

**Esikäsittelyn vaikutuksesta
puu- ja turvetuhkien ominaisuuksiin ja ravinteiden liukenemiseen**

**Jan Österbacka
Renotech Oy**

Esikäsittelyn vaikutuksesta puu- ja turvetuhkien ominaisuuksiin ja ravinteiden liukenemiseen

**Jan Österbacka
Renotech Oy**

Metsätehon raportti 109
30.5.2001

Konsortiohanke: Energia-alan Keskusliitto ry, Fortum Power and Heat Oy, Metsäliitto Osuuskunta, Metsäteollisuus ry, Stora Enso Oyj, UPM-Kymmene Oyj, Vapo Timber Oy

Kirjoittajan yhteystiedot: Renotech Oy
Virusmäentie 65 N, 20300 Turku
Puhelin (02) 284 4889

Asiasanat: tuhka, rakeistus, liukoisuus

© Metsäteho Oy

Helsinki 2001

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ	4
1 JOHDANTO	6
2 BIOPOLTTOAINETUHKIEN SYNTY JA KOOSTUMUS	7
3 BIOPOLTTOAINETUHKIEN REAKTIIVISUUS	9
3.1 Tuhkien luonnehdinta	9
3.2 Tuhkien reaktiivisuus	11
4 MINERAALIEN LIUKENEMINEN ESIKÄSITELLYISTÄ TUHKISTA	12
4.1 Mahdolliset liukenemismekanismit	12
4.2 Mineraalien liukoisuuden simulointi	17
4.3 Mineraalien liukeneminen eri tuhkista	19
5 KOVETTUMISTAPAHTUMAN JA RAVINTEIDEN LIUKENEMISEN HALLINTA	22
LÄHDELUETTELO	24

TIIVISTELMÄ

Selvitystyön tavoitteena oli kuvata tuhkien kostutuksen ja rakeistuksen tapahtumia ja merkitystä tuhkien koostumukseen ja ravinteiden liukenemiseen. Tässä tarkoituksessa tarkasteltiin tuhkan ominaisuuksien riippuvuutta polttoainelajista ja polttoprosessista, kostutuksen aikaansaamia kovettumistapahtumia ja esikäsitellyssä tuhkassa vallitsevia kemiallisia olosuhteita ja mineraalien liukenemismekanismeja.

Arina- ja pölypolttomenetelmissä polttolämpötila on hyvin korkea, yli 1 000 °C. Silloin pii- ja alumiinioksidi sulavat muodostaen lasia jäähtyessään nopeasti. Alkaliset natrium ja kalium laskevat sulamislämpötilaa, missä lasittuminen alkaa. Raskasmetallit ja muut epäorgaaniset aineet jäävät pääosin sulaan lasiin, mistä niiden liukeneminen on erittäin hidasta.

Leijupetikattiloissa palaminen tapahtuu n. 800 - 900 °C:ssa, mikä ei ole riittävä tuhkan lasittamiseen. Silikaatti- ja aluminaattiyhdisteet muodostavat säännöllisen kiderakenteen omaavia mineraaliyhdisteitä. Leijupetikattiloissa muodostuvat tuhkat sisältävät siksi enemmän liukoisia aineita kuin pölypoltossa muodostuneet tuhkat. Alkalimetallit kalium ja natrium sekä maaalkalimetalli kalsium reagoivat savukaasun rikkiyhdisteiden kanssa kiinteiksi sulfaateiksi, jotka jäävät lentotuhkaan.

Tuhkien kovettumisen kannalta tärkein tekijä on niissä esiintyvä vapaa kalkki, eli kalsiumoksidi. Se reagoi alumiiniyhdisteiden kanssa kalsium-aluminaattimineraaliksi ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), tai kun tuhkassa on myös liukoista sulfaattia, ettringiittimineraaliksi ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}$). Ne ovat sementtimäisiä aineita. Saostuessaan tuhkahiukkasten sisäisiin vesihuokosiin ne tiivistävät hiukkasia, ja saostuessaan tuhkahiukkasten välisiin vesihuokosiin ne sitovat tuhkahiukkaset yhteen tiiviiksi partikkeleiksi.

Tuhkat tai niiden kemialliset alkuaineet voidaan luokitella liukoisiin ja liukenemattomiin, ja viime mainitut edelleen liukenemiselle alttiisiin ja ei-alttiisiin. Liukenemiselle alttiit yhdisteet voivat muuttua tuhkassa tapahtuvien kemiallisten muutosten, esim. happamoitumisen tai CO_2 -absorption seurauksena liukoisiksi. Yhdisteet, jotka eivät ole alttiita liukenemiselle, eivät liukene metsäympäristössä pitkänkään ajanjakson aikana. Tuhkien sisältämästä kaliumravinteesta noin puolet on kirjallisuustiedon ja GTK:n analyysitulosten perusteella liukoisessa muodossa, puolet ei-altis liukenemiselle muodossa (mahdollisesti maasälpänä). Fosfori on pääosin liukenematon mutta altis liukenemiselle.

Kalium liukenee helposti. Sen liukenemisaika pitenee, kun rakeet tehdään suuriksi ja tiiviiksi. Fosfori muodostaa niukkaliukoisia fosfaatteja mm. kalsiumin ja metallien kanssa. Fosforin liukenemiselle olisi eduksi se, että tuhka rakeistettaisiin fysikaalisesti. Metalleja kompleksoivien aineiden lisäys tuhkaan voisi vähentää niukkaliukoisten fosfaattien muodostumista. Typeä ei kannata tuhkaan lisätä ammoniummuodossa, koska se vapautuu alkalisten oksidien vuoksi ammoniakkinä. Nitraattiyhdisteet puolestaan jäävät tuhkan huokosveteen liukoiseen muotoon ja vapautuvat nopeasti kuten kalium. Tuhkien ominaisuuksien hallinta edellyttää jatkotutkimuksia ja rakeistus- ja mahdolliset muut käsittelyt pitänee määrittää tuhakohtaisesti.

1 JOHDANTO

Puutavaran ja hakkuutähteiden korjuun mukana metsästä poistuu puiden ravinteita. Samalla poistuu emäskationeita, mikä vaikuttaa pH:ta laskevasti. Näitä puutoksia voitaisiin kompensoida levittämällä metsään biopolttoaineiden (puu, turve) poltossa syntyvää tuhkaa. Tuhkat sisältävät usein runsaasti puiden ravintoaineita, ne nostavat maan pH-arvoa ja omaavat lisäksi usein hyvän happamuuden neutralointikyvyn.

Kun tuhkia levitetään metsään olisi toivottavaa, että mineraaliravinteiden liukenemisen nopeus olisi hallittavissa. Tämä voidaan mahdollisesti saavuttaa lisäämällä tuhkiin vettä ja ravinteita ja muodostamalla tiiviitä tuhkarakeita. Ravinteiden uskotaan liukenevan rakeistetusta tuhkasta hitaammin kuin pölytuhkasta, koska veden huuhdellessa rakeita huokosverkoston ja virtaavan veden välinen kontakti jää vähäiseksi. Tällöin ravinteiden kulkeutuminen maahan riippuu niiden diffuusiosta huokosista rakeiden ulkopuolella olevaan vesikerrokseen. Rakeistus voidaan tehdä granuloimalla, pelletöimällä tai ns. itsekovettumisen avulla. Itsekovettuminen saadaan aikaan kostuttamalla tuhka ja säilömällä se tiiviisti kasattuna. Rakeistuksen avulla pyritään lisäksi estämään tuhkien reaktiivisuudesta ja hienoudesta aiheutuvia haittoja.

Esikäsitteilyn vaikutuksesta biopolttoainetuhkien ominaisuuksiin ja ravinteiden liukenemiseen tiedetään vielä vähän. Renotech Oy:llä on kokemusta tuhkien kovettumisreaktioiden mallintamisesta muista yhteyksistä. Tässä selvitystyössä on pyritty käyttämään tuo tieto biopolttoainetuhkien metsäleivityksestä saatujen tutkimustulosten analysointiin.

Kun biopolttoainetuhkiin lisätään vettä, niissä voi tapahtua sarja kemiallisia reaktioita, jotka johtavat niukkaliukoisten mineraalien muodostumiseen. Selvitystyön tavoitteena on kuvata tuhkien esikäsitteilyn tapahtumia ja merkitystä, miten esimerkiksi polttoainekoostumus, polttoprosessi ja pölyjen talteenottojärjestelmät vaikuttavat tuhkan koostumukseen ja sitä kautta ravinteiden liukenemiseen, miten esikäsitellyssä tuhkassa vallitsevat kemialliset olosuhteet vaikuttavat mineraalien liukenemiseen tuhkien huokosveteen ja siitä ympäristöön, ja miten tuhkien kovettumistapahtumaa voidaan hallita.

