

**Metsätehon raportti 172**  
**27.4.2004**

**Rajoitettu jakelu**

Fortum Power and Heat Oy  
Metsähallitus  
Metsäliitto Osuuskunta  
Metsäteollisuus ry  
Pölkky Oy  
Stora Enso Oyj  
UPM-Kymmene Oyj  
Vapo Timber Oy

**Puu- ja turvetuhkan analysointi  
ja analyysituloksia**

*Antti Korpilahti*

# **Puu- ja turvetuhkan analysointi ja analyysituloksia**

**Antti Korpilahti**

Metsätehon raportti 172  
27.4.2004

Rajoitettu jakelu:

Fortum Power and Heat Oy, Metsähallitus, Metsäliitto Osuuskunta, Metsäteollisuus ry, Pölkky Oy, Stora Enso Oyj, UPM-Kymmene Oyj ja Vapo Timber Oy

Asiasanat:

tuhka, rakeistus, lannoitus, neutralointi, maanparannus

© Metsäteho Oy

Helsinki 2004

## SISÄLLYS

<b>ALKUSANAT</b> .....	<b>4</b>
<b>TIIVISTELMÄ</b> .....	<b>5</b>
<b>1 JOHDANTO</b> .....	<b>6</b>
<b>2 TUHKAN ANALYSOIMISESTA</b> .....	<b>7</b>
2.1 Viranomaismääräykset.....	7
2.1.1 Lannoitevalmisteet.....	7
2.1.2 Raskasmetallirajat.....	7
2.1.3 Analyysimenetelmät .....	9
2.1.4 Tuoteseloste .....	9
2.2 Tuhkahankkeessa käytetyt analyysit.....	10
<b>3 ANALYYSITULOKSIA</b> .....	<b>12</b>
3.1 Analyysimenetelmien soveltuvuus .....	12
3.2 Alkuainepitoisuudet .....	13
3.2.1 Analyysimenetelmien vertailu.....	14
3.2.2 Tuhkaerien vertailu.....	17
3.2.2.1 Eri voimalaitosten puun tuhkat.....	17
3.2.2.2 Puun ja turpeen tuhkat .....	18
3.2.2.3 Seostuhka.....	19
3.2.3 Eräiden alkuaineiden pitoisuudet tuhkassa.....	20
3.3 Tuhkan kalkitusvaikutus .....	20
3.4 Tuhkan fysikaalisia ominaisuuksia .....	22
<b>4 TARKASTELU JA PÄÄTELMÄT</b> .....	<b>24</b>
<b>5 KIRJALLISUUS</b> .....	<b>26</b>
<b>LIITTEET</b>	

## ALKUSANAT

Metsäteollisuusyritysten aloitteesta käynnistettiin vuonna 1996 Biotuhkan hyödyntäminen metsänparannusaineena -hanke. Tavoitteena oli luoda edellytyksiä etenkin puuperäisen voimalaitostuhkan laajamittaiselle metsäkäytölle. Hankkeessa tutkittiin erityisesti tuhkan metsäkäytön ympäristövaikutuksia, kuten ravinteiden huuhtoutumista ja vaikutusta vesiin, tuhkan vaikutusta marjojen ja sienien raskasmetallipitoisuuksiin sekä maaperän mikro-organismeihin. Teknitaloudellisten tutkimusten ja kokeilujen tehtävänä puolestaan oli tuottaa tietoa mm. tuhkan esikäsittelystä ja hyödyntämisen tekniikoista ja taloudesta.

Hankkeen rahoittivat Fortum Power and Heat Oy, Metsäliitto Osuuskunta, Metsähallitus, Metsäteollisuus ry, Pölkky Oy, Stora Enso Oyj, UPM Kymmene Oyj, Vapo Timber Oy ja TEKES. Hankkeessa tutkimuksia suorittaneet organisaatiot olivat Helsingin yliopisto, Kuopion yliopisto, Oulun yliopisto, Metsäntutkimuslaitos, Metsäteho Oy ja Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitos.

Tässä raportissa esitellään hankkeen yhteydessä kertyneitä tietoja tuhkan analysoimisesta ja analyysituloksia. Suurin osa analyyseista tehtiin Geologian Tutkimuskeskuksessa. Muita analysoijia olivat Viljavuuspalvelu Oy, Kasvintuotannon tarkastuskeskus, Metsäntutkimuslaitos, VTT Energia ja Partek Nordkalk Oyj.

## TIIVISTELMÄ

Metsäteollisuuden tehtaiden yhteydessä toimivien voimalaitosten pääasiallisia polttoaineita ovat puun kuori ja puru. Hakkuutähteistä, pienpuusta ja kannoista valmistettavaa mursketta on alettu käyttää vasta viime vuosina voimalaitosten uusinnan myötä. Suurilla voimalaitoksilla on polttotekniikkana kierto-leijupetipoltto, jossa polttolämpötila on noin 850 °C. Tuhka on yksinomaan savukaasujen puhdistuksesta saatua lentotuhkaa. Palamattoman aineksen määrä on siinä pieni.

Tuhkan koostumus riippuu polttoaineen ohella polttoprosessista ja savukaasujen puhdistustekniikasta. Esimerkiksi kadmium höyrystyy noin 700 °C:ssa ja tiivistyy savukaasun jäähtyessä tuhkahiukkasten pinnalle. Kadmiumia kertyy tuhkaan sitä enemmän mitä tehokkaammin tuhka saadaan erotetuksi savukaasuista. Boori alkaa höyrystyä jo 150 - 200 °C:n lämpötilassa ja kulkeutuu helposti savukaasujen mukana taivaalle. Kun polttolämpötila on korkea, kuten arina- ja pölypoltoissa (yli 1 000 °C), pii- ja alumiinioksidit sulavat muodostaen nopeasti jäähtyessään lasia, johon raskasmetallit ja muut epäorgaaniset aineet pääosin jäävät.

Tuhkanäytteitä analysoitiin mm. analyysimenetelmien arvioimiseksi, tuhkien alkuainepitoisuuksien ja muiden ominaisuuksien kartoittamiseksi ja tuhkalannoitus- ja muissa tuhkatutkimuksissa käytettyjen tuhkien ominaisuuksien määrittämiseksi.

Analyysien suorittajan kokemukset olivat, että tuhkan runsas kalsiumpitoisuus vaikeutti analysointeja. Maaperä- ja muille näytteille standardoidut uutosuhteet eivät olleet aivan sopivia voimakkaasti emäksisen tuhkan analysointiin. Tuhkan analysointia tulisi tutkia ja laatia siihen suositukset. Kokemusten perusteella typpihappouutto yhdistettynä mikroalouunihajotukseen ja alkuaineiden analysointi ICP-AES -tekniikalla on sopiva menetelmä tuhkan ravinteiden ja muiden alkuaineiden kokonaispitoisuuksien määrittämiseen. Kasveille käyttökelpoisten ravinteiden määrittämiseen ei tässä yhteydessä saatu uutta tietoa. Pääravinteista veteen liukeni kalium kokonaan tai lähes kokonaan ja kalsium vähän. Myös natriumia ja rikkiä liukeni veteen.

Puuntuhkan ravinnesuhteet ovat suometsien lannoitustarpeeseen nähden hyvät lukuun ottamatta typen puuttumista. Suometsille tärkeiden ravinteiden, kaliumin ja boorin, osuudet ovat turpeentuhkassa kovin pienet verrattuna niiden osuuksiin puuntuhkassa.

Haitallisista aineista puuntuhkissa oli kadmiumia alle 10 - 23 mg/kg. Turpeentuhkissa kadmiumia ei yleensä ollut. Lyijypitoisuus oli 30 - 50 ja nikkeä 25 - 50 mg/kg tasolla. Arsenia oli vain yhdessä puuntuhkanäytteessä ja eräissä turpeentuhkanäytteissä.

# 1 JOHDANTO

Tuhkanäytteitä otettiin voimalaitoksilta ja analysoitiin mm.

- eri analyysimenetelmillä saatavien tulosten vertailemiseksi
- tuhkien alkuainepitoisuuksien ja muiden ominaisuuksien kartoittamiseksi
- kokeissa käytettävien tuhkien ominaisuuksien määrittämiseksi
- analyysimenetelmien arvioimiseksi käytännön toiminnan kannalta.

Kiinnostuksen kohteena olivat myös rakeistuksen ja muun esikäsittelyn vaikutukset tuhkan ominaisuuksiin.

Metsäteollisuuden tehtaiden yhteydessä toimivien voimalaitosten pääasiallisia polttoaineita ovat puun kuori ja puru. Tavanomaista on myös jätevedenpuhdistuksen lietteen ohjaus kuoripolttoaineen joukkoon. Koostumukseltaan lietekin on lähellä puuperäisiä polttoaineita. Hakkuutähteistä ja pienpuusta sekä kannoista valmistettavaa mursketta on alettu käyttää merkittävässä määrin vasta viime vuosina, kun voimalaitosten polttokapasiteetti on uusinnan myötä suurentunut. Suurilla voimalaitoksilla on polttotekniikkana kiertoleijupetipolttu, jossa polttolämpötila on noin 850 °C. Tuhka on yksinomaan savukaasujen puhdistuksesta saatua lentotuhkaa. Palamattoman aineksen määrä on siinä pieni.

Erillään muista tuotantolaitoksista toimivien hiomojen voimalaitoksilla poltetaan kuusen kuorta. Sellutehtaiden pääpolttoaineita ovat männyn ja koivun kuoret. Polttoaineiden ja niiden myötä tuhkienkin alkuainepitoisuudet ovat erilaiset. Tuhkien koostumuksen selittäjiksi esitetään seuraavat puupolttoaineita kuvaavat tiedot (taulukot 1 ja 2, Hakkila & Kalaja 1983). Tulokset perustuvat pieneen, kunkin puulajin osalta neljän puun muodostamaan aineistoon. Näytteiden käsittelyä ja analyysimenetelmiä ei esitetä. Tulokset saattavat perustua yhteen analyysikertaan. Tuloksia on siksi pidettävä vain suuntaa antavina. Tutkimusraportissa ei ole esitetty kadmiumista tietoja.

TAULUKKO 1 Puun eri ositteiden tuhkapitoisuus, paino-% kuiva-aineesta.

Puulaji	Runkopuu	Kuori	Oksat	Neulaset
Kuusi	0,63	3,20	1,88	5,13
Mänty	0,40	2,55	1,03	2,35
Koivu	0,39	2,18	1,23	5,45

TAULUKKO 2 Eräiden alkuaineiden pitoisuus puun kuoressa ja neula-  
sissa, % tuhkasta.

Puulaji	P	K	Ca	Mg	Mn	B	S
Kuusen kuori	2,9	8,4	30,9	2,2	2,6	0,04	1,0
Männyn kuori	2,7	11,2	26,3	3,4	0,8	0,04	1,3
Koivun kuori	3,0	10,4	27,9	2,3	0,8	0,06	0,8
Kuusen neulaset	2,6	8,0	16,5	1,6	2,5	0,02	1,4
Männyn neulaset	6,1	23,5	10,5	3,3	1,5	0,03	2,2

Tuhkan koostumus riippuu polttoaineen ohella polttoprosessista ja savukaasujen puhdistustekniikasta. Esimerkiksi kadmium höyrystyy noin 700 °C:ssa ja tiivistyy savukaasun jäähtyessä tuhka- ja hiukkasten pinnalle (Österbacka 2001). Kadmiumia kertyy sitä enemmän mitä tehokkaammin tuhka saadaan erotetuksi savukaasuista eli mitä pienemmät ovat voimalaitoksen hiukkas-päästöt. Boori alkaa höyrystyä jo 150 - 200 °C:n lämpötilassa ja kulkeutuu helposti savukaasujen mukana taivaalle. Kun polttolämpötila on korkea, kuten arina- ja pölypoltoissa (yli 1 000 °C), pii- ja alumiinioksidit sulavat muodostaen nopeasti jäähtyessään lasia. Raskasmetallit ja muut epäorgaaniset aineet jäävät pääosin lasiin, mistä niiden liukeneminen on erittäin hidasta.

## 2 TUHKAN ANALYSOIMISESTA

### 2.1 Viranomaismääräykset

#### 2.1.1 Lannoitevalmisteet

Lannoitelaki (N:o 232/93) koskee lannoitevalmisteita, joita ovat mm.

- varsinaiset lannoitteet
- maanparannusaineet ja
- sellaisina käytettäväksi soveltuvat sivutuotteet.

Tuhka on määritelty lannoitelain nojalla annetussa maa- ja metsätalousministeriön päätöksessä (N:o 46/94) maanparannusaineeksi, mikäli se täyttää asetetun neutralointitason. Tuhkasta voidaan käyttää tyyppinimeä **maanparannustuhka**, kun sen happoa neutraloiva kyky on vähintään 10 % kalsiumiksi laskettuna. Muutoin sitä on nimitettävä sivutuotteeksi.

#### 2.1.2 Raskasmetallirajat

Varsinaisten **pelto- ja puutarhalannoitteiden** kadmiumin enimmäispitoisuudeksi on asetettu 50 mg lannoitteen yhtä fosforikiloa kohden. Muissa kuin fosforilannoitteissa kadmiumia saa olla enintään 3 mg/kg kuiva-ainetta (MMM:n päätös N:o 45/94). Luomuviljelyssä raja-arvo on 1,5 mg/kg. Pelto- ja puutarhalannoiteille kadmiumia ei saisi kertyä tavanomaisessa viljelyssä enempää kuin 3 g/ha vuodessa ja luomuviljelyssä puolet siitä.

Viljelykasvien **lannoituksessa käytettävien sivutuotteiden**, joksi tuhkakkin voidaan lukea, ellei se täytä maanparannusaineen vaatimusta, raskasmetallien enimmäispitoisuudet ovat (MMM:n päätös N:o 45/94):

	mg/kg kuiva-ainetta
– Elohopea (Hg)	2
– Kadmium (Cd)	3
– Nikkeli (Ni)	100
– Lyijy (Pb)	150
– Kupari (Cu)	600
– Kromi (Cr)	300
– Sinkki (Zn)	1 500

**Maanparannusaineiden** raskasmetallirajat on määritetty käyttökostealle aineelle, ei kuiva-aineelle kuten sivutuotteilla. Raja-arvojen lukuarvot ovat samat kuin sivutuotteilla, mutta joukkoon on luettu arseeni ja kromi on jätetty pois:

	mg/kg
– Elohopea (Hg)	2
– Kadmium (Cd)	3
– Arseeni (As)	50
– Nikkeli (Ni)	100
– Lyijy (Pb)	150
– Kupari (Cu)	600
– Sinkki (Zn)	1 500

Lisäksi ilmoitetaan materiaalin kosteus, mikäli se on kostutettu.

Maanparannusaineilla kuparin ja sinkin raja-arvot voidaan ylittää, mikäli kasvupaikalla esiintyy niiden puutetta. Kupari ja sinkki ovat aineita, joita annetaan varsinkin suometsien terveyslannoituksessa.

MMM:n päätöksen (46/94) mukaan raskasmetallirajoja ei sovelleta puun- ja turpeentuhkan metsäkäyttöön eikä julkiseen viherrakentamiseen tai maise-mointiin tarkoitettuihin maanparannusaineisiin.

Puun- ja turpeentuhkassa ei ole elohopeaa. Se on sitä paitsi poltossa helposti haihtuva aine. Puuntuhkan käyttöön lannoitteena liittyvä epävarmuus johtuu lähinnä sen kadmiumpitoisuudesta. Nykyaikaisten voimalaitosten puuperäinen lentotuhka sisältää kadmiumia suuruusluokkana 10 mg/kg (ka). Puuntuhkaa ei siten voida käyttää peltolannoitteena ja sen metsäkäyttökin on mahdollista em. päätöksen perusteella.

Kun tuhkan käyttöä arvioidaan kadmiumin keskimääräisen vuosikertymän perusteella, tulos on toisenlainen. Jos sovelletaan samanlaista kertymäsuositusta kuin peltolannoitteille (enintään 3 g/ha vuodessa), niin esimerkiksi tuhkaa, jonka kadmiumpitoisuus on 10 mg/kg, voitaisiin levittää enintään 9 tonnia hehtaarille 30 vuoden välein. Tuhkan fosforipitoisuuden mukaan määritetty lannoitus suositus voi olla välillä 3 - 7 t/ha.



### 2.1.3 Analyysimenetelmät

Viralliset analyysimenetelmät on esitetty MMM:n päätöksessä 47/94. Epä-organisten maanparannusaineiden osalta esitetään kasvintuotannon tarkastuskeskuksen analyysimenetelmien numerot, mutta varsinaisia analyysikuvauksia ei ole julkaistu.

Analyyseilla pyritään selvittämään alkuaineiden kokonaismäärät ja lisäksi myös joidenkin aineiden vesiliukoiset pitoisuudet. Esimerkiksi fosforin osalta mainitaan kivennäishappoihin liukeneva, vesiliukoinen ja emäksiseen tai neutraaliin ammoniumsitraattiin ja veteen liukeneva fosfori. Kaliumista edellytetään määritettävän kokonais- ja vesiliukoinen kalium. Eräissä tapauksissa tulee määrittää myös 2-%:seen sitruunahappoon liukenevan fosforin osuus.

Analyysimenetelminä mainitaan AAS-menetelmä (atomiabsorptiospektrofotometria) grafiittiuunitekniikalla ja ICP-menetelmä (induktiivisesti kytketty plasm spektrometria).

Ministeriön ohjeiden perusteella esimerkiksi Viljavuuspalvelu Oy:ssä on tuhkien analysoinnissa käytetty seuraavia uutteita:

- B, Mn ja Fe: suolahappouute 1:1
- P, Ca, K ja Mg: 2-prosenttinen sitruunahappouute
- Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn ja As: kuningasvesiuute

Alkuaineet on määritetty AAS-menetelmällä grafiittiuunitekniikalla.

Käytännön kannalta olisi toivottavaa, että kaikki tarvittavat tiedot saataisiin yhdellä analyysimenetelmällä, joka olisi helppo suorittaa. Tärkeää olisi myös se, että osattaisiin määrittää ne ravinnepitoisuudet, jotka kasvit pystyvät käyttämään.

### 2.1.4 Tuoteseloste

Lannoitevalmisteisiin tulee liittää tuoteseloste, jossa ilmoitetaan tärkeimmät tiedot tuotteen kemiallisesta koostumuksesta ja ominaisuuksista (MMM:n päätös 46/94). Alkuainepitoisuudet ilmoitetaan tuhkan käyttökosteudessa ja myös kosteus ilmoitetaan selosteessa. Maanparannusaineista on lisäksi ilmoitettava niiden neutraloiva kyky kalsiumiksi laskettuna. Tuotteen muut ominaisuudet ja käyttösuositus on esitettävä tarpeen mukaan. Metsäkäyttöön tarkoitettun tuhkan tuoteseloste voisi olla seuraavanlainen:

Tyyppinimi: Maanparannustuhka

Neutraloiva kyky: .... % (Ca)

Ravinteet\*:

Fosfori (P)	.... %
Vesiliukoinen P	.... %
Kalium (K)	.... %
Kalsium (Ca)	.... %
Magnesium (Mg)	.... %
Rikki (S)	.... %
Boori (B)	.... %
Kupari (Cu)	.... %
Rauta (Fe)	.... %

Haitalliset raskasmetallit:

Elohopea (Hg)	alle ... mg/kg
Kadmium (Cd)	alle ... mg/kg
Arseeni (As)	alle ... mg/kg
Nikkeli (Ni)	alle ... mg/kg
Lyijy (Pb)	alle ... mg/kg

Kosteus (H<sub>2</sub>O) .... %

Käyttötarkoitus: Metsäkäyttö

Käyttöohje: Turvemaalle xxxx kg/ha (fosforiannos noin 45 kg/ha) 20 - 30 vuoden välein tai ravinneanalyysien mukaan. Suurin puuston kasvun lisäys saavutetaan tyyppirikkailla, ruohoisilla tai saraisilla turvemilla. Tuhkaa voidaan varastoida lyhyehkön aikaa kasassa sellaisenaan.

Alkuperä: NN voimalaitos (tai tuotteistaja)  
Yhteystiedot:

\*Analyysimenetelmä: typpihappouutto mikroaaltouunihajotuksella, analysointi ICP-tekniikalla

Lannoittelain noudattamista valvoo Kasvintuotannon tarkastuskeskus. Se käsittelee myös tuotteiden hyväksyntää ja tuoteselosteita koskevat asiat.

## 2.2 Tuhkahankkeessa käytetyt analyysit

Tässä tutkimusprojektissa tuhkien analysointi aloitettiin 7:n uutto- ja analyysimenetelmän vertailulla. Analysoitavana oli kuusikuitupuuta käyttävän hiomon voimalaitokselta otettua kuorituhkaa. Analyysimenetelmät olivat:

- röntgenfluoresenssispektrometria
- fluorivety- ja typpihappouutto huoneenlämmössä
- kuningasvesiuutto 90 °C:n lämpötilassa
- typpihappouutto mikroaaltouunihajotuksella
- suolahappouutto 90 °C:n lämpötilassa
- ammoniumasetattiutto (pH 4,5) huoneenlämmössä
- vesiuutto huoneenlämmössä

Myöhemmin analyyseihin otettiin mukaan 2-prosenttisella sitruunahapolla tehtyjä uutteita.

Uutosten analysoinnissa käytettiin ICP-AES (induktiivisesti kytketty plasma-atomiemissiospektrometria) ja ICP-MS (induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometria) tekniikoita (Geologian tutkimuskeskus 1997). MS-menetelmän erottelukyky on parempi kuin AES:n.

Analyysien erottelukykyä on kuvattu alkuaineiden erottelurajojen avulla (taulukko 3). Erottelurajat on annettu maa- ja vastaavien näytteiden analyysille. Tuhka poikkeaa ominaisuuksiltaan niistä voimakkaasti eikä sille ole vastaavalla tavalla standardoituja analyysimenetelmiä. Analyysilaitteetkin ovat kehittyneet mainittujen rajojen julkistamisen jälkeen. Taulukon arvot valottavat tuhka-analyysienkin määrittämisrajoja. Fosforipitoisuus määritetään AES-menetelmällä, siksi sen erotteluraja-arvo puuttuu MS-sarakkeesta.

TAULUKKO 3 Eräiden alkuaineiden erottelurajat typpihappouutosta (Geologian tutkimuskeskus 1997), mg/kg.

Alkuaine	ICP-AES-analyysi	ICP-MS-analyysi
Al	15	0,2
B	5	0,5
Ca	50	20,0
Cd	1	0,02
Cu	1	0,01
Fe	50	10,0
K	200	10,0
Mg	50	0,5
Mn	1	0,05
P	50	
Zn	1	0,4

Analyysituloksille on esitetty epävarmuusarvioita (taulukko 4). Mittausepävarmuus (m) osoittaa pelkästään mittauslaitteistosta johtuvaa hajontaa ja yhdistetty epävarmuus (y) on määritetty sertifioidun vertailumateriaalin avulla. Lukuarvot kuvaavat suhteellista epävarmuutta,  $\pm$  % mitatusta arvosta 95 %:n varmuustasolla. Taulukon lukuarvot pätevät paremmin maanäytteille kuin tuhkille ja arvioidaan, että tuhkillä epätarkkuudet ovat suuremmat.

TAULUKKO 4 Eräiden alkuaineiden pitoisuuksien suhteelliset epävarmuudet, ± % mitatusta arvosta.

Alkuaine	ICP-MS-analyysi	Epävarmuuden tyyppi
Al	25	y
B	10	m
Ca	2	m
Cd	15	m
Cu	10	y
Fe	30	y
K	5	m
Mg	5	y
Mn	15	y
Zn	20	m

Alkuaineiden lisäksi määritettiin tuhkien kosteudet ja hehkutushäviöt 1 000 tai 550 °C:n lämpötilassa. Eräistä näytteistä määritettiin röntgendiffraktio-menetelmällä CaO:n ja CaCO<sub>3</sub>:n osuudet kostutuksen ja kovettumisreaktion seuraamiseksi. Myös fysikaalisia ominaisuuksia, kuten tilavuuspaino, hiukkaskoko ja rakeiden kovuus, määritettiin.

### 3 ANALYYSITULOKSIA

#### 3.1 Analyysimenetelmien soveltuvuus

Tuhka on erittäin emäksistä, sen pH on 12 - 13. Siitä johtuu, että heikoilla hapoilla uutettaessa liuoksen pH-arvo muuttuu ja se vaikuttaa aineiden liukenemiseen. Analyyseja tehtäessä todettiin, että ammoniumasetaattiuutossa pH muuttui 4,5:stä lähelle neutraalia, jolloin alumiini ja rauta saostuivat hydroksideina ja jäivät uuttumatta. Muidenkaan alkuaineiden uuttumista ei voida pitää pH 4,5 tapahtuneeksi. Maanäytteille standardoitu menettely ja uutussuhde eivät olleet sopivat tuhkalle.

Tuhkassa on runsaasti kalsiumia, 10 - 30 %. Se on korkean pH:n ohella toinen analyyseja häiritsevä tekijä. Maa- yms. näytteille standardoidut analyysit eivät sinänsä toimi tuhkalla. Pienen pitoisuuden omaavien aineiden havaitsemiseksi uuttoa laimennettiin. Analysoija arvioi, että varsinkin boorin määritysarvot voivat olla epätarkat useimmissa uutoissa.

Röntgenmääritys osoittaa totaalipitoisuudet. Sillä ei kuitenkaan voida määrittää booria ja vähäisistä kadmiumpitoisuuksista ei saada arvoja.

Fluorivety- ja typpihappouutolla saadaan kokonaispitoisuudet. Menetelmä ei ole suorituksena helppo tai miellyttävä näiden voimakkaiden happojen varomisen vuoksi.

Kuningasvesiuutolla saadaan useiden alkuaineiden kokonaispitoisuudet. Analyysivertailussa metalleista saatiin pienemmät pitoisuudet kuin edellisillä menetelmillä.

Typpihappouutto mikroaaltouunihajotuksella osoittaa aineiden kokonaispitoisuudet ja myös lannoituksessa tarvittavat tiedot fosforista ja boorista. Pitoisuudet ovat hieman suuremmat kuin pelkällä typpihapolla uutettaessa saadaan. Kyseinen tekniikka on laboratorioissa yleisesti käytössä.

Suolahappouutolla saatiin ensimmäisessä analyysivertailussa selvästi kokonaispitoisuuksia pienemmät pitoisuudet. Eräissä myöhemmissä analyyseissä tulokset olivat kuitenkin samansuuruiset, jopa vaikeasti liukenevana pidetyn kadmiumin osalta. Suolahappouuttoa on käytetty paljon metsällisissä analyyseissa.

Sitruunahappouuttoa on käytetty varsinkin peltokasvien viljelytutkimuksissa tarkoituksena osoittaa kasveille käyttökelpoisten ravinteiden määriä (Saarela 1991). Tuhka-analyyseissa sitruunahappouutolla saatiin vaihtelevia tuloksia. Eräissä kuuden tuhkalaadun analyysisarjassa sitruunahappouutosta saadut kaliumpitoisuudet vaihtelivat 30 - 127 %:iin typpihappouuton antamista. Fosforipitoisuudet vaihtelivat selvästi vähemmän ja olivat 71 - 92 % typpihapon antamista.

Vesiuutolla saadaan tietoa aineiden helposti liukenevista osuuksista. Tuhkissa sellaisia ovat kalium, natrium ja rikki. Viranomaismääräykset edellyttävät tietoa eräiden aineiden vesiliukoisista osuuksista ja niitä tarvitaan myös käyttösuositusten vuoksi.

Tuhkan kostutuksen ja rakeistuksen oletetaan hidastavan alkuaineiden vapautumista tuhkasta. Sitä ei pystytä standardeilla alkuaineanalyysillä varauksettomasti selvittämään, koska analyysien ainemäärät ovat vain 1,5 - 3 g ja tuhkarakeet ovat pääosin paljon suurempia. Tuhkahankkeessa aineiden vapautumista tutkittiinkin erillisissä projekteissa (Nieminen 2003 ja Österbacka 2001).

Analyysitulosten, analyysien suorittamisesta saatujen kokemusten sekä analyysikustannusten perusteella tuhkanäytteiden pääasialliseksi analyysimenetelmäksi valittiin typpihappouutto mikroaaltouunihajotuksella. Vertailun vuoksi tehtiin rinnakkaisia analyyseja väkevällä suolahapolla ja 2-prosenttisellä sitruunahapolla saaduista uutteista. Myös vesiuuttoja käytettiin aineiden vesiliukoisten osuuksien selvittämiseksi.

### **3.2 Alkuainepitoisuudet**

Edellisissä kappaleissa esitettyjen tuhkan erityispiirteiden ja analyysien epävarmuustekijöiden vuoksi analyysitulokset eivät ole ehdottomia totuuksia. Tässä kappaleessa esitetään tuhkalannoituksen kannalta tärkeiden aineiden pitoisuuksia. Suometsien lannoituksen ja maanparannuksen kannalta ne ovat fosfori (P), kalium (K), kalsium (Ca), magnesium (Mg) ja boori (B). Haitallisista aineista tarkasteluissa on mukana kadmium (Cd). Eräiden muiden

ravinteiden, metallien ja haitallisten aineiden pitoisuuksia esitetään jäljempänä kohdassa 3.2.3 ja analyyseissa saadut tulokset esitetään täydellisemmin liitetaulukkoissa. Pitoisuudet tarkoittavat alkuaineen pitoisuutta mg tai g/kg tuhkan kuiva-ainetta.

### 3.2.1 Analyysimenetelmien vertailu

Usean analyysimenetelmän vertailussa analysoitiin kuusta käyttävän hionnon kuorituhkaa. Analysoitavana oli vain yksi näyte, josta laboratorio teki rinnakkaisanalyysejä tulosten luotettavuuden varmistamiseksi.

Aineiden kokonaispitoisuuksia osoittavilla analyyseilla - röntgenhajotuksella ja voimakkailla happouutoilla - saadut tulokset vaihtelivat paljon (taulukko 5). Suolahappouutolla saatiin tasoltaan vakaammat tulokset, pääravinteista 62 - 77 % typpihappouuttoon verrattuna, mutta kadmiumista selvästi vähemmän. Ammoniumasettaattiuuton ongelmia standardisuoritukseen nähden käsiteltiin aiemmin, joten sen tulokset jäivät vähälle merkitykselle. Veteen liukeni lähinnä vain vähän kaliumia ja kalsiumia.

TAULUKKO 5 Eri analyysimenetelmillä kuusen kuorituhkasta saadut alkuainepitoisuudet.

Menetelmä	P	K	Ca	Mg	B	Cd
	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	mg/kg	mg/kg
Typpihappouutto hajotuksella	7,2	25,0	144	13,2	210	6,2
Röntgenfluoresenssispektrometria	6,9	33,6	126	11,0	-	-
Fuorivety- ja typpihappouutto	..	38,1	119	10,6	270	5,5
Kuningasvesiuutto	6,2	27,2	118	10,7	..	3,9
Suolahappouutto	5,6	15,6	105	8,5	..	3,5
Ammoniumasettaattiuutto	0,7	4,2	90	6,8	..	3,4
Vesiuutto	< 0,02	3,81	10,9	< 0,01	0,3	< 0,002
Menetelmien vertailu	P	K	Ca	Mg	B	Cd
	% typpihappouutolla saadusta					
Röntgenfluoresenssispektrometria	96	134	88	83	-	-
Fluorivety- ja typpihappouutto	..	152	83	80	129	87
Kuningasvesiuutto	86	109	82	81	..	63
Suolahappouutto	77	62	73	64	..	56
Ammoniumasettaattiuutto	9	17	63	52	..	55
Vesiuutto	-	15	8	-	0,14	-

Myöhemmissä analyyseissa käytettiin typpihappo-, suohappo-, sitruunahappo- ja vesiuuttoja. Typpihappouuttoon liittyi aina hajotus mikroaaltouunilla. Kun analyysejä tehtiin useita kertoja, saatiin näistä uutoista toistoja ja luotettavampia tuloksia tuhkien alkuainepitoisuuksista ja eri menetelmien eroista. Kun analysoitiin 6 tuhkalaatua ja kustakin oli 5 näytettä, suolahappouutolla saatiin 80 - 90 %:n ja sitruunahappouutolla 65 - 80 %:n tasoisia tuloksia typpihappouuttoon nähden (taulukot 6 ja 7). Sitruunahappouutolla vaihtelu oli suurta ja tulokset käsittivät em. tasoa selvästi pienempiä ja suurempia lukuarvoja. Myös eräät suolahappouuton tulokset, varsinkin turpeentuhkasta saadut, poikkesivat paljon typpihappouuton tuloksista.

TAULUKKO 6 Eri analyysimenetelmillä tuhkanäytteistä saadut alkuainepitoisuudet v. 1997. Kukin tulos on 5 näytteen keskiarvo.

Pitoisuudet	P	K	Ca	Mg	B	Cd
Tuhka ja menetelmä	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	mg/kg	mg/kg
Sellutehtaan pölytuhka, Äänek./97						
Typpihappouutto	10,1	27	330	16	176	10,1
Suolahappouutto	10,0	28	329	16	189	9,7
Sitruunahappouutto	7,7	34	239	18	236	5,4
Sellutehtaan itsekovetustuhka, Äänek./97						
Typpihappouutto	8,9	29	292	16	183	7,9
Suolahappouutto	7,6	23	243	15	135	7,2
Sitruunahappouutto	7,7	29	256	15	175	7,5
Hiomon pölytuhka, Voikkaa/97						
Typpihappouutto	5,0	18	89	7	159	2,4
Suolahappouutto	4,4	16	73	7	143	2,2
Sitruunahappouutto	4,2	10	72	6	168	2,1
Hiomon raetuhka, Voikkaa/97						
Typpihappouutto	6,0	18	121	9	138	3,4
Suolahappouutto	5,3	15	103	8	133	3,0
Sitruunahappouutto	4,2	13	79	5	112	2,6
Sellutehtaan raetuhka, Kymi/97						
Typpihappouutto	7,2	17	150	10	127	3,6
Suolahappouutto	6,2	15	126	9	120	3,3
Sitruunahappouutto	6,6	15	133	9	123	3,4
Turpeentuhka, Joensuu/97						
Typpihappouutto	7,5	3	75	10	30	< 1.0
Suolahappouutto	7,3	4	72	10	66	< 1.0
Sitruunahappouutto	5,5	2	48	2	31	0,8

TAULUKKO 7 Suola- ja sitruunahappouutoilla saadut alkuainepitoisuudet, % typpihappouutosta.

Vertailut	P	K	Ca	Mg	B	Cd
	% typpihapolla saadusta					
Sellutehtaan pölytuhka, Äänek./97						
Suolahappouutto	99	102	100	100	107	96
Sitruunahappouutto	76	126	72	117	134	53
Sellutehtaan itsekovetustuhka, Äänek./97						
Suolahappouutto	86	80	83	90	74	91
Sitruunahappouutto	87	100	88	94	96	95
Hiomon pölytuhka, Voikkaa/97						
Suolahappouutto	87	86	83	90	90	92
Sitruunahappouutto	83	56	81	76	105	87
Hiomon raetuhka, Voikkaa/97						
Suolahappouutto	89	83	85	93	97	89
Sitruunahappouutto	71	71	65	64	81	78
Sellutehtaan raetuhka, Kymi/97						
Suolahappouutto	87	87	84	91	94	93
Sitruunahappouutto	92	87	88	87	97	95
Turpeentuhka, Joensuu/97						
Suolahappouutto	98	124	96	106	220	-
Sitruunahappouutto	74	55	64	25	104	-

Analyysituloksille laskettiin keskihajonnat tulosten tarkkuuden arvioimiseksi. Suurimmat hajonnat olivat kalsiumin ja boorin pitoisuustuloksissa ja useammin suolahappo- ja sitruunahappouutoissa kuin typpihappouutoissa (taulukko 8).

TAULUKKO 8 Eri uutoilla saatujen alkuainepitoisuuksien keskihajonnat.

Tuhka ja uutto- menetelmä	P	K	Ca	Mg	B	Cd
	Keskihajonta					
	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	mg/kg	mg/kg
Sellutehtaan pölytuhka, Äänek./97						
Typpihappouutto	0,4	3,1	15,5	0,7	10,3	0,9
Suolahappouutto	0,5	2,0	25,0	0,7	12,1	0,3
Sitruunahappouutto	0,3	6,8	60,7	1,4	101,5	2,4
Sellutehtaan itsekovetustuhka, Äänek./97						
Typpihappouutto	0,2	1,7	8,2	0,4	17,9	0,4
Suolahappouutto	0,6	1,9	18,9	1,8	10,9	0,7
Sitruunahappouutto	0,3	1,1	9,3	0,4	8,7	0,4
Hiomon pölytuhka, Voikkaa/97						
Typpihappouutto	0,5	2,2	8,0	1,2	13,7	0,2
Suolahappouutto	0,5	1,8	9,5	1,3	16,3	0,1
Sitruunahappouutto	0,2	1,3	3,7	0,2	73,0	0,1
Hiomon raetuhka, Voikkaa/97						
Typpihappouutto	1,6	4,6	45,5	2,0	13,8	0,8
Suolahappouutto	1,0	3,9	24,8	1,6	25,8	0,5
Sitruunahappouutto	0,4	1,4	10,0	0,4	4,2	0,1
Sellutehtaan raetuhka, Yymi/97						
Typpihappouutto	1,8	3,3	45,4	2,4	10,0	0,7
Suolahappouutto	1,9	1,2	44,0	3,1	24,6	0,7
Sitruunahappouutto	1,7	2,0	37,9	2,5	20,4	0,7
Turpeentuhka, Joensuu/97						
Typpihappouutto	1,4	0,8	6,8	1,9	16,6	
Suolahappouutto	1,8	1,1	11,2	1,9	13,0	
Sitruunahappouutto	1,4	0,6	7,4	0,6	12,9	0,3

Seuraavassa taulukossa (taulukko 9) esitetään pölytuhkan ja itsekovetusmenetelmällä käsitellyn tuhkan analyysituloksia vuodelta 1998. Kussakin uutossa oli 8 tuhkanäytettä. Sitruunahappouuton tulokset asettuvat edellisessä taulukossa esitettyjen tulosten vaihtelurajoihin. Kalium liukeni veteen kokonaan sekä pölytuhkasta että itsekovetustuhkasta. Kalsiumia liukeni veteen vain vähän ja muiden aineiden pitoisuudet eivät ylittäneet määritysrajaan. Boorin analysointi onnistui vain typpihappouutosta ja sen pitoisuus oli pölytuhkassa 196 ja itsekovetustuhkassa 185 mg/kg.



TAULUKKO 9 Typpihappo-, sitruunahappo- ja vesiutoilla saadut alkuainepitoisuudet v. 1998, 8 näytteen keskiarvot.

Pitoisuudet	P	K	Ca	Mg	Cd
	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	mg/kg
Sellutehtaan pölytuhka, Äänek./98					
Typpihappouutto	9,0	21	347	15	10,0
Sitruunahappouutto	6,5	20	298	12	8,9
Vesiuutto	< 5	21	1,5	< 5	< 5
Sellutehtaan itsekovetustuhka, Äänek./98					
Typpihappouutto	7,9	17	327	14	8,9
Sitruunahappouutto	6,2	20	252	10	7,4
Vesiuutto	< 5	17	2,3	< 5	< 5
Menetelmien vertailu	P	K	Ca	Mg	Cd
	% typpihapolla saadusta				
Sellutehtaan pölytuhka, Äänek./98					
Sitruunahappouutto	72	95	86	80	89
Vesiuutto	-	100	0,4	-	-
Sellutehtaan itsekovetustuhka, Äänek./98					
Sitruunahappouutto	78	118	77	71	83
Vesiuutto	-	100	0,7	-	-

### 3.2.2 Tuhkaerien vertailu

#### 3.2.2.1 Eri voimalaitosten puun tuhkat

Tuhkien voimalaitoskohtaiset erot johtuvat mm. polttoaineiden, voimalaitosten kattiloiden, polttolämpötilojen ja tuhkan talteenottolaitteistojen eroista. Taulukossa 10 esitetään muutamien sellutehtaiden ja hiomojen voimalaitosten tuhkien analyysituloksia valottamaan tuhkien alkuainepitoisuuksien laitoskohtaista ja maantieteellistä vaihtelua. Analyyseissa käytettiin typpihappouuttoa mikroaaltouunihajotuksella.

TAULUKKO 10 Eri voimalaitosten tuhkien alkuainepitoisuudet.

Voimalaitos	P	K	Ca	Mg	B	Cd
	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	mg/kg	mg/kg
Äänekoski	8,8	22	327	15	178	9,3
Enotuhka	16,4	41	209	23	333	23,0
Kymi	7,8	15	166	11	138	4,0
Voikkaa	5,5	18	105	8	148	2,9
Pietarsaari	16,7	31	200	25	367	19,0
Kaskinen	15,7	56	194	23	301	13,9
Kuhmo	11,7	27	236	38	280	7,0

Äänekosken tulokset ovat 26, Enotuhka 5, Kymi 7 ja Voikkaa 11 analyysin keskiarvoja mutta Pietarsaari, Kaskinen ja Kuhmo ovat vain yhden analyysin tuloksia.

Eniten aineistoa on Äänekoskelta. Siinä fosforin pitoisuus on vaihdellut välillä 7,2 - 10,5 g/kg. Enotuhkan fosforipitoisuus on vaihdellut välillä 13,6 - 20,2 g/kg. Syytä näihin ja muihinkaan tasoeroihin ei voida päätellä esimerkiksi niiden tietojen perusteella, mitä on käytettävissä eri puulajien ja puun osien alkuainepitoisuuksista (vrt. taulukot 1 ja 2). Analyysitulosten keskihajonnat olivat melko pienet. Koko aineistossa oli vain muutamia selvästi poikkeavia pitoisuuslukuja, joille ei ollut perusteita.

### 3.2.2.2 Puun ja turpeen tuhkat

Tutkimushankkeessa analysoitiin kolmen turvevoimalaitoksen tuhkanäytteitä. Aineisto käsitti Joensuusta viisi, Rauhalahdesta kaksi tuhkanäytettä ja Haapavedeltä yhden näytteen.

Alkuainepitoisuuksissa oli merkittäviä eroja voimalaitoksittain (taulukko 11). Voidaan kuitenkin yleistää, että turpeentuhka sisältää vähän pääravinteita ja myös vähän kadmiumia puuntuhkaan verrattuna. Taulukosta näkyy, että Äänekosken puuntuhkan fosforipitoisuus oli noin puolet muiden puuntuhkien pitoisuuksista ja toisaalta Haapaveden turvetuhkan fosforipitoisuus oli jopa suurempi kuin minkään puuntuhkan pitoisuus.

TAULUKKO 11 Pääravinteiden ja kadmiumin pitoisuudet puun- ja turpeentuhkissa.

	<b>P</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>B</b>	<b>Cd</b>
	<b>g/kg</b>	<b>g/kg</b>	<b>g/kg</b>	<b>g/kg</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>
<b>Puuntuhka</b>						
Äänekoski	8,8	22	327	15	178	9,3
Enotuhka	16,4	41	209	23	333	23,0
Pietarsaari	16,7	31	200	25	367	19,0
Kaskinen	15,7	56	194	23	301	13,9
Keskiarvo	14,4	38	233	22	295	16,3
<b>Turpeentuhka</b>						
Joensuu	7,5	3,3	75	10	30	< 1.0
Rauhalhti	7,4	3,0	49	7	..	< 1.0
Haapavesi	18,9	1,7	103	15	6	3,7
Keskiarvo	11,3	2,7	76	11	18	..

Kun muut alkuainepitoisuudet suhteutetaan fosforipitoisuuteen, suhdelluvut valottavat lannoituksen ravinnesuhteita menettelyssä, jossa levitysmäärä päätetään fosforipitoisuuden perusteella (taulukko 12). Voidaan esimerkiksi arvioida, että Äänekosken ja Enotuhkan tuhkat ovat ravinnesuhteidensa puolesta samanlaisia, vaikka niiden absoluuttiset pitoisuudet eroavat. Nähdään myös, että kadmiumkertymät olisivat lannoituksessa puuntuhkilla samansuuruiset, vaikka tuhkien kadmiumpitoisuudet vaihtelevat.

TAULUKKO 12 Alkuaineiden suhteet puun- ja turpeentuhkissa.

	P	K	Ca	Mg	B	Cd
	<b>Pitoisuus fosforiin verrattuna</b>					
<b>Puuntuhka</b>						
Äänekoski	1,00	2,50	37,16	1,70	0,0202	0,0011
Enotuhka	1,00	2,50	12,74	1,40	0,0203	0,0014
Pietarsaari	1,00	1,86	11,98	1,50	0,0220	0,0011
Kaskinen	1,00	3,57	12,36	1,46	0,0192	0,0009
Keskiarvo	1,00	2,60	16,15	1,49	0,0205	0,0011
<b>Turpeentuhka</b>						
Joensuu	1,00	0,44	10,08	1,30	0,0040	
Rauhalahi	1,00	0,41	6,67	0,98		
Haapavesi	1,00	0,09	5,45	0,81	0,0003	0,0002
Keskiarvo	1,00	0,24	6,74	0,96	0,0016	

### 3.2.2.3 Seostuhka

Savon Sellu Oy:ssä puolet polttoaineesta on ollut turvetta ja toinen puoli puunkuorta. Tuhka on metsäkäyttöä varten kostutettu tehtaan vedenpuhdistamon lietteellä. Lietteen on annettu ensin kompostoitua tuhkan- ja lietteenkäsittelykentällä ja sitten materiaalit on sekoitettu pyöräkuormaajalla. Sekoitusta on tapahtunut myös tavaran kuormauksen yhteydessä.

Seostuhkan ravinnepitoisuudet ovat turpeentuhkan vuoksi pienemmät kuin puuntuhkan (taulukko 13). Lietteen mukana siihen odotetaan kuitenkin saatavan parannusta, mm. typpeä. Typpilisäystä pidetään tarpeellisena karujen turvemaiden lannoittamisessa. Lietteellä kostutetun seostuhkan kuiva-aineesta on mitattu 7,1 - 8,1 g/kg typpipitoisuuksia. Kun seostuhkassa on fosforia noin 8 g/kg (kuiva-aineessa) ja tavoitteena on 45 kg/ha fosforianostus, niin typpeä saadaan laskennallisesti 42 kg/ha. Suometsien Y-lannoksen suosituksen mukainen typpimäärä on 60 - 80 kg/ha.

TAULUKKO 13 Puu-, turve- ja seostuhkien alkuainepitoisuudet.

	P	K	Ca	Mg	B	Cd
	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	mg/kg	mg/kg
Puutuhka keskim.	14,4	38	233	22	295	16,3
Turvetuhka keskim.	11,3	2,7	76	11	18	..
Seostuhka/98	8,6	8,8	63	39	61	1,7
Seostuhka/99	6,7	10,3	46	27	49	3,4

### 3.2.3 Eräiden alkuaineiden pitoisuudet tuhkassa

Tuhkassa on rikkiä lähes yhtä paljon kuin magnesiumia. Sillä ei kuitenkaan ole suurta merkitystä lannoituksessa, koska tutkimuksissa puustojen ei ole todettu potevan rikin puutoksia (Moilanen ym. 2004, Reinikainen ym. 1998).

Rauta ja alumiini voivat muodostaa yhdisteitä mm. fosforin kanssa hidastaa sen liukenemistä. Alumiinilla on merkitystä myös tuhkan kovettumisreaktioissa, jossa se voi muodostaa sementtimäisiä aineita, kalsiumaluminaattia ja ettringiittiä (Österbacka 2001).

Kupari ja sinkki ovat puiden hivenravinteita. Niiden pitoisuudet tuhkassa ovat sopivat suometsien lannoitukseen.

Haitallisista aineista tuhkissa oli arseenia vain Voikkaan näytteissä, joissa sen pitoisuus oli 40 - 208 mg/kg. Nikkeliä oli 24 - 52 mg/kg paitsi Pietarsaaresta saadussa sellutehtaan kuorituhkassa, jossa sen pitoisuus oli 111 mg/kg. Lyijypitoisuus vaihteli puuntuhkassa 10 - 60 ja turpeentuhkassa 24 - 40 mg/kg. Edellä mainitussa Pietarsaaren tuhkassa oli lyijyä poikkeuksellisen paljon, 215 mg/kg.

Tuhkien elohopeapitoisuudet olivat enimmillään 0,2 - 0,9 mg/kg. Usein pitoisuus jäi alle määrittämissä rajan, joka oli 0,04 mg/kg.

## 3.3 Tuhkan kalkitusvaikutus

Maanparannusaineena käytettävältä tuhkalta edellytetään, että sen happoa neutraloiva kyky on vähintään 10 % kalsiumiksi laskettuna (MMM:n päätös 46/94). Neutralointikykyä kuvataan kahdella tavalla, kokonaisneutralointina ja nopeavaikutteisena neutralointina. Määrittämissä on kuvattu mm. Kalkitusyhdistyksen oppaassa.

Kokonaisneutraloiva kyky määritetään potentiometrisellä titrauksella, jossa happona on 1-normaalin suolahappo ja emäksenä 1-normaalin natriumhydroksidiliuos. Tuhkanäytettä keitetään happamassa liuoksessa 5 minuuttia ja liuoksen annetaan jäähtyä. Liuoksen pH on aluksi nollan ja yhden välillä ja emästä lisäämällä se muutetaan neutraaliksi. Emäksen kulutuksen perusteella lasketaan aineen neutraloiva kyky ja se ilmoitetaan kalsiumiksi muunnettuna. Maaperä ei ole niin hapanta kuin keittoliuos, minkä vuoksi menetelmä ei suoraan osoita aineen todellista neutralointitehoa.

Usein määritetään myös nopeavaikutteinen neutraloiva kyky. Se määritetään automaattisella potentiometrisellä pH-staattimittauksella. Siinä näytettä uutetaan vuorokausi vesiliuoksessa, jonka pH pidetään koko ajan 5,0:ssa lisäämällä happoa. Hapon kulutuksesta lasketaan aineen neutraloiva kyky ja se esitetään kalsiumiksi muunnettuna.

Tuhkanäytteiden neutralointikyky määritykset tehtiin Kasvintuotannon tarkastuskeskuksessa ja Nordkalk Oyj:ssä (taulukko 14). Kalkkikivijauheen arvot on saatu lähteestä Käytännön Maamies, kalkitusainetaulukko 8/2003.

TAULUKKO 14 Kalkkikivijauheille ilmoitetut ja tuhkanäytteistä mitatut neutralointikyvyt.

Aineet	Kokonaisneutraloiva kyky	Nopeavaikutteinen neutraloiva kyky
	% Ca:ksi laskettuna	
Kalkkikivijauhe	30 - 40	15 - 35
<b>Tuhkat</b>		
Äänek./pöly/97	39,4	35,8
Äänek./pöly/98	38,0	35,6
Äänek./pöly/98	37,9	33,4
Äänek./itsekov./97	22,7	10,0
Äänek./itsekov./97	23,9	10,5
Äänek./itsekov./98	27,9	14,6
Äänek./itsekov./98	33,4	13,0
Voikaa/pöly/97	11,1	5,6
Voikaa/pöly/97	11,0	5,3
Voikaa/rae/97	7,6	1,9
Voikaa/rae/97	9,7	2,2
Kymi/itsekov./97	19,5	7,5
Kymi/itsekov./98	17,0	5,0
Kymi/rae/97	14,3	1,3
Kymi/rae/97	7,2	2,2
Kymi/rae/98	21,3	1,4
Enotuhka/pöly/98	28,0	23,8
Enotuhka/rae/98	17,0	1,3
Pietarsaari/pöly/98	21,1	15,7
Joensuu/turpeentuhka/97	40,0	36,0

Tuhkat sisältävät yleensä runsaasti kalsiumia. Sen vaikutus näkyy neutralointikyvyssä mm. siten, että muita vähemmän kalsiumia sisältävien Voikkaan ja Kymien tuhkien neutralointikyvytkin ovat muita pienemmät. Poikkeuksena on turpeentuhka, jonka neutralointikyky on hyvä huolimatta pienestä kalsiumpitoisuudesta.

Rakeistus ja itsekovetus vähentävät tai hidastavat neutralointitehoa. Kokonaisneutralointi vähenee 60 - 70 %:iin esikäsitteilyn johdosta ja nopeavaikutteinen neutralointikyky vähenee vielä enemmän.

Kun tuhka kostutetaan rakeistuksen ja muun esikäsitteilyn yhteydessä, siinä tapahtuu kalsiumoksidin muuntumista kalsiumhydroksidiksi ja -karbonaatiksi (liitetaulukko). Olomuodon muutos vaikuttaa neutralointikykyyn

siten, että mitä pidemmälle karbonoituminen on edennyt, sitä vähäisemmäksi nopeavaikutteinen neutraloiva kyky on muuttunut. Pölytuhkilla se on 50 - 90 % kokonaisneutraloivasta kyvystä mutta käsitellyillä tuhkillä 20 - 50 %, eräissä tapauksissa vähemmänkin. Rakeistus ja itsekovetus vähentävät siten tuhkan reaktiivisuutta.

### 3.4 Tuhkan fysikaalisia ominaisuuksia

Tuhkaa voidaan luonnehtia melko raskaaksi materiaaliksi. Kuiva, käsittelemättömän tuhka painaa noin  $600 \text{ kg/m}^3$ . Käsiteltyyn tuhkaan sitoutuu vettä ja sellaisen kosteus vaihtelee noin 10 - 30 %:n välillä (taulukko 15). Rakeistettu tuhka on tiivistä ja sen kuutiopaino on yli 1 000 kg.

Lietteellä kostutettu seostuhka jää noin 40 %:n kosteuteen eikä tuhka suoraanaisesti rakeistu. Eräissä tutkimuksissa on kokeiltu puuperäisen tuhkan kostuttamista ja rakeistamista lietteen avulla ja silloin on saatu kovaksi rakeistunutta tuhkaa.

TAULUKKO 15 Tuhkien kosteuksia ja tilavuuspainoja.

Tuhkalaatu	Kosteus, %	Tilavuuspaino, $\text{kg/m}^3$
Pöly, Äänekoski	-	500 - 712
Pöly, Pietarsaari	-	830
Itsekovetus, Äänekoski	18 - 32	698 - 890
Itsekovetus, Kymi	25 - 29	900
Rae, Enotuhka	11 - 13	1040 - 1157
Rae, Kymi	23 - 29	900
Rae, Voikkaa	24 - 29	..
Seostuhka, Savon Sellu	31 - 52	549 - 714

Tuhkien hiukkas- ja raekokojakaumat määritettiin seulomalla. Tuhkanäytteitä seulottiin eri paikoissa hieman erilaisilla seuloilla, joten tuloksia ei voitu taulukoida yhteneväisin luokin (taulukot 16 ja 17). Useimmat tulokset ovat usean näytteen keskiarvoja.

Pölytuhka on hienojakoista materiaalia. Kahdessa kuorituhkassa oli jonkin verran yli 0,5 mm:n hiukkasia. Voidaan arvioida, että noin 80 % pölytuhkan hiukkasista on alle 0,25 mm:n kokoisia. Hiukkaskokoon vaikuttanee leijupe-tihiekan kulkeutuminen savukaasuihin ja joutuminen tuhkan joukkoon.

Tuhka	Hiukkasten osuus kokoluokassa (mm), %				
	2 ja >	< 2,0	< 0,5	< 0,25	< 0,06
Äänekoski	0,1	0,1	20		80
Äänekoski	0	0	30		70
Enotuhka	0,7	1,7	12	25	60
Voikkaa	0,5	6,7	50		42
Voikkaa	0,6	1,5	43		55
Kaskinen	1,5	12,8	14	30	42
Turvetuhka/Jo	0,04	0,6	1	24	74
Turvetuhka/Jo	0,9	1,2	55		43
Turvetuhka/Jo	0	1,7	37		61
Turvetuhka/Ra	0	0,6	68		32
Turvetuhka/Ha	0,4	0,7	4	15	80
Turvetuhka/Ra	0,2	1,6	26	29	43

Kun tuhkaa itsekovetusmenetelmässä kostutetaan ja sekoitetaan, siinä muodostuu erikokoisia rakeita, vaikka käsittelyssä ei ole varsinaista rakeistuslaitetta. Hienojakoisen aineksen osuus jää kylläkin suureksi ja se riippuu mm. kostutusasteesta. Yli 2 mm:n rakeiden osuus on usein ollut noin kolmannes (taulukko 17). Tavanomaista on se, että joukossa on huomattavan suuria kokkareita, jotka hienonnetaan seulakauhalla tuhkaa kuljetukseen kuormattaessa.

Voikkaan ja Kymin tuhkia rakeistettiin kokeilutarkoituksessa rumpurakeistuslaitteistolla ja Enotuhkassa tuotantokäyttöön rakennetulla lautasrakeistimeen perustuvalla laitteistolla. Rummulla rakeistettua tavaraa ei seulottu. Enotuhkassa suuret rakeet ja hienoaines seulottiin ja kierrätettiin uudelleen rakeistukseen. Käsittelyjen eroista johtuen rumpurakeistetuissa tuhkissa oli runsaasti myös hienojakoista ainesta, toisin kuin Enotuhkan näytteissä.

Taulukossa esitetyistä Kymin tuhkien tuloksista jälkimäinen on määritetty rakeiden lujuusmittauksen näytteestä ja siinä hienojakeen osuus on poikkeuksellisen pieni. Enotuhkan eräässä seulonnassa suurin seulakoko oli 5,7 mm. Kyseisessä seulonnassa alle 2 mm:n jakeiden osuus oli samaa luokkaa kuin taulukossa esitetty, 2 - 5,7 mm:n 40 ja yli 5,7 mm:n jakeiden osuus 46 %.

Vertailuna vuoksi seulottiin yleisintä suometsien lannoitetta, Suometsän PK-lannosta. Se on tehty valssausmenetelmällä. Lannoitteesta 90 % sijoittui yli 2 mm:n raekokoluokkaan ja 6 % 0,5 - 2 mm:n luokkaan.

TAULUKKO 17

Esikäsiteltyjen tuhkien raekokojakaumat.

Tuhka	Tuhkarakeiden osuus kokoluokassa (mm), %					
	8 ja >	< 8	2 ja >	< 2	< 0,5	< 0,06
Itsekov./Ään			14	11	40	35
Itsekov./Ään			36	16	32	16
Itsekov./Ään			35	31	26	8
Itsekov./Kymi			29	17	48	6
Rae/Voikkaa			44	30	23	3
Rae/Kymi			63	22	12	3
Rae/Kymi	73	25		1,4		
Rae/Enotuhka	23	74		2,7		

Rakeiden kovuutta mitattiin ruuvipuristuslaitteella. Mittausta varten rakeet jaettiin kokoluokkiin ja kustakin mitattiin 10 - 20 rakeen murtumisen vaatimat puristusvoimat. Rakeistuslaitteilla tuotetuista materiaaleista pienet rakeet murtuivat helpommin kuin suuret. Noin 5 mm:n rakeet murtuivat 17 - 19 kp:n puristusvoimalla ja 13 mm:n rakeet 48 - 78 kp:n voimalla.

Myös itsekovetusmenetelmässä muodostuu partikkeleita, vaikka hienoaineksen osuus jäi kokeillulla tekniikalla suureksi. Laboratoriokokeissa valmistetun itsekovetustuhkan yli 8 mm:n partikkelit saavuttivat 15 - 20 kp:n murtumislajuuden (Isännäinen ym. 1997). Myöhemmin tehdyissä voimalaitostuhkan mittauksissa murtolujuus oli noin 13 kp. Tutkimuksissa havaittiin, että murtolujuus oli suurimmillaan silloin, kun tuhka oli kostutettu 33 - 35 %:n kosteuteen.

#### 4 TARKASTELU JA PÄÄTELMÄT

Puuntuhkan ravinnesuhteet ovat hyvät suometsien lannoitustarpeeseen nähden lukuun ottamatta typen puuttumista. Suometsille tärkeiden ravinteiden, kaliumin ja boorin, osuudet ovat turpeentuhkassa kovin pienet verrattuna niiden osuuksiin puuntuhkassa.

Analysien suorittajan kokemukset olivat, että tuhkan runsas kalsiumpitoisuus vaikeutti analysointia. Maaperä- ja muille näytteille standardoidut uutusuhteet eivät ole aivan sopivia voimakkaasti emäksisen tuhkan analysointiin. Tuhkan analysointia tulisi tutkia ja pyrkiä laatimaan siihen suositukset.

Tuhkan metsäkäytön tutkimusten yhteydessä analyysista saatujen kokeusten perusteella typpihappouutto yhdistettynä mikroaaltouunihajotukseen ja alkuaineiden analysointi ICP-AES -tekniikalla on sopiva menetelmä tuhkan ravinteiden ja muiden alkuaineiden kokonaispitoisuuksien määrittämiseen.

Pääravinteista veteen liukeni kalium kokonaan tai lähes kokonaan ja kalsium vähän. Myös natriumia ja rikkiä liukeni veteen.



Sitruunahappouuton on arvioitu osoittavan peltokasveille käyttökelpoisessa muodossa olevia ravinnemääriä. Tuhkista sitruunahappouutolla saatiin suuresti vaihtelevia alkuainepitoisuuksia varsinkin kaliumille, magnesiumille ja boorille. Selvästi kokonaispitoisuutta pienemmät pitoisuudet saatiin fosforille ja kalsiumille. Kasveille käyttökelpoisten ravinteiden määrittämiseen ei tässä yhteydessä saatu uutta tietoa.

Ruotsissa Nihlgård (1997) tutki osana NUTEKIn (Närings- och teknikutvecklingsverket) tuhkan metsäkäyttöohjelmaa puuntuhkan ravinnearvojen määrittämenetelmiä. Yhteenvedona analyysimenetelmien kokeiluista esitettiin, että heti lannoituksen jälkeisinä vuosina vapautuvat ravinnemäärät voitaisiin määrittää etikkahappouutteesta ja vuosikymmenien (vaikkapa 50 vuotta) kuluessa vapautuvat typpihappouutosta. Etikkahappouutto tehtiin uuttamalla näytettä 2 tuntia 1-moolisessa liuoksessa. Typpihappouutto tehtiin väkevällä typpihapolla ja siihen liittyi hajotus mikroaaltouunissa tai kuumentamalla. Alkuaineet voidaan määrittää kummastakin uutosta AAS- tai ICP -menetelmällä.

Etikka- ja sitruunahappouuttojen antamia tuloksia ei ole verrattu, eikä meillä ole muutoinkaan kokemuksia alkuainepitoisuuksien määrittämisestä etikkahappouutosta. Ruotsalaisten esittämistä tuloksista voidaan kuitenkin arvioida, että etikkahappouutto antaa hieman pienemmät pitoisuudet kuin sitruunahappouutto. Tosin tulokset ovat eräissä tapauksissa vaihdelleet epäloogisesti, jolloin heikko happo on johtanut samansuuruiseen tai jopa suurempaan alkuaineen pitoisuuteen kuin vahvalla hapolla tehty uutto. Näitä vaihteluita on havaittavissa sekä tämän raportin tuloksissa että Nihlgårdin (1997) että muissakin raportoiduissa tuloksissa (Vattenfall 1993).

## 5 KIRJALLISUUS

Geologian tutkimuskeskus. 1997. Kemiaan laboratorio. Hinnasto 1.1.1977.

**Hakkila, P. & Kalaja, H.** 1983. Puu- ja kuorituhkan palauttamisen tekniikka. Folia Forestalia 552.

**Isännäinen, S., Huotari, H. & Mursunen, H.** 1997. Lentotuhkan itsekoveutus. Metsätehon raportti 30.

Kalkitusyhdistys. Kalkitusopas. [www.kalkitusyhdistys.net](http://www.kalkitusyhdistys.net).

Käytännön Maamies. Kalkitusainetaulukko 8/2003. [www.kaytannonmaamies.fi](http://www.kaytannonmaamies.fi).

Lannoitelaki n:o 232/1993.

Maa- ja metsätalousministeriön päätös lannoitteista, 45/94.

Maa- ja metsätalousministeriön päätös eräistä lannoitevalmisteista, 46/94.

Maa- ja metsätalousministeriön päätös lannoitevalmisteiden valvonnasta, 47/94.

**Moilanen, M. & Issakainen, J.** 2004. Puu- ja turvetuhkien vaikutus maaperän ja metsäkasvillisuuden alkuainepitoisuuksiin. Metsätehon raportti 162.

**Nieminen, M.** 2003. Ravinteiden ja raskasmetallien vapautuminen tuhkalannoitteista. Metsätehon raportti 155.

**Nihlgård, B.** 1997. Vedaskors näringsvärden - en test av analysmetoder. Ekologiska Institutionen, Lunds Universitet. (Ramprogrammet för askåterföring till skogsmark, NUTEK).

**Reinikainen, A., Veijalainen, H. & Nousiainen, H.** 1998. Puiden ravinnepuutokset - metsänkasvattajan ravinneopas. Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja 688.

**Saarela, I.** 1991. Wood, Bark, Peat and Coal Ashes as Liming Agents and Source of Calcium, Magnesium, Potassium and Phosphorus. *Annales Agriculturae Fenniae*, vol. 30: 375 - 388.

**Vattenfall.** 1993. Karakterisering av vedaska. Rapport från Vattenfall research, UB 1993/48.

**Österbacka, J.** 2001. Esikäsittelyn vaikutuksesta puu- ja turvetuhkien ominaisuuksiin ja ravinteiden liukenemiseen. Metsätehon raportti 109.

Kuusen kuorituhkan alkuainepitoisuuksia eri uutoista ja röntgenfluoresenssispektrometria-tekniikalla analysoituina.

Analyysin uutto tai hajotusmenetelmä								
Alkuaine	Yksikkö	Typpihappo hajotuksella	Röntgen	Fluorivety- ja typpi-happo	Kuningasvesi	Suolahappo	Ammoniumasetaatti	Vesi
Al	g/kg	61,5	110	101	40,2	34,7	0,5	0,081
As	mg/kg	92,5	77	82,1	64	57	21,6	< 0,005
B	mg/kg	210		270				0,3
Ba	mg/kg	2240	1900	2050				14,0
Ca	g/kg	144	126	119	118	105	90,1	10,9
Cd	mg/kg	6,23		5,45	3,9	3,5	3,4	< 0,002
Co	mg/kg	7,61		8,96	7	6	3,26	< 0,002
Cr	mg/kg	99,2	118	75,1	53	41	5,1	5,84
Cu	mg/kg	131	130	123	99	84	28,2	< 0,004
Fe	g/kg	11,3	11,9	10,9	9,47	8,19	0,03	0,007
K	g/kg	25,0	33,6	38,1	27,2	15,6	4,19	3,81
Li	mg/kg	46,1		52,6				2,23
Mg	g/kg	13,2	11	10,6	10,7	8,46	6,82	< 0,01
Mn	g/kg	7,69	6,7	6,75	6,28	5,14	1,49	0,006
Mo	mg/kg	3,54	0!	3,02	< 5	< 5	< 0,25	0,799
Na	g/kg	8,50	11	11,2	7,77	5,06	1,4	0,83
Ni	mg/kg	24,2	31	19,6	18	14	7,5	< 0,006
P	g/kg	7,22	6,9		6,18	5,57	0,65	< 0,020
Pb	mg/kg	46,3	60	54,2	30	32	5,9	0,164
Rb	mg/kg	173	223	231				20,3
S	g/kg		5,8	< 0,02	5,13	4,56	4,0	1,23
Si	g/kg	< 1,00	197	205				< 0,06
Sr	mg/kg	804	718	693	785	658	441	106
V	mg/kg	17,9	31	21,7	14	13	1,24	< 0,002
Zn	mg/kg	1490	1610	1570	1310	1240	417	0,780





	Al g/kg	As mg/kg	B mg/kg	Ba mg/kg	Ca g/kg	Cd mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Fe g/kg	K g/kg	Mg g/kg	Mn mg/kg	Na g/kg	Ni mg/kg	P mg/kg	Pb mg/kg	S mg/kg	Sr mg/kg	Zn mg/kg
	Pölytuikka yhteensä																			
Typpihappouutto	15	< 10	188	1539	341	10,0	19	46	78	8,0	24	15	7861	7,6	49	9388	31	12833	869	1927
Suolahappouutto	12	< 10	189	76	329	9,7	15	29	62	8,8	28	16	8246	6,4	44	10007	60	13695	751	2194
Sitruunahappouutto	11	< 5	236	768	275	7,5	11	25	47	5,5	26	15	6700	8,7	34	6986	7	15097	782	1821
Vesiuutto	1,7	< 2.0	..	26	1,5	< 0.5	< 0.50	1,2	< 0.5	< 5	21	< 5	< 0.5	5,8	< 0.3	< 5	< 1.0	578	55	< 0.5
	Itsekovetustuhka yhteensä																			
Typpihappouutto	16	< 10	184	1308	313	8,5	27	41	109	7,4	21	15	6637	7,6	44	8308	18	11571	858	1773
Suolahappouutto	27	< 10	135	138	243	7,2	10	30	48	7,7	23	15	5930	7,5	38	7648	14	12180	842	1740
Sitruunahappouutto	12	< 5	175	331	254	7,5	9	23	39	4,9	23	12	5739	7,6	27	6804	14	11698	758	1504
Vesiuutto	2,5	< 2.0	..	2,8	2,3	< 0.5	< 0.50	3,1	< 0.5	< 5	17	< 5	< 0.5	5,3	< 0.3	< 5	< 1.0	1313	40	< 0.5

Typpihappo-, suolahappo- ja sitruunahappouitoilla kuusenkuoriturhusta saatuja alkuaeinepitoisuuksia

Näytetunnus	Al g/kg	As mg/kg	B mg/kg	Ba mg/kg	Ca g/kg	Cd mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Fe g/kg	K g/kg	Mg g/kg	Mn mg/kg	Na g/kg	Ni mg/kg	P mg/kg	Pb mg/kg	S mg/kg	Sr mg/kg	Zn mg/kg
Typpihappouitto mikroaaltouunihajotuksella																				
Voikkaa/ pöly 6/97	59	199	152	1340	86	2,2	5	300	241	8	17	6,9	4080	5,3	30	4870	47	1800	500	1070
Voikkaa/ pöly 7/97	61	209	151	1320	85	2,3	5	347	255	8	17	6,9	4150	5,3	19	4860	48	1830	487	1090
Voikkaa/ pöly 8/97	62	197	158	1330	85	2,3	5	333	248	8	18	7,0	4020	5,4	28	4800	48	1870	497	1090
Voikkaa/ pöly 9/97	61	192	151	1330	85	2,3	5	310	240	8	17	6,9	4160	5,3	26	4830	49	1830	497	1080
Voikkaa/ pöly 10/97	76	243	183	1600	103	2,8	6	408	305	10	22	9,7	4920	6,8	26	5880	57	2210	629	1370
Keskiaarvo	64	208	159	1384	89	2,4	5	340	258	8	18	7,5	4266	5,6	26	5048	50	1908	522	1140
Keskihajonta	6,7	21	14	121	8,0	0,2	0,4	42	27	0,9	2,2	1,2	370	0,7	4,1	466	4,1	171	60	129
Suolahappouitto																				
Voikkaa/ pöly 6/97	48	175	158	599	81	2,3	5	136	164	8	17	8,0	3830	4,0	19	4840	54	1570	510	918
Voikkaa/ pöly 7/97	44	165	139	638	71	2,1	4	119	149	7	15	6,1	3150	3,5	19	4260	45	1440	431	774
Voikkaa/ pöly 8/97	43	163	140	620	74	2,2	4	118	148	7	16	6,3	3260	3,6	19	4310	45	1460	437	809
Voikkaa/ pöly 9/97	34	132	120	410	59	2,0	4	95	119	6	13	5,0	2810	2,9	15	3580	40	1290	350	681
Voikkaa/ pöly 10/97	50	181	160	470	82	2,3	5	140	175	9	17	8,1	3730	4,0	21	4890	51	1580	509	933
Keskiaