Näytteenottoaika	Näytteenottoajankohdat
Energiajäte	6:30, 9:30, 13:30, 17:30, 21:30	Kuusi kokoomanäytettä (3 krt/vko) kahden viikon ajalta
Puujäte	6:30, 9:30, 13:30, 17:30, 21:30	Kuusi kokoomanäytettä (3 krt/vko) kahden viikon ajalta
Kuivajäte	6:30, 9:30, 13:30, 17:30, 21:30	Kuusi kokoomanäytettä (3 krt/vko) kahden viikon ajalta
Energia-Puu	6:30, 9:30, 13:30, 17:30, 21:30	20 kokoomanäytettä (5 krt/vko) neljän viikon ajalta
Energia-Puu-Kuiva	6:30, 9:30, 13:30, 17:30, 21:30	20 kokoomanäytettä (5 krt/vko) neljän viikon ajalta

Näytteenottoastiat

Näytteenottoastioina käytetään mustia muovisäkkejä tai kannellisia PE-astioita. Näytteenottoastioihin kiinnitetään näytteenottotiedot sisältävät tarrat.

Näytteiden varastointi ja lähetys VTT:lle

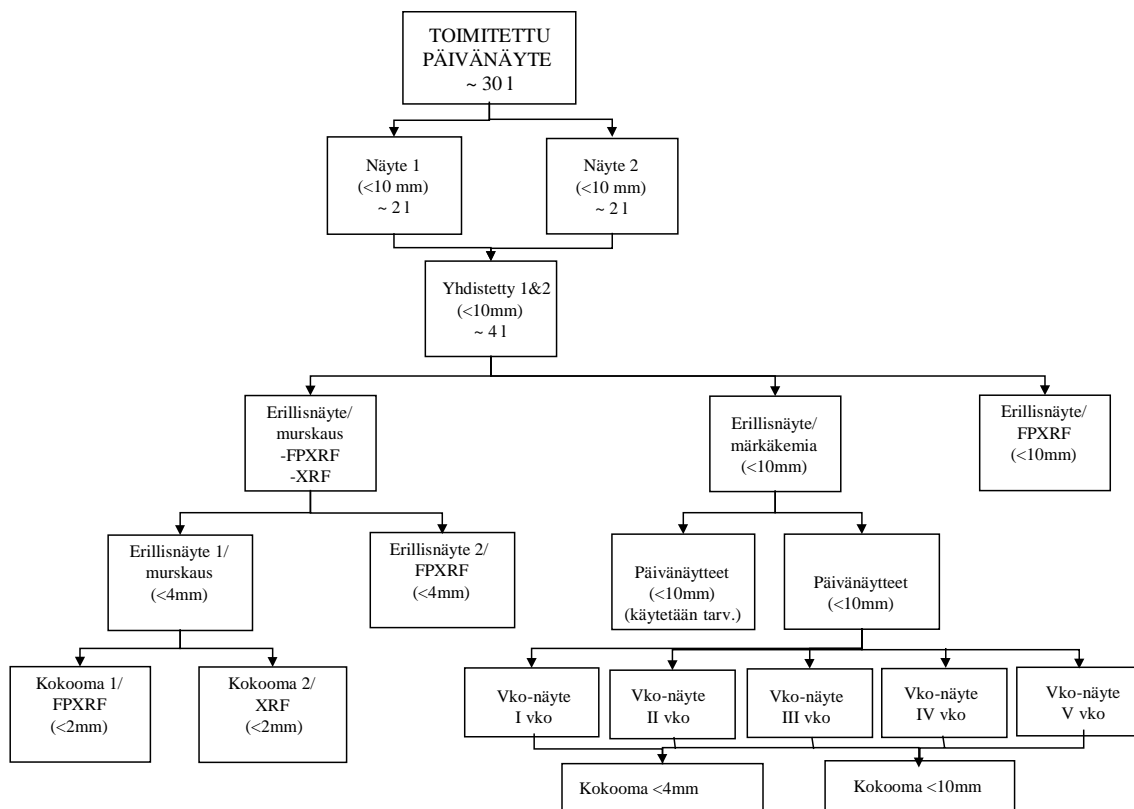
Kaikki päiväkokoomanäytteet varastoidaan sellaisenaan kuivassa ja viileässä paikassa. Näytteet lähetetään VTT:lle viikon kuluessa kunkin näytteenottojakson päättymisestä.

Lisätietoja:

Jutta Laine-Ylijoki

p. 09 456 5698, fax 09 456 7022, e-mail: jutta.laine-yljoki@vtt.fi

Liite 3: Näytteen käsittely ja jako



Liite 4: Kalibrointistandardit

1) 19.7.2001

STD nro	Cr [mg/kg]	Cu [mg/kg]	As [mg/kg]
1	100	700	10
2	300	500	50
3	700	300	20
4	500	900	100
5	900	100	70

2) 1.8.2001

STD nro	Cr [mg/kg]	Cu [mg/kg]	As [mg/kg]
1	120	70	16
2	180	120	8
3	80	360	32
4	360	30	24
5	440	240	12
6	100	700	10
7	300	500	50
8	700	300	20
9	500	900	100
10	900	100	70

3) 23.10.2001

STD nro	Cr [mg/kg]	Cu [mg/kg]	As [mg/kg]
1	0	300	5
2	50	350	10
3	100	400	15
4	150	450	20
5	200	500	30
6	250	0	35
7	300	80	0
8	350	50	40
9	400	100	50
10	450	150	60
11	500	200	80
12	600	250	100
13	500	900	100
14	700	300	20
15	100	700	10
16	300	500	50
17	900	100	70
18	80	360	32
19	440	240	12
20	360	30	24
21	120	70	16
22	180	120	8
23	0	0	0

4) 20.12.2001

STD nro	Cr [mg/kg]	Cu [mg/kg]	As [mg/kg]
1	50	350	10
2	250	0	35
3	350	50	40
4	400	100	50
5	450	150	60
6	500	200	80
7	600	250	100
8	500	900	100
9	700	300	20
10	300	500	50
11	900	100	70
12	80	360	32

Liite 5: Läpätunkevuustutkimukset

Testit kyllästetystä puusta

Puun paksuus [mm]	Alkuaine	Mitattavissa	Fluoresenssin laatu
19	Cr	EI	Ei karakteristisia piikkejä
	Cu	EI	Ei karakteristisia piikkejä
	As	EI	Ei karakteristisia piikkejä
12	Cr	EI	Ei karakteristisia piikkejä
	Cu	EI	Ei karakteristisia piikkejä
	As	EPÄVARMA	Heikot piikit havaittavissa
10	Cr	EI	Ei karakteristisia piikkejä
	Cu	EI	Ei karakteristisia piikkejä
	As	KYLLÄ	Selvät karakteristiset piikit
8	Cr	EPÄVARMA	Heikot piikit havaittavissa
	Cu	EPÄVARMA	Heikot piikit havaittavissa
	As	KYLLÄ	Vahvat karakteristiset piikit
6	Cr	KYLLÄ	Kohtalaisen selvät karakteristiset piikit
	Cu	KYLLÄ	Kohtalaisen selvät karakteristiset piikit
	As	KYLLÄ	Vahvat karakteristiset piikit

Testit puhtasainekalibrointiin tarkoitetusta 20-prosenttisestä kromista

Puun paksuus [mm]	Mitattavissa	Fluoresenssin laatu
12	EI	Ei karakteristisia piikkejä
8	EI	Ei karakteristisia piikkejä
7,5	EI	Ei karakteristisia piikkejä
6	EPÄVARMA	Heikot piikit havaittavissa
5	KYLLÄ	Kohtalaisen selvät karakteristiset piikit

Testit puhtasainekalibrointiin tarkoitetusta kuparista

Puun paksuus [mm]	Mitattavissa	Fluoresenssin laatu
17	EI	Ei karakteristisia piikkejä
14	EPÄVARMA	Heikot piikit havaittavissa
12	KYLLÄ	Kohtalaisen selvät karakteristiset piikit

Testit puhtasainekalibrointiin tarkoitetusta 50-prosenttisestä arseenista

Puun paksuus [mm]	Mitattavissa	Fluoresenssin laatu
23	EI	Ei karakteristisia piikkejä
19	EPÄVARMA	Heikot piikit havaittavissa
17	KYLLÄ	Kohtalaisen selvät karakteristiset piikit

Testit kyllästetystä puusta purupuutabletin läpi

Tabletin paksuus [mm]	Alkuaine	Mitattavuus	Fluoresenssin laatu
16	Cr	EI	Ei karakteristisia piikkejä
	Cu	EI	Ei karakteristisia piikkejä
	As	EPÄVARMA	Hyvin heikot piikit havaittavissa
10	Cr	EI	Ei karakteristisia piikkejä
	Cu	EI	Ei karakteristisia piikkejä
	As	KYLLÄ	Kohtalaisen selvät karakteristiset piikit
8	Cr	EI	Ei karakteristisia piikkejä
	Cu	EPÄVARMA	Hyvin heikot piikit havaittavissa
	As	KYLLÄ	Karakteristiset piikit havaittavissa
6	Cr	KYLLÄ	Kohtalaisen selvät karakteristiset piikit
	Cu	KYLLÄ	Kohtalaisen selvät karakteristiset piikit
	As	KYLLÄ	Vahvat karakteristiset piikit

Liite 6: X-MET-1000 laitteistolla mitattujen kierrätyspolttoaineiden arseeni-, kupari- ja kromipitoisuudet eri ajankohtina

Näyte		Arseeni	Kromi	Kupari
Energiapuu				
EP-kokoomanäyte n = 25; t = 100 s	Min. [mg/kg]	40	31	23
	Max [mg/kg]	62	130	53
	Ka [mg/kg]	46	92	40
	SD [mg/kg]	20	45	16
	CV [%]	44	49	39
EP-päivänäyte 20.8.2001 n = 5; t = 100 s	Ka [mg/kg]	80	117	55
	SD [mg/kg]	25	10	4
	CV [%]	31	9	6
EP-päivänäyte 11.9.2001 n = 5; t = 100 s	Ka [mg/kg]	100	152	30
	SD [mg/kg]	15	12	9
	CV [%]	15	8	31
EP-päivänäyte 15.8.2001 n = 5; t = 100 s	Ka [mg/kg]	23	35	22
	SD [mg/kg]	8	25	5
	CV [%]	35	73	23
EP-päivänäyte 16.8.2001 n = 5; t = 100 s	Ka [mg/kg]	30	36	19
	SD [mg/kg]	7	14	5
	CV [%]	23	39	27
Energiapuukuiva				
EPK-kokoomanäyte n = 20; t = 100 s	Min.[mg/kg]	64	53	75
	Max [mg/kg]	309	207	117
	Ka [mg/kg]	185	130	90
	SD [mg/kg]	88	31	12
	CV [%]	47	24	14
EPK-päivänäyte 21.9.2001 n = 5; t = 100 s	Ka [mg/kg]	837	116	973
	SD [mg/kg]	42	38	18
	CV [%]	5	33	2
EPK-päivänäyte 1.10.2001 n = 5; t = 100 s	Ka [mg/kg]	35	357	102
	SD [mg/kg]	21	52	9
	CV [%]	60	15	8
EPK-päivänäyte 8.10.2001 n = 5; t = 100 s	Ka [mg/kg]	87	121	116
	SD [mg/kg]	24	19	7
	CV [%]	28	15	6
EPK-päivänäyte 12.10.2001 n = 5; t = 100 s	Ka [mg/kg]	56	67	361
	SD [mg/kg]	16	31	8
	CV [%]	28	46	2

Tekijä(t) Laine-Ylijoki, Jutta, Syrjä, Jari-Jussi & Wahlström, Margareta			
Nimeke Röntgenfluoresenssimenetelmät kierrätyspolttoaineiden pikalaadunvalvonnassa			
Tiivistelmä <p>Tutkimuksen tavoitteena oli arvioida kaupallisen kenttäkäyttöisen röntgenmenetelmän soveltuvuus kierrätyspolttoaineiden pikalaadunvalvontaan. Tutkimuksessa selvitettiin pika-analysointiin soveltuvat näytteenotto- ja esikäsittelymenetelmät eri kierrätyspolttoainelajeille ja suoritettiin kenttämenetelmän soveltuvuuden arvioimiseksi menetelmävertailu.</p> <p>Tutkimukseen liittyvät kierrätyspolttoaineiden näytteenotot toteutettiin jätteenkäsittelylaitoksessa. Haitta-aineiden osalta keskityttiin lähinnä kloorin, arseenin, kromin ja kuparin määrittämiseen. Soveltuvien näytteenotto- ja esikäsittelymenetelmien sekä tutkimuksen käyttöön luovutetun röntgenlaitteen testaamiseksi mittauksissa selvitettiin mm. näytteen kosteuden ja raekoon vaikutusta, tunkeutumissyvyyttä sekä mittausajan ja toistomäärän vaikutusta. Lisäksi vertailumäärittämiä suoritettiin myös laboratoriomittakaavan röntgenfluoresenssilaitteella sekä märkämäärittämiä menetelmin.</p> <p>Tutkimuksessa testatun kenttälaitteen käyttö oli helposti opittavissa ja nopeaa. Sen sijaan menetelmän luominen, kalibrointi sekä multikomponenttianalyysi vaatii asiantuntemusta ja huolellista paneutumista. Raskasmetallit voitiin määrittää kohtuullisella tarkkuudella, mutta kloorin havaitseminen muodostui ongelmalliseksi sekä matriisihäiriöiden että laitekongruenssien vuoksi. Mittauksia valmisteltaessa tulee arvioida kriittiset mitausparametrit ja niiden vaikutus varsinkin, jos matriisi on kovin heterogeeninen ja pitoisuusvaihtelut suuria. Näytteen käsittely olisi suoritettava huolellisesti ja esimerkiksi kierrätyspolttoaineiden osalta olisi suositeltavaa käyttää puristettua tablettia tulosten hajonnan pienentämiseksi.</p> <p>Murskatun kierrätyspolttoaineen laadunvalvontaa vaikeuttaa materiaalin heterogeenisuus ja merkittävä koostumusvaihtelu. Lisäksi tiettyjen komponenttien osalta saatujen tulosten hajonta on käytetystä analyysimenetelmästä riippumatta huomattava. Materiaalin heterogeenisuuden vuoksi edustava näytteenotto, esikäsittely ja analysointi on käytännössä vaikeasti toteutettavissa ja koostumusvaihtelujen vuoksi pistokoe- tai kokoomanäyte ei kaikissa tapauksissa kuvaa tietyn materiaaliavirran pitkäaikaislaatuja. Vaihtoehtoja kierrätyspolttoaineiden pikalaadunvalvontaan ovat suoraan linjalla tapahtuva murskaamattoman materiaalin pikatunnistus ja erottelu sekä käsittelylaitoksen portilla kuormasta tapahtuva pistokoeuonteinen valvonta. Kierrätyspolttoaineiden laadunvalvontaan tulisi lisäksi liittää jollain tasolla myös syntyvän tuhkan laadun arviointi.</p>			
Avainsanat recovered fuels, quality control, properties, X-ray fluorescence, calibration, sampling, chemical analysis, arsenic, copper, chromium			
Toimintayksikkö VTT Prosessit, Biologinkuja 7, PL 1602, 02044 VTT			
ISBN 951-38-6184-8 (nid.) 951-38-6185-6 (URL: http://www.vtt.fi/inf/pdf/)			Projektinumero KOSU00446
Julkaisu-aika Syyskuu 2003	Kieli Suomi, engl. tiiv.	Sivuja 39 s. + liitt. 8 s.	Hinta A
Projektin nimi REFONLINE		Toimeksiantaja(t) Teknologian kehittämiskeskus Tekes, Metorex International Oy, Rumen Oy, Pirkanmaan Jätehuolto Oy, YTV Pääkaupunkiseudun yhteistyövaltuuskunta	
Avainnimeke ja ISSN VTT Tiedotteita – Research Notes 1235-0605 (nid.) 1455-0865 (URL: http://www.vtt.fi/inf/pdf/)		Myynti: VTT Tietopalvelu PL 2000, 02044 VTT Puh. (09) 456 4404 Faksi (09) 456 4374	

Author(s) Laine-Ylijoki, Jutta, Syrjä, Jari-Jussi & Wahlström, Margareta			
Title X-ray fluorescence methods in the rapid quality control of wasteredived fuels			
Abstract The aim of this research was to assess the suitability of field portable X-ray fluorescence analyser to rapid quality control of recovered fuels. The sampling and sample treatment methods applicable for rapid analysis of different recovered fuel fractions were studied and a comparative study of other applicable analysis methods was completed. Sampling of recovered fuels related to the research was conducted at a waste treatment plant. Of harmful materials, quantification studies were concentrated to Chlorine, Arsenic, Chrome and Copper. In order to assess applicable sampling and precondition methods, along with testing the X-ray fluorescence equipment released to the study, measurements were taken to find out the impact of sample humidity and grain size, penetration depth, measurement time and number of repetitions. Additional references were measured with a laboratory-scale X-ray fluorescence equipment and traditional wet-chemical methods. The quality control of crushed fuels is impeded by material heterogeneity and significant compositional variance. Also the dispersion of results related to certain components was notably high regardless of the used analysis method. Due to material heterogeneity representative sampling, preconditioning and analysis is in practice difficult to accomplish and due to compositional variance a point or composite sample does not in all cases represent the long-term quality of certain material flows. Possible options for quality control of recovered fuels are a rapid on-line detection and separation of uncrushed material or a spot check directly from transported load at the gate of the treatment plant. The use of tested field equipment was easy and fast to learn. On the other hand, the generation of testing method, calibration and multi-component analysis requires expertise and careful attention. The heavy metal elements could be defined with reasonable accuracy, but Chlorine detection turned out to be problematic due to matrix interference and equipment configuration. When preparing the measurements, the critical measurement parameters and their influence should be carefully assessed, especially if the subject material is very heterogenic and compositional variances big. Samples should be carefully handled, and for example with waste-derived matrices, it is recommended that a pressed tablet be used to lower the dispersion of results.			
Keywords recovered fuels, quality control, properties, X-ray fluorescence, calibration, sampling, chemical analysis, arsenic, copper, chromium			
Activity unit VTT Processes, Biologinkuja 7, P.O.Box 1602, FIN-02044 VTT, Finland			
ISBN 951-38-6184-8 (soft back ed.) 951-38-6185-6 (URL: http://www.vtt.fi/inf/pdf/)		Project number REFEONLINE	
Date September 2003	Language Finnish, Engl. abstr.	Pages 39 p. + app. 8 p.	Price A
Name of project REFONLINE		Commissioned by National Technology Agency of Finland Tekes, Metorex International Oy, Rumen Oy, Pirkanmaan Jätehuolto Oy, Helsinki Metropolitan Area Council YTV	
Series title and ISSN VTT Tiedotteita – Research Notes 1235-0605 (soft back edition) 1455-0865 (URL: http://www.inf.vtt.fi/pdf/)		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 arvioitiin kaupallisen kenttäkäyttöisen röntgenmenetelmän soveltuvuus kierrätyspolttoaineiden pikalaadunvalvontaan. Lisäksi julkaisussa esitetään eri kierrätyspolttoainejakeiden pika-analysointiin soveltuvat näytteenotto- ja esikäsittelymenetelmät sekä kenttämenetelmän soveltuvuuden arvioimiseksi tehty menetelmävertailu.

Kenttälaitteen käyttö oli helposti opittavissa ja nopeaa. Sen sijaan menetelmän luominen, kalibrointi sekä multikomponenttianalyysi vaatii asiantuntemusta ja huolellista paneutumista. Raskasmetallit voitiin määrittää kohtuullisella tarkkuudella, mutta kloorin havaitseminen muodostui ongelmalliseksi. Mittauksia valmisteltaessa tulee arvioida kriittiset mittauserot ja niiden vaikutus varsinkin, jos matriisi on kovin heterogeeninen ja pitoisuusvaihtelut suuria.

Murskatun kierrätyspolttoaineen laadunvalvontaa vaikeuttaa materiaalin heterogeenisuus ja merkittävä koostumusvaihtelu. Lisäksi tiettyjen komponenttien osalta saatujen tulosten hajonta on käytetystä analyysimenetelmästä riippumatta huomattava.

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