2 BIOPOLTTOAINETUHKIEN SYNTY JA KOOSTUMUS

Puiden kasvu- ja turpeen muodostumisvaiheessa niihin sitoutuu useita maaperän alkuaineita. Puun tai turpeen palaessa orgaaninen aines hajoaa hiilidioksidiksi ja vesihöyryksi. Samalla epäorgaaniset aineet vapautuvat joko hiukkasina tai kaasuina. Lämpötilasta ja muiden aineiden pitoisuuksista riippuen metallit muodostavat oksideja, karbonaatteja, silikaatteja, klorideja tai sulfaatteja. Painava ja karkea tuhkamateriaali jää petin pohjalle. Suurin osa hiukkasista kulkeutuu savukaasuvirran mukana suotimille, joilla lentotuhka poistetaan savukaasusta, pienen osan kulkeutuessa poistovirran mukana ilmaan.

Lentotuhkien koostumus ja niissä esiintyvien aineiden olomuodot vaihtelevat riippuen käytetystä polttoaineesta, käytössä olevasta polttotekniikasta ja savukaasujen puhdistustekniikasta. Biopolttoaineiden tuhkissa yleisesti esiintyviä aineita ovat pii (Si), alumiini (Al), kalsium (Ca) ja rauta (Fe). Lisäksi tuhkat sisältävät pieniä määriä useimpia muita alkuaineita, joista haitallisimpina pidetään raskasmetalleja.

Perinteiset arina- ja pölypolttomenetelmät tapahtuvat yli 1 000 °C:n lämpötilassa, jossa muodostuvat yhdisteet ovat pääsääntöisesti oksideja. Pii- ja alumiinioksidi sulavat korkeassa lämpötilassa, muodostaen lasia jäähtyesään nopeasti. Alkaliset natrium ja kalium laskevat sulamislämpötilaa, missä lasittuminen alkaa. Raskasmetallit ja muut epäorgaaniset aineet jäävät pääosin sulaan lasiin, mistä niiden liukeneminen on erittäin hidasta.ⁱ

Leijupetikattiloissa palaminen tapahtuu usein perinteisiä kattiloita matalammassa lämpötilassa, n. 800 - 900 °C:ssa. Leijupetikattiloissa polttoaine palautuu toistuvasti reaktoriin, jolloin materiaalin kokonaispalamisaika voi olla jopa useita tunteja. Leijupetikattiloissa lämpötila ei ole riittävä tuhkan lasittamiseen, vaan silikaatti- ja aluminaattiyhdisteet muodostavat säännöllisen kiderakenteen omaavia mineraaliyhdisteitä.ⁱⁱ Leijupetikattiloissa muodostuvat tuhkat sisältävät usein enemmän liukoisia aineita kuin pölypoltossa muodostuneet tuhkat. Leijupetipoltossa vallitsevassa 800 - 900 °C:n lämpötilassa alkalimetallit kalium ja natrium sekä maa-alkalimetalli kalsium reagoivat savukaasun mahdollisten rikkiyhdisteiden kanssa kiinteiksi sulfaateiksi, jotka jäävät lentotuhkaan. Tämän ansiosta leijupetilaitoksissa ei yleensä tarvita erillistä rikinpoistoyksikköä. Leijupetikattiloissa jäännöshiilen määrä on yleensä pieni. Tuhkaan jäävä hiili on kuitenkin erittäin huokoinen.

Yksittäisellä polttolaitoksella muodostuvien leijupetituhkien ominaisuudet voivat vaihdella erittäin paljon esimerkiksi vuodenajan mukaan.ⁱⁱⁱ Sateettomina kesinä polttoaine voi olla normaalia kuivempi, jolloin polttolämpötilan pitäminen matalana vaatii savukaasun kierrättämistä prosessiin. Tällöin tuhkan koostumus saattaa muuttua. Petimateriaalia voi helpommin imeytyä

savukaasun mukaan, jolloin kvartsihiekan osuus tuhkassa kasvaa huomattavasti. Tuhka saattaa myös agglomeroitua lämpötilan tilapäisesti noustessa, jolloin sen keskimääräinen raekoko kasvaa ja reaktiivinen pinta-ala pienenee.

Eri polttoaineiden palamisjäännösten kemiallisista koostumuksista (taulukko 1) huomataan, että kivihiilen ja turpeen tuhkat sisältävät keskimäärin enemmän piidioksidia ja alumiinioksidia kuin puutuhkat. Puutuhkat sisältävät puolestaan enemmän kalsiumyhdisteitä.^{ii,iv} Taulukosta 1 ilmenee myös se, että poltto-olosuhteet vaikuttavat tuhkan koostumukseen varsin paljon. Leijupetipoltto johtaa sulfaatti-, karbonaatti-, kloori- ja kaliumyhdisteiden osuuden kasvuun.

TAULUKKO 1 Eri polttoaineesta ja polttotavoilla syntyneiden tuhkien tyypillisiä koostumuksia^{ii,iv,v,vi}

Aine	Puutuhka Leijupeti	Kivihiilituhka Arinapoltto	Kivihiilituhka Leijupeti	Turvetuhka
	%			
SiO ₂	20 - 45	30 - 55	33 - 48	40 - 65
Al ₂ O ₃	3 - 9	10 - 25	13 - 20	11 - 20
CaO	20 - 25	0 - 25	8 - 18	8 - 12
Fe ₂ O ₃	2 - 8	2 - 30	5 - 10	16 - 35
MgO	2 - 3	0 - 2	1 - 2	15 - 25
Na ₂ O	0.5 - 2	0 - 2	0 - 1	0.5 - 1.5
K ₂ O	3 - 5	1 - 3	2 - 4	4 - 6
SO ₃	1.5 - 7	0 - 2	3 - 12	5 - 12
Cl	0.5 - 1,5	0 - 0,2		
Palamaton	2 - 10	3 - 12	0,8 - 7,5	1,5 - 20
	mg/kg	mg/kg		
Pb	200 - 400	3 - 2 000		
Cd	10 - 15	10 - 5 000		
Cu	85 - 300	14 - 2 200		
Zn	1 300 - 2 800	14 - 3 500		
Ni	240 - 260	2 - 4 300		
Cr	115 - 350	3,6 - 900		
Hg	0 - 0,1	0,005 - 12		
Mo	5 - 10	1,2 - 236		

Kirjallisuustietojen mukaan raskasmetalleista kadmiumin tasapaino-olomuoto hiiltä poltettaessa hapettavissa olosuhteissa on kiinteä CdSO₄ aina 700 °C:seen saakka. Tällöin alkaa muodostua Cd-kaasua. Pelkistävässä tai sulfaattiköyhässä olosuhteissa kaasua muodostuu jo 600 asteessa. Muista

raskasmetalleista kromi, nikkeli ja sinkki esiintyvät kiinteinä pitkälti yli 1 000 asteen lämpötilassa. Lyijy esiintyy sulfaattina PbSO_4 aina noin 800 °C:een saakka, jolloin alkaa muodostua PbO -kaasua. Boori pysyy kiinteänä vain 150 - 200 °C:seen saakka, jolloin muodostuu H_3BO_3 -kaasua. Boorin on todettu kulkeutuvan helposti savukaasun mukana taivaalle.^{vii}

Yllämainitun perusteella voidaan olettaa, että useimmat raskasmetallit pysyvät kiinteässä olomuodossa (tuhkana) polton yhteydessä. Poikkeuksen muodostavat kadmium ja mahdollisesti lyijy, jotka kondensoituvat tuhkan pinnalle vasta savukaasun jäähtyessä suotimilla. Myös boorin voisi olettaa esiintyvän tuhkan pinnalle kondensoituneena, mikäli se ei joudu savukaasun mukana taivaalle.

Tässä raportissa tarkastellaan lähemmin UPM-Kymmene Oyj:n Voikkaan tehtaan sekä Seinäjoen ja Kuopion kaupunkien voimalaitosten tuhkien ominaisuuksia. Tuhkista Voikkaan kuusen kuorituhka on n. 800 - 900 °C:ssa muodostunut leijupetituhka, Seinäjoen turvetuhka n. 950 °C:ssa muodostunut kiertoleijupetituhka ja Kuopio Energian turvetuhka pölypolttotuhka. Polttoaineiden ja polttotekniikan perusteella Seinäjoen ja Kuopion tuhkat ovat todennäköisesti pitkälti lasittuneita oksidituhkia. Voikkaan tuhka sisältäne huomattavia määriä mineraaleja, kuten karbonaatteja, sulfaatteja, oksideja ja klorideja.

3 BIOPOLTTOAINETUHKIEN REAKTIIVISUUS

3.1 Tuhkien luonnehdinta

Biopolttoainetuhkien ja niissä esiintyvien aineiden vesireaktiot ovat keskeisiä kun tuhkia käytetään metsänparannusaineena. Metsään levitettyt tuhkat altistuvat sadevedelle ja siihen liuenneille aineille, kuten rikkihapolle ja ilmakehän hiilidioksidille. Mikäli tuhkat rakeistetaan ennen levitystä, tuhkien huokosiin tai tuhkahiukkasten välille saattaa muodostua sidoksia. Muodostuneet sidokset voivat hidastaa tuhkassa esiintyvien mineraalien liukenemista ympäristöön.

Alle 850 °C:ssa muodostuneet leijupetituhkat koostuvat liukoista ja liukenemattomista mineraaleista. Biopolttoainetuhkissa esiintyvistä aineista CaO , CaCO_3 , CaSO_4 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, Ca_2SiO_4 , KCl , K_2SO_4 ovat liukoista. Maasälpämineraalit, kuten KAlSi_3O_8 ja $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, eivät ole reaktiivisiaⁱ.

Tuhkien itsekovettumisen kannalta tärkein tekijä vaikuttaa olevan niissä esiintyvä vapaa kalkki, eli kalsiumoksidi. Kalsiumoksidi reagoi tuhkan alumiiniyhdisteiden kanssa kalsiumaluminaattimineraaliksi ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), tai kun tuhkassa on myös liukoista sulfaattia, ettringiittimineraaliksi ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}$). Sekä kalsiumaluminaatti että ettringiitti ovat sementtimäisiä aineita. Saostuessaan tuhkahiukkasten sisäisiin vesihuokosiin

ne tiivistävät hiukkasia, ja saostuessaan tuhka hiukkasten välisiin vesihuokosiin, ne sitovat tuhka hiukkaset yhteen tiiviiksi partikkeleiksi.

Puutuhkissa itsekovettuminen johtuu yleensä ettringiittimineraalin muodostumisesta. Seuraavat ettringiitin muodostumisen edellytykset on havaittu:^{viii}

- tuhkan rikkipitoisuuden tulee olla > 1 %
- tuhkan alumiinipitoisuuden Al_2O_3 :na tulee olla vähän korkeampi kuin rikkipitoisuuden
- lämpötilan tulee olla > 10 °C ja pH:n > 11

Rikin puuttuessa muodostuu kalsiumalumiinaattia, mikäli tuhka sisältää riittävästi reaktiivista alumiinia (alumiinia, joka ei ole maasälpämuodossa).

Reaktiivisen alumiinioksidin puuttuessa muodostuu kipsiä, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Kipsi liukenee kuitenkin veteen, joten muodostuvat sidokset eivät tällöin ole pysyviä.

Kalsiumoksidin (CaO) ja kalsiumkarbonaatin ($CaCO_3$) välillä vallitsee poltto-olosuhteissa termodynaaminen tasapaino. Mikäli polttolämpötila laskee alle 800 °C:n, on todennäköistä, että CaO reagoi palamiskaasujen hiilidioksidin (CO_2) kanssa muodostaen $CaCO_3$:a. Tällöin tuhkien itsekovettumispotentiaali laskee huomattavasti. CaO:n ja $CaCO_3$:n välinen suhde tuhkassa on helposti analysoitavissa röntgendiffraktometrian avulla.

Yli 900 °C:ssa muodostuvien, pääosin lasista koostuvien tuhkien ja 800 - 850 °C:ssa muodostuvien mineraalituhkien reaktiivisuuksissa on suuria eroja. Yli 900 °C:ssa muodostuvien tuhkien kalsiumyhdisteet jäävät osaksi lasirakennetta tai agglomeroitunutta partikkelia.ⁱⁱⁱ Tällöin ne eivät itsessään ole kovin reaktiivisia. Yli 900 °C:ssa muodostuvien tuhkien rakeistuksella on korkeintaan fyysikaalinen vaikutus mineraalien liukenemiseen.

Lasimaisissa tuhkissa olevat reaktiiviset silikaatti- ja aluminaattiyhdisteet voivat kuitenkin reagoida toisten kemiallisten yhdisteiden ja veden kanssa. Esimerkiksi sementin vesireaktioissa vapautuva $Ca(OH)_2$ adsorptoituu silikaattia sisältävien lasimaisten tuhkapartikkelien pinnalle. Ajan kuluessa huokosveden emäksisyys liuottaa lasia, jolloin $Ca(OH)_2$ reagoi lasista liuenneiden SiO_2 :n sekä Al_2O_3 :n kanssa kalsiumsilikaatti- ja aluminaattihydraateiksi. Tällöin massa tiivistyy ja kovettuu entisestään. Reaktiot ovat silikaattilasina hitaasta liukenemisestä johtuen erittäin hitaita. Ne saattavat kestää kuukausia tai jopa vuosia. Rakennustuoteteollisuudessa kivihiihen lentotuhkia voidaan tämän ns. *possolaanisuuksensa* ansiosta käyttää sementin osittaiseen korvaamiseen. Sementti:tuhka-suhteella 70:30 saavutetaan yleensä ominaisuuksiltaan yhtä hyvä tai jopa parempi lopputuote kuin pelkällä sementillä valmistettu massa. Lyhyellä aikavälillä (alle 3 kk) ominaisuudet ovat tosin heikommat.

Typpiyhdisteet hajoavat poltossa ja typpi kulkeutuu savukaasun mukana taivaalle. Typpiyhdisteitä ei esiinny tuhkissa.

3.2 Tuhkien reaktiivisuus

Koestetuista tuhkista Seinäjoen ja Kuopion tuhkat ovat muodostuneet korkeassa lämpötilassa. Ne ovat todennäköisesti sellaisinaan melko inerttejä ja vaatisivat sementti-, kalkki- tai alkalilisäyksen reagoidakseen. Voikkaan tuhka voisi sitä vastoin syntyperänsä perusteella olla itsekovettuva.

Tuhkien reaktiivisuutta voidaan testata perinteisin betoniteknisin keinoin. Tuhkiin lisätään vettä ja valetaan näytekappaleita, joiden puristuslujuus mitataan esimerkiksi kuukauden kovettumisen jälkeen. Tuhkien reaktiivisuus voidaan mallintaa nopeasti mittaamalla niiden vapaan kalkin ja liukoisen sulfaatin pitoisuudet.

Tuhkien kovettumista tarkasteltiin sekoittamalla niihin vettä ja työstämällä sekoituksesta kiinteitä näytekappaleita. Näytekappaleita valmistettiin ns. IC-kiertotiivistyslaitteella. Tuhkiin lisättiin vettä ennen tiivistämistä.

TAULUKKO 2 Tuhkien koetulokset

Ominaisuus	Kuopio	Seinäjoki	Voikkaa
Vapaa CaO	0.06 %	0.08 %	3.2 %
SO ₃	1.2 %	1.2 %	0.75 %
Kuiva-ainespitoisuus	70.9 %	99.9 %	99.9 %
Hehkutushäviö			
500 °C	5.4 %	1.6 %	3.1 %
700 °C	6.8 %	2.7 %	5.0 %
850 °C	6.9 %	2.9 %	7.4 %
IC* -kappaleiden tiivistys:			
vedenlisäys	20 %	30 %	30 %
28 vrk puristuslujuus	0.5 MN/m ²	1.1 MN/m ²	4.1 MN/m ²
Vedenkesto veteen upotettuna	hajosi	pinta pehmeni	hyvä

* Kiertotiivistyslaite, 3 bar/40 kierrosta

Vapaa CaO määritettiin menetelmällä, jossa näytettä keitettiin etyleeniglykooli-metanoliliuoksessa, minkä jälkeen suodos titrattiin suolahapolla. Vapaa CaO muodostaa alkoholiin liukoisia alkoholaatteja, mitä muut kalsiumyhdisteet eivät tee. Liukoinen SO₃ määritettiin sementtistandardissa EN 196-2 mainitulla tavalla.

Voikkaan tuhka kovettuu huomattavasti paremmin kuin Kuopion ja Seinäjoen tuhkat. Voikkaan tuhka sisältää huomattavasti enemmän vapaata CaO:ta kuin muut tuhkat.

Voikkaan tuhkasta häviää materiaalia muita huomattavasti enemmän lämpötila välillä 700 - 850 °C. Tämä selittyy reaktiolla $\text{CaCO}_3 \Rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$. Voikkaan tuhka sisältää siis CaO ja CaCO₃ -mineraaleja, muut tuhkat eivät.

Kun tuhkat esikäsitellään lisäämällä niihin vettä ja rakeistamalla tapahtuu seuraavaa:

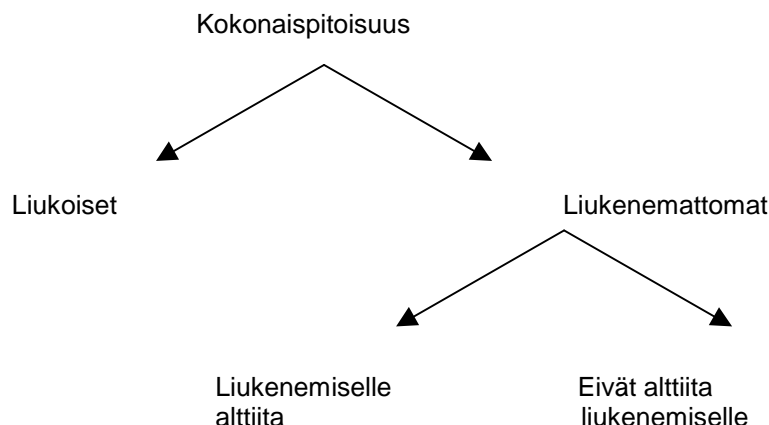
Vesi voitelee massaa, jolloin pienet tuhkarakeet hakeutuvat isompien tuhkarakeiden väliin. Saadaan tiivis rakenne, jonka huokoisuus (ilman ja veden tilavuus suhteessa rakeen kokonaistilavuuteen) on riippuvainen lisättävän veden määrästä ja tiivistysasteesta. Voikkaan tuhkasta liukenee kalkkia, alumiinioksidia ja sulfaattia huokosveteen, jossa ne saostuvat sementtimäisenä ettringiittinä. Ettringiittineulaset tiivistävät rakeita entisestään ja sitovat samalla tuhkapartikkelit lujemmin yhteen. Mitä enemmän tuhkassa on vapaata kalkkia, liukoista sulfaattia ja alumiinioksidia, sitä tiiviimpi ja lujempi rae syntyy. Kuopion ja Seinäjoen tuhkista liukenee kalkkia erittäin hitaasti. Niiden rakeet pysyvät koossa lähinnä fysikaalisten voimien avulla. Sitovien reaktioiden aikaansaamiseksi vaaditaan esimerkiksi kalkin tai sementin lisäystä.

4 MINERAALIEN LIUKENEMINEN ESIKÄSITELLYISTÄ TUHKISTA^{ix}

4.1 Mahdolliset liukenemismekanismit

Kemialliset aineet jakautuvat eri fraktioihin kuvan 1 mukaisesti.

Kemialliset alkuaineet voivat esiintyä joko huokosveteen liuenneena tai liukenemattomassa olomuodossa. Metsätehon tuhka-analyyseissä käyttämä GTK:n menetelmä 206P (vesiuutto + analyysi ICP-AES-tekniikalla) soveltuu hyvin tuhkan sisältämien liukoisten aineiden selvittämiseen. Liukenemiselle alttiita ovat ne menetelmässä 206P liukenemattomat aineet, jotka liukenevat laimennettaessa äärettömästi johonkin liuottimeen (esim. happoon).



Kuva 1. Kemiallisten aineiden jakautuminen eri fraktioihin vesiliukoisuutensa perusteella.

Ääretön laimennus varmistaa sen, ettei tuhkan ja liuottimen vuorovaikutus vaikuta liukenemisolosuhteisiin. Mikäli tietyn aineen liukoisuus on pieni, varmistetaan runsaalla vedenkäytöllä se, että kaikki liuotettavissa oleva osa aineen kokonaispitoisuudesta varmasti liukenee. GTK:n tutkimuksessa 000P-näytteet on laimennettu erittäin paljon 2-prosenttisella sitruunahapolilla. Menetelmä mittaa liukenemiselle alttiita aineita melko hyvin. Liukenemiselle alttiit yhdisteet voivat muuttua liukoisiksi tuhkassa tapahtuvien kemiallisten muutosten seurauksena. Nämä kemialliset muutokset johtuvat happamista sateista tai CO₂-absorptiosta.

Ei-liukenemiselle alttiita yhdisteitä löytyy esimerkiksi kvartsin ja maasälpäen kiderakenteesta tai tuhkapartikkelien sisäisistä huokosista, mistä ei ole yhteyttä jatkuvaan huokosverkostoon. Komponentit, jotka esiintyvät tuhkissa, mutta eivät ole alttiita liukenemiselle, saadaan esimerkiksi menetelmän 503P (typpihappouutto mikroaaltouunihajotuksella) ja 000P erotuksesta. Yhdisteet, jotka eivät ole alttiita liukenemiselle, eivät liukene metsäympäristössä pitkänkään ajanjakson aikana.

Tuhkien sisältämästä kalium-mineraaliravinteesta noin puolet on kirjallisuustiedon ja GTK:n analyysitulosten perusteella liukoisessa muodossa, puolet ei-altis liukenemiselle muodossa (mahdollisesti maasälpänä). Fosfori on pääosin liukenematon mutta altis liukenemiselle.

Tuhkan ja veden vuorovaikutus

Veden ja tuhkarakeen välinen vuorovaikutus voi tapahtua kolmella eri tavalla (tässä tarkastelussa ei ole huomioitu maaperän orgaanisen aineen kykyä imeä vettä ja kemiallisia aineita tuhkista):

- 1) tuhka on staattisesti veden peittämänä
- 2) vesi virtaa tuhkarakeiden ympäri
- 3) vesi virtaa tuhkarakeiden lävitse

Lisäksi tuhkat jaetaan tiivytensä perusteella:

- a) hyvin vettä läpäisevät tuhkat (huonosti itsekovettuvat pölytuhkat, esim. Kuopion tuhka)
- b) huonosti vettä läpäisevät tuhkat (hyvin itsekovettuvat leijupeti-tuhkat, esim. Voikkaan tuhka)

1) Tuhka on staattisen veden ympäröimä

Tuhka voi jäädä staattisen veden ympäröimäksi esimerkiksi suo-alueilla, tiheään kasvillisuuden alueilla (esimerkiksi sammalten alla) tai kovalla moreenialueella, jossa maa-aine on niin tiivis, ettei se läpäise vettä vaan vesi lätäköityy. Huonosti itsekovettuvien tuhkan (Kuopio, Seinäjoki) rakeet voivat hajota joutuessaan veden peittämiksi pitkäksi aikaa.

2) Vesi virtaa tuhkarakeiden ympäri

Tämä vaihtoehto on kaikista todennäköisin. Mikäli maa imee vettä hyvin ei lätäköitymistä tapahdu, vaan vesi virtaa tuhkan ympäri. Vesi haihtuu, ennen kuin se ehtii virrata tuhkarakeen lävitse.

- a) Kostuneet rakeet kuivuvat nopeasti. Lisävesi kostuttaa tuhkarakeet aina uudestaan. Tuhkarakeen kyllästyttyä vesi virtaa rakeen pintaa pitkin.
- b) Tuhka ei käytännössä kostu. Vesi virtaa pintaa pitkin, jolloin liukeminen tapahtuu tuhkan pinnan rapautumisen kautta. Mikäli rakeen tiiviyys johtuu kemiallisista tekijöistä, niin tuhkan puskurikapasiteetti ilmansaasteita vastaan on hyvä ja rapautuminen kestää erittäin kauan.

Tuhkahuokosten suhteellinen kosteus on tärkeä tekijä rapautumisnopeuden suhteen. Mikäli huokosten suhteellinen kosteus on alle 70 %, ei tuhkan huokosissa ole riittävästi vettä, jotta niissä tapahtuisi kemiallisia reaktioita. Kun suhteellinen kosteus on n. 95 %, ovat reaktiot nopeita. Huokosissa on tällöin sekä vettä että ilmaa, josta hiilidioksidi liukenee veteen. Rapautumisreaktiot ovat nopeita.

3) Vesi virtaa tuhkarakeiden lävitse

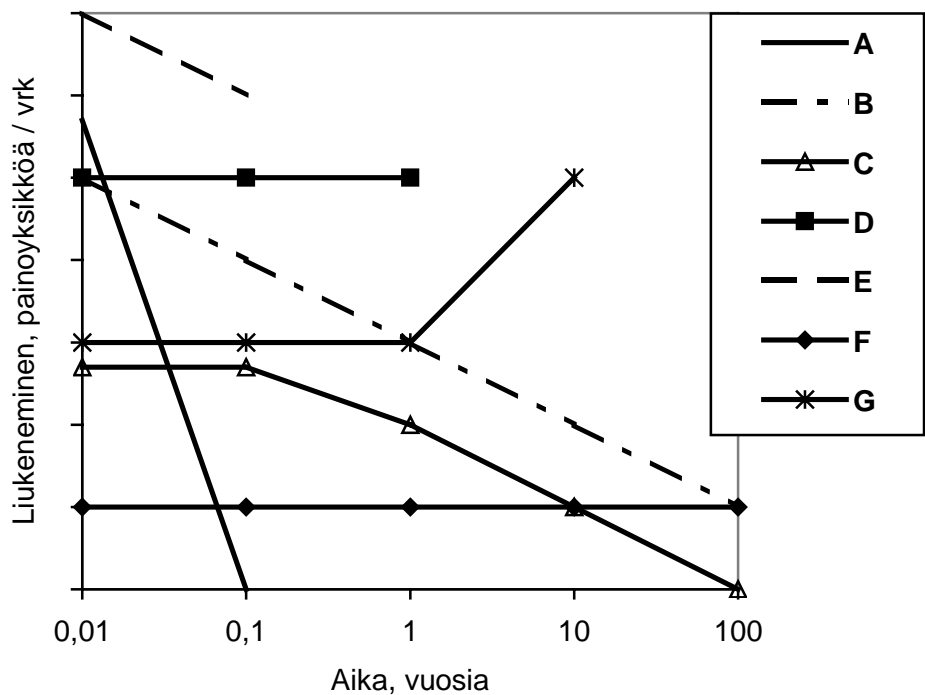
Yleensä rakeistetut tuhkat ovat niin tiiviitä, että vesi ei virtaa niiden lävitse. On kuitenkin mahdollista, että osittain rapautuneiden tuhkan

lävitse alkaa virrata vettä, etenkin kun tuhkarakeita on päällekkäin ja niiden päällä esimerkiksi paksu kerros sulavaa lunta.

Veden ja tuhkarakeiden välisen vuorovaikutusmekanismin sekä tuhkan tiiviynen perusteella voidaan tehdä erilaisia skenaarioita, joiden avulla eri mineraalien liukenemistapahtuma on helpommin ennustettavissa. Mahdollisia liukoisuusskenaarioita ovat:

TAULUKKO 3 Kemiallisten aineiden mahdolliset liukoisuusskenaariot rakeistetusta tuhkasta

Aine	Rakenteen tiiviyys	Maa ei ime vettä ja rakenne on staattisen veden ympäröimä	Maa imee vettä, (sade)-veden virtausmekanismi	
			Rakeiden Ympäri	rakeiden lävitse
Liukoiset	tiivis	A	B	D
Liukoiset	huokoinen			E
Liukenemiselle alttiit	tiivis		C	F
Liukenemiselle alttiit	huokoinen			G



Kuva 2. Kemiallisten aineiden mahdolliset liukoisuusskenaariot rakeistetusta tuhkasta.

- A** Staattinen vesi aiheuttaa sen, että liukeneminen tapahtuu huokosveden ja lätkön konsentraatioerojen aiheuttaman diffuusion kautta. Kun pitoisuus vesilätkössä kasvaa vastaamaan huokosveden pitoisuutta, niin liukeneminen hidastuu nopeasti riippumatta tuhkan tiivyydestä. Tässä skenaariossa tuhkan tiivyydellä tai hajoamisella ei ole suurta vaikutusta eri aineiden liukenemiseen, sillä niukkaliukoisia aineita liukenee kunnes niiden liukoisuuden maksimi-arvo vesilätkössä saavutetaan. Tiiviistä tuhkasta liukeneminen tapahtuu hitaammin, mutta tämä ei vaikuta lopputulokseen.
- B** Koska vesi ei tässä mallissa liiku rakeen lävitse, niin liukenemista rajoittaa diffuusionopeus rakenteen huokosista. Helposti liukenevien aineiden osalta (kalium, natrium, kloridi) rakenteen tiivyydellä katsotaan olevan vain marginaalinen vaikutus diffuusionopeuteen.
- C** Tässä skenaariossa liukeneminen tapahtuu pitkälti pintaruostumista muistuttavalla tavalla. Happamat sadevedet syövyttävät hitaasti rakeen pintaa. Rakeet eivät koskaan hajoa täysin.
- D** Liukoisten aineiden (kalium, natrium, kloridi) liukeneminen tapahtuu advektion kautta. Liukenemisvauhdin määrää pitkälti tuhkarakeen tiiviyys ja koko: mitä tiiviimpi ja suurempi rae, sitä hitaampi liukeneminen.
- E** Liukeneminen tapahtuu samalla tavalla kuin skenaariossa D, mutta huomattavasti nopeammin. Liukoiset aineet (kalium, natrium, kloridi) tyhjenevät rakeesta erittäin nopeasti.
- F** Huokosveden liuennut pitoisuus aineesta (esimerkiksi fosfaatti) kulkeutuu advektion kautta rakenteesta. Huokosveden liukenee pois kulkeutuneen aineen tilalle uutta ainetta. Esimerkiksi fosfaatin liukeneminen on tasaisen hidasta. Liikkuvuuteen rakeesta vaikuttavat sekä rakenteen tiiviyys, huokosveden kemialliset olosuhteet että kineettiset tekijät.
- G** Aineen liukeneminen tapahtuu nopeammin kuin kohdassa F. Lisäksi rakeen lävitse kulkeutuvan happaman veden määrä on niin suuri, että rae saattaa hajota menetettyään neutralointikapasiteettinsa. Voidaan olettaa, että niukkaliukoiset aineet eivät liukene, ennen kuin ettringiitin ja sen hajoamistuotteiden neutralointikapasiteetti on kulutettu loppuun. Tällöin kemialliset olosuhteet muuttuvat nopeasti ja useiden liukenemiselle alttiiden aineiden liukenemisnopeus voi äkkiä moninkertaistua (esimerkiksi sulfaatti, kupari, sinkki) tai hidastua (mahdollisesti fosfaatti, katso kohta 4.2).

Vielä parempi kuva ravinteiden kulkeutumisesta tuhkarakeista saataisiin, jos lisäksi huomioitaisiin maaperän orgaanisen aineen kykyä imeä vettä ja ravinteita tuhkien pinnalta. Tällainen poikkitieteellinen tarkastelu vaatisi useamman eri alan asiantuntijan yhteistyötä.

4.2 Mineraalien liukoisuuden simulointi

Raskasmetallien, fosfaatin, sulfaatin ja kalsiumin liukoisuutta rakeistetusta tuhkasta sekä tuhkan huokosveden pH-arvo simuloitiin kemiallisen tasapaino-laskentaohjelman avulla. Mallissa käytettiin lähtöarvoina Voikkaan kuoriturhanäytteen (KY-010197) kemiallisten määritysten analyysituloksia (GTK) ja niiden perusteella arvioituja eri mineraalimuotojen pitoisuuksia. Mallissa otettiin huomioon seuraavat ionit ja niiden yhdistelmät: H^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , OH^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_2 . Myös tuhkan huokosveden pH:n muutos simuloitiin. Muuttujaksi valittiin huokosveteen liuenneen CO_2 :n määrä. Malli ei ota huomioon kaikkia ympäristössä tapahtuvia asioita, esimerkiksi biologista toimintaa, hapetus-pelkistysreaktioita eikä sulfaattipitoisuuden kasvua happamien sateiden seurauksena. Simuloinnin tavoitteena oli yksinkertaisesti ymmärtää tuhkan käyttäytymistä metsässä vähän paremmin.

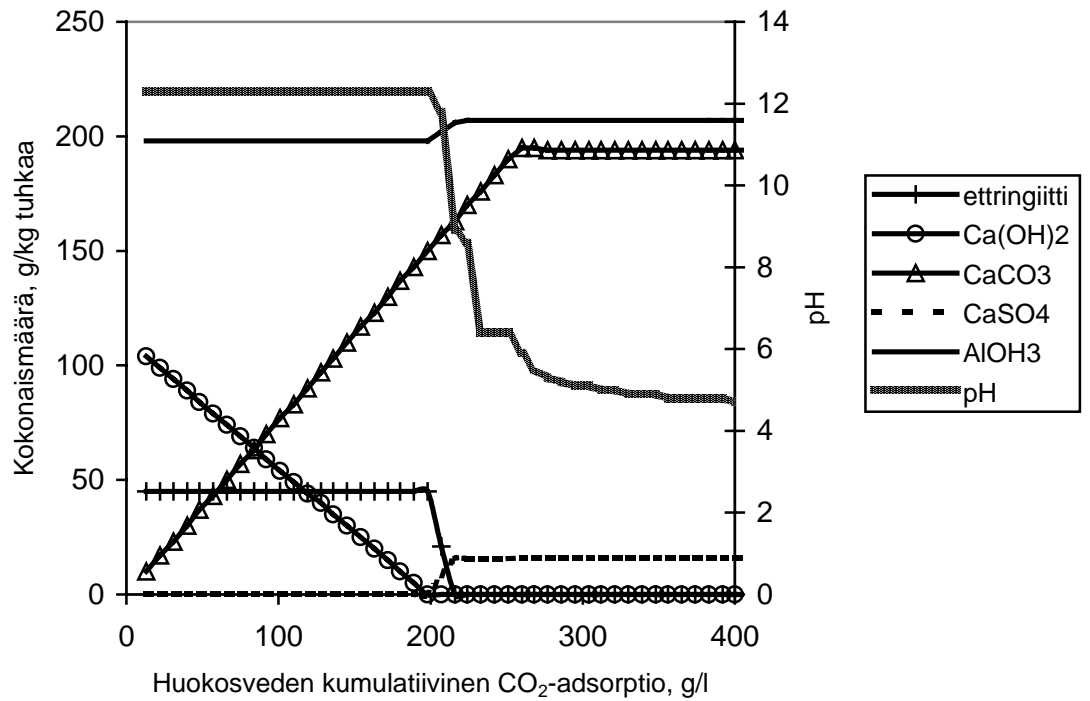
TAULUKKO 4 Voikkaan tuhkan liukoisuussimuloinnissa käytetyt lähtöarvot

Aine	Pitoisuus tuhkassa
$CaCO_3$	10 g/kg
CaO	40 g/kg
K_2O	10 g/kg
K_2SO_4	20 g/kg
Fe_2O_3	20 g/kg
MgO	20 g/kg
Al_2O_3	100 g/kg
Muut liukoiset Ca-yhdisteet	50 g/kg
Cd	5 mg/kg
Pb	100 mg/kg
Cu	100 mg/kg
Zn	1 500 mg/kg

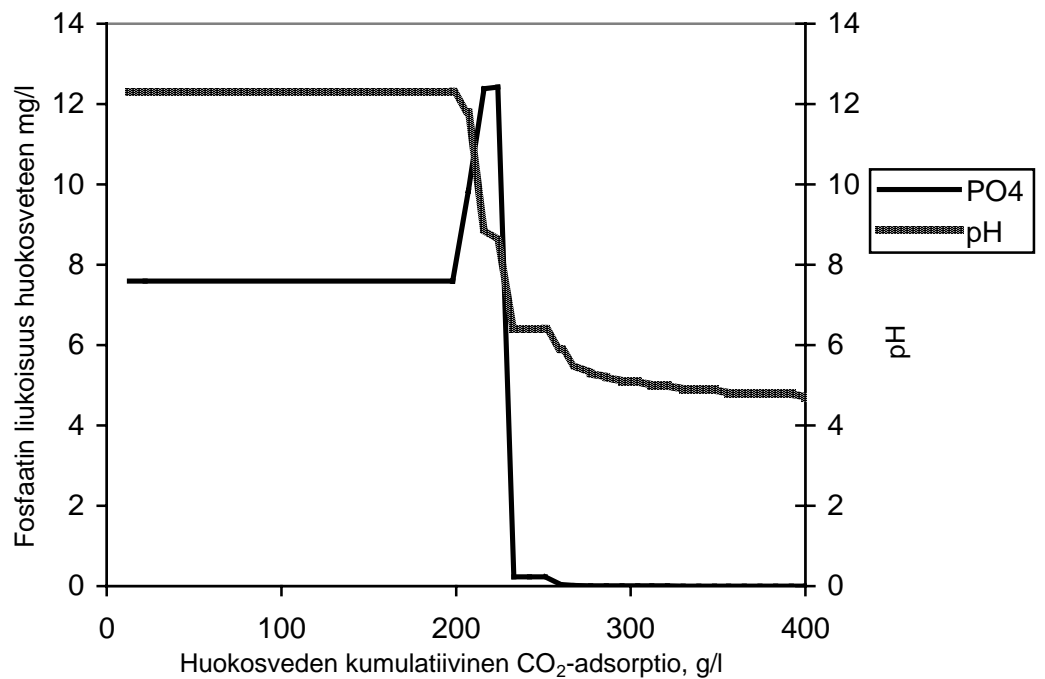
Mallin avulla ei simuloida nopeutta, ainoastaan sitä mitä tuhkassa ajan myötä tapahtuu.

Kuvasta 3 käy ilmi, että hiilidioksidin liuetessa huokosveteen $Ca(OH)_2$:n pitoisuus pienenee ja $CaCO_3$:n määrä kasvaa (reaktiota kutsutaan betoniteknikassa karbonatisoitumiseksi). Tämän jälkeen uutta hiilidioksidia liukenee huokosveteen. pH pysyy pitkään vakiona 12.4:ssä karbonatisoitumisreaktion aikana.

Kun $Ca(OH)_2$ puskurivaikutus muutaman kuukauden tai vuoden kuluttua loppuu, alkaa ettringiitti hajota $CaSO_4$:ksi ja $Al(OH)_3$:ksi. Samalla huokosveden pH laskee.



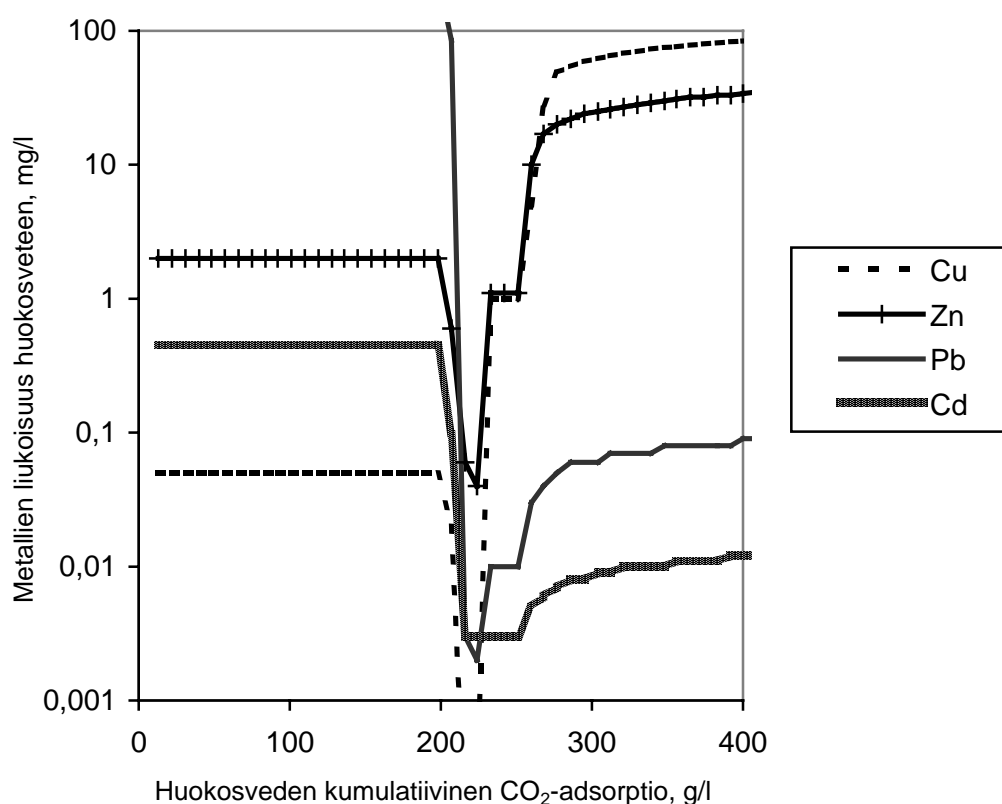
Kuva 3. Tuhkassa esiintyvien mineraalien kokonaispitoisuuden muutokset tuhkan altistuessa vedelle ja ilman hiilidioksidille.



Kuva 4. Fosfaatin liukoisuuden muuttuminen tuhkan altistuessa ilman hiilidioksidille ja vedelle.

Malli ei kuitenkaan kerro meille tapahtuman *kinetiikasta* mitään, vain termodynaamisista tasapaino-olosuhteista. Ettringiitin hajoaminen ja pH:n lasku saattavat todellisuudessa kestää muita vaiheita kauemmin, vaikka kuvaa 4 katsomalla ei niin heti uskoisikaan.

Fosfori muodostaa aluksi niukkaliukoisia kalsiumfosfaatteja. Ettringiitin hajotessa fosforin liukoisuus kasvaa hetkeksi, sillä fosforia sitovan kalsiumin määrä huokosvedessä pienenee. Kun pH laskee alle 8, rautahydroksidi alkaa hitaasti dissosioitua, jolloin huokosveteen liuennut rauta muodostaa fosfaatin kanssa erittäin niukkaliukoisia rautafosfaatteja. Tällöin fosfaatin liukoisuus pienenee. Fosforin liukenemisnopeuden hidastumista onkin havaittu vuosi tuhkan levityksen jälkeen ruotsalaisissa kokeissa^V.



Kuva 5. Raskasmetallien liukoisuus tuhkan huokosveteen CO₂-absorption seurauksena.

4.3 Mineraalien liukeneminen eri tuhkista

Metsäteholta saatiin GTK:n tekemien tuhkien uuttokokeiden tuloksia tarkasteltavaksi. Uuttokokeissa oli käytetty mm. Metsä-Botnian Äänekosken tehtaan itsekovetettua tuhkaa ja Kaskisten pölytuhkaa, Fortumin voimalaitosten turvetuhkaa, Kemiran PK-lannoitetta, UPM:n Voikkaan tehtaan kuusen kuorituhkaa, Kuusankosken ja Pietarsaaren tehtaiden tuhkaa, Enocellin pöly- ja rakeistettua tuhkaa ja niiden sekoituksia typpi- ym. lannoitteiden kanssa, sekä Kuhmon lämpölaitoksen tuhkaa.

Tuoreen tuhkan muodostamissa alkalisissa olosuhteissa raskasmetallien sinkki, lyijy ja kadmium, pitäisi mallin mukaan muodostaa liukoisia hydroksidikomplekseja (esim. $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$). Metallien niukkaliukoisuus veteen GTK:n analyyseissa johtuu mahdollisesti siitä, että nämä negatiivisesti varautuneet kompleksit adsorptoituvat positiivisesti varattujen tuhka- hiukkasten pinnoille, tai siitä, että ne jäävät osaksi muodostuvan ettringiitin tai kalsiumalumiinaatin kiderakennetta^x.

TAULUKKO 5 Eräiden aineiden liukeneminen eri materiaaleista puhtaaseen veteen (GTK:n menetelmä 206P)

Aine	Enocell pöly- tuhka	Enocell rae- tuhka	Enocell raetuhka + ammonium- sulfaatti	Enocell Raetuhka + NPK-seos	Enocell raetuhka + suomen- salpietari	Kemiran PK-lannos
Al, mg/kg	< 1	< 1	< 1	1.1	< 1	1.1
Ca, g/kg	3.93	4.18	1.74	< 0.05	15.3	1.49
Fe, mg/kg	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
K, g/kg	42.4	22.7	16.4	50.3	23.5	< 0.05
P, mg/kg	< 5	< 5	< 5	17 500	< 5	< 5
S, mg/kg	8 190	5 090	18 100	9 260	1 610	13 300
pH	13.2	13	9.37	9.65	12.1	6.21

GTK:n eri materiaaleista tekemien analyysien perusteella vaikuttaa siltä, että fosforin liukeneminen kytkeytyy etenkin kalsiumin ja raudan liukenemiseen. Ainoa analysoitu materiaali, josta liukenee fosforia puhtaaseen veteen on tuhka-NPK-seos (GTK 65185), jossa veteen ei liukene kalsiumia lainkaan. Ilmeisesti tasolannoitteen mukana lisätty fosfori saostaa vähäisen tuhkassa olevan vapaan kalsiumin, minkä jälkeen jäljelle jäävä fosfori on vapaa liukenemaan. Seoksen pH on yhä niin korkea (n. 10), että rauta ja muut metallit saostuvat oksideina eivätkä näin ollen kykene saostamaan fosforia. Eli alkalinen tuhka nostaa NPK-lannoksen pH:ta siten, että lannoitteen fosfori siirtyy liukoiseen muotoon. Tuhka-ammoniumsulfaattiseoksesta, minkä pH on samalla tasolla kuin edellä mainitussa seoksessa, ei liukene fosforia, koska siinä on riittävästi liukoista kalsiumia kaiken fosforin saostamiseksi. Kemiran PK-lannoksesta, jonka pH on < 7 (GTK 65161) ei liukene fosfaattia veteen, sillä pH on jo riittävän matala rauta- ja muiden metallien niukkaliukoisten fosfaattien muodostumiselle.

Fosforia liukenee lähes kaikista em. GTK:n analysoimista tuhista sitruunahappoon noin 5 - 10 g/l. Sitruunahappo laskee pH:n ja kompleksoi raudan ja muut metallit, jotka muuten saostaisivat fosforin. Sitraattiliuokseen liukenee eri tuhista n. 70 - 80 % siitä fosforimäärästä mikä liukenee typpihappoon. Voikkaan kuorituhkan fosforista liukenee asetaattiliuokseen (GTK 51962) huomattavasti vähemmän, n. 10 % siitä määrästä mikä liukenee typpihappoon. Yksi mahdollinen selitys tälle erolle voisi olla asetaatin sitraattia huomattavasti huonompi kyky kompleksoida fosforia saostavia yhdisteitä.

Rikin vesiliukoisuus (menetelmä 206P) vaihtelee erittäin paljon, niin varsinkin Äänekoskelta metsäkokeisiin toimitetuissa tuhkanäytteissä. Välillä sulfaattia liukenee vain 10 - 20 mg/kg, välillä 1 000 - 2 000 mg/kg. Vaihtelujen syynä on mahdollisesti se, että liukoisuus vastaa rikin liukoisuutta ettringiitistä (< 0.1 mg/l) silloin, kun rikkiyhdisteet muodostavat ”pullonkaulan” ettringiittimineraalin muodostumiselle, ja rikin liukoisuutta kipsistä (> 1 g/l) silloin, kun alumiini tai kalsium muodostavat tämän ettringiitin muodostumisen ”pullonkaulan”.

Ruotsissa Steenari ym. (1998)^{iv} ovat tutkineet eri mineraalien liukenemistä kahden eri tuhkan kahdesta eri kokofraktiosta ja esittävät mm. seuraavan tuloksen (kuva 6).

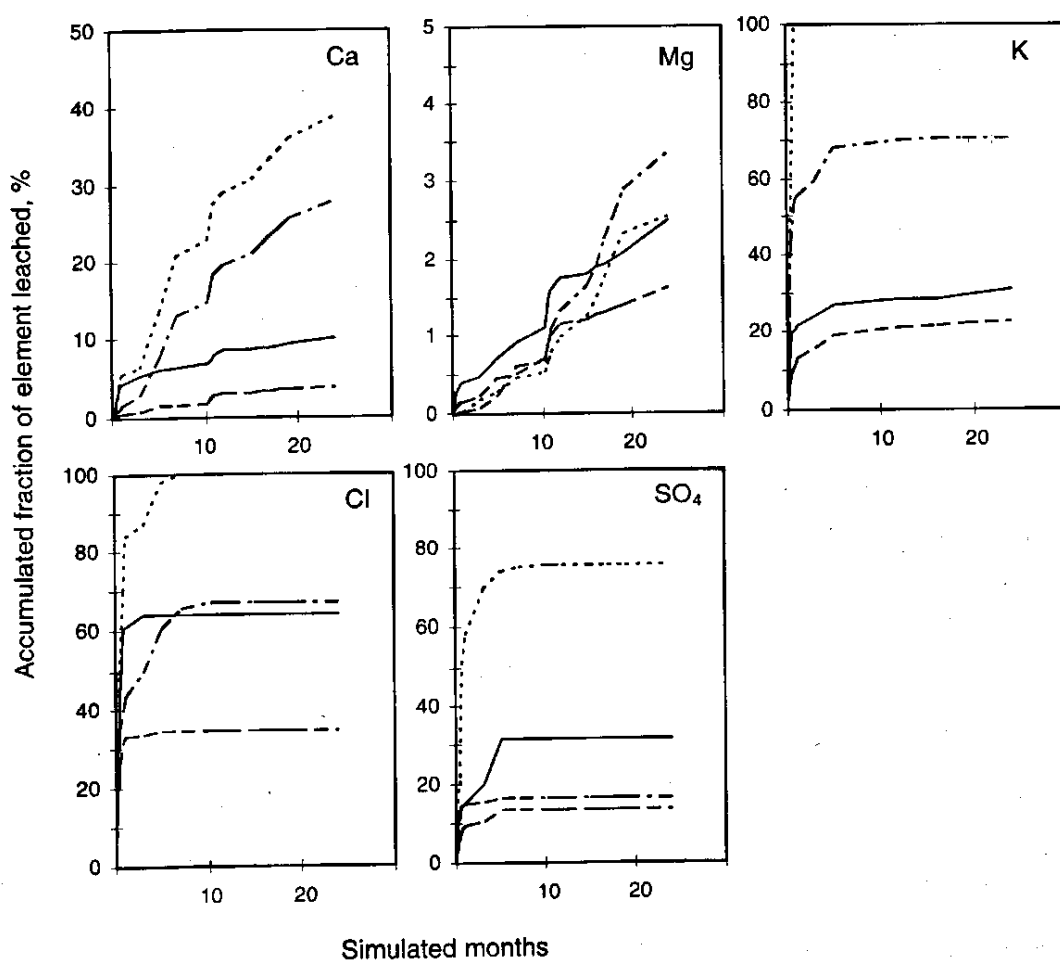


Fig. 2. Accumulated fractions of elements leached during simulated weathering: —, CFB <2.8 mm; --, CFB 2.8-8 mm; ---, GF <2.8 mm; -.-, GF 2.8- 8 mm.

Kuva 6. Osuus tuhkan eri komponenteista joka liukenee laboratoriomittakaavassa tehdyn simuloidun metsälevityksen aikana. CFB = kiertoileijupelitontotuhka, GF = arinatuhka (80 % pohjatuhka, 20 % lentotuhka).

Kuvista ilmenee, että kalsiumin, kloridin ja sulfaatin liukenemisvauhti puo-
littuu eri tuhkalajeilla, kun tuhkan raekoko kasvaa. Myös kaliumin osalta
liukeneminen hidastuu selvästi tuhkan raekoon kasvaessa. Arinatuhkasta
nämä aineet liukenevat huomattavasti suuremmissa määrin kuin kierto-leiju-
petituhkasta. Se johtunee siitä, että arinatuhkassa ei tapahdu mineraaleja
saostavia itsekovettumisreaktioita samassa määrin kuin kierto-leijupetituh-
kassa. Huonosti itsekovettuvan arinatuhkan rakeet hajosivat tutkimuksessa
huomattavasti nopeammin kuin kierto-leijupetituhkan rakeet, jolloin liu-
keneminenkin oli suuremman pinta-alan vuoksi huomattavasti nopeampaa.
Mikäli tiivyyttä lisätään ulkoisen voiman avulla, esimerkiksi rakeistamalla,
liukeneminen hidastuu entisestään.

5 KOVETTUMISTAPAHTUMAN JA RAVINTEIDEN LIUKENEMISEN HALLINTA

Kuten edellä on todettu, monissa biopolttoainetuhkissa esiintyvät liukoiset
kalsium-, alumiini- ja sulfaattiyhdisteet saostuvat sementtimäisiksi aineiksi,
jotka sitovat tuhka-
hiukkasia tiiviiksi rakeiksi, kun tuhkiin lisätään vettä. Aineiden esiintymismuodosta ja saostumista estävien aineiden esiintymi-
sestä riippuen uudet sementtimäiset aineet muodostuvat joko päivissä, vii-
koissa tai kuukausissa. Muodostuvien rakeiden kestävyys ja tiiviy-
s riippuvat suuresti tuhka-
hiukkasten ulkomuodosta, raekokojakaumasta, reaktiivisten
aineiden määrästä, käytetyn veden määrästä sekä rakeistustavasta. Mikäli
jotakin ainetta on niukasti, voi tätä ainetta lisätä muutaman prosent-
in verran rakeistuksen yhteydessä. Huonosti kovettuviin tuhkiin voi lisätä vähän se-
menttiä niiden ”aktivoimiseksi”.

Mikäli tavoitteena on liuottaa tuhkista kaliumia tasaisesti, niin rakeet pitää
tehdä suurikokoisiksi ja mahdollisimman tiiviiksi. Sopivimpia siihen ovat
sellaiset tuhkat, jotka sisältävät paljon vapaata kalsiumia, liukoista sulfaattia
ja reaktiivista alumiinia. Sellaisia ovat mm. Voikkaan ja Kaukopään tehtai-
den voimalaitosten tuhkat. Lisättävän veden määrä tulee säätää siten, että se
täyttää tuhka-
hiukkasten sisäiset ja väliset huokokset tiivistettäessä, muttei sen
enempää. Tämä vesimäärä on riippuvainen mm. tuhkan rakeisuusjakaumas-
ta, mahdollisesta tiivistyksestä ja kostutuksen ja rakeistuksen välisestä ajasta
ja se on määritettävä jokaiselle tuhkal-
le erikseen.

Useat kaliumyhdisteet toimivat lasituhkien aktivaattoreina. Tämä tarkoittaa
sitä, että lasituhkaan lisätty kalium saa aikaan sideainereaktioita näissä tuh-
kissa. Kalium osallistuu muodostuvien sidosten rakentamiseen, jolloin sen
liukeneminen tällaisista tuhkista hidastuu. Tuhkien lasimaisuutta voidaan
tutkia röntgendiffraktometrian avulla.

Fosfaatit muodostavat kalsiumin kanssa niukkaliukoisia kalsiumfosfaatteja.
Fosfaatit heikentävät näin ollen tuhkien itsekovettumispotentiaalia. Lisäksi
muodostunut kalsiumfosfaattisakka peittää tuhka-
hiukkaset ja hidastaa itse-
kovettumisreaktioita.^{xi} Lasituhkissa fosfori saattaa lisäksi esiintyä lasin-
muodostajana, jolloin sitä ei saada liukenemaan ympäristöön.

Mikäli tavoitteena on nopeuttaa fosforin liukenemistä tuhkasta, niin on epävarmaa, millä tavalla se onnistuu parhaiten. Tuhkien rakeistus ja kovettuminen pienentävät fosforin liukenemisnopeutta huokosista ympäristöön, lisäksi hyvin itsekovettuvat tuhkat sisältävät paljon fosforia sitovaa kalsiumia. Huonosti itsekovettuvat tuhkat saattavat puolestaan menettää puskurikapasiteettinsa niin nopeasti, että pH laskee alle 8, jolloin muodostuu erittäin niukkaliukoista rautafosfaattia.

Parhaiten fosfaattien saattaminen ympäristöön onnistunee fysikaalisesti rakeistetusta, hyvän puskurikapasiteetin omaavasta, mutta kuitenkin huonosti itsekovettuvasta mineraalituhkasta, joka sisältää hyvin vähän rautaa ja muita metalleja. Fosforin liukoisuuden kasvattaminen saattaisi myös onnistua lisäämällä tuhkiin metalleja kompleksoivia aineita, kuten sitraattia.

Typpeä voitaisiin mahdollisesti lisätä tuhkiin esimerkiksi ammonium- tai nitraattimuodossa. Ammoniumyhdisteet nopeuttavat kalsiumin liukenemistä ja kiihdyttävät tällä tavoin itsekovettumisreaktioita.^{xi} Ammoniumyhdisteet kiihdyttävät myös tuhkarakeita yhdessä pitävien sidosten hajoamista.^{xii} Voimakkaat alkaliset oksidit, joita tuhkista löytyy runsaasti, vapauttavat ammoniumsuoloista ammoniakkia.^{xiii} Tämän vuoksi ammoniumnitraatin tai muiden ammoniumyhdisteiden lisäämistä tuhkiin ei voi suositella.

Nitraattiyhdisteet eivät juurikaan vaikuta itsekovettumisreaktioihin. Nitraatit ja ammoniumyhdisteet jäävät kuitenkin liukoiseen muotoon rakeistettujen tuhkien huokosveteen, mistä ne kulkeutuvat ympäristöön yhtä nopeasti kuin kaliumkin.^{xi}

Boraatit toimivat reaktioiden hidastajina peittämällä tuhkan reaktiiviset pinnat. Boraattien liukenemisestä on olemassa hyvin vähän tietoa.

Kadmiumyhdisteet löytyvät todennäköisesti tuhkarakeiden pinnalta, mistä ne teoriassa voisivat olla ”puhdistettavissa” ennen rakeistusta ja metsään levittämistä, mikäli sopiva menetelmä löytyy.

LÄHDELUETTELO

- ⁱ Nutek R1996:28, Biobräsleaskors innehåll och härdningsegenskaper.
- ⁱⁱ Brandstetr, J., Havlica J., Odler I.; Properties and use of solid residue from fluidized bed coal combustion, In Waste materials used in concrete manufacturing, edited by Satish Chandra, Noyes Publications 1997.
- ⁱⁱⁱ Österbacka, J.; Stora Enso Kaukopään ja Varenson tehtaiden kuorituhkat, synty, ominaisuudet ja hyötykäyttö. Renotech Oy 20.1.2000.
- ^{iv} Steenari B-M., Narsic M., Karlsson L.-G., Tomsic A., Lindqvist O.; Long term leaching of stabilized wood ash. Scandinavian Journal of Forest Research 2:3-16, 1998.
- ^v Eriksson J.; Dissolution of hardened wood ashes in forest soils: Studies in a column experiment. Scandinavian Journal of Forest Research 2:23-32, 1998.
- ^{vi} Heikkinen. A.; Use of Peat Ash in Concrete, SP 91-21.
- ^{vii} Frandsen, F., Dam-Johansen, K., Rasmussen, P.; Trace Elements from Combustion and Gasification of Coal – An Equilibrium Approach. Prog. Energy Combust. Sci. Vol 20. pp 115-138, 1994.
- ^{viii} Beräkning av kemisk stabilitet hos biobräsleaskor. Nutek R 1997:44.
- ^{ix} Côté, P., Bridle, T.; Long-term leaching scenarios for cement-based waste forms. Waste Management & Research 5, 55-66, 1997.
- ^x Capmas A., Sorrentino F.; A study of the mechanism of stabilization of solid waste using hydraulic binders the example of MSWFA.
- ^{xi} Joisel. Albert.; Admixtures for cement. Published by the author, 1973.
- ^{xii} Lea F.; The chemistry of cement and concrete. Edward Arnold Ltd, 1983.
- ^{xiii} Antikainen, P.J.; Epäorgaaninen kvalitatiivinen analyysi, WSOY 1997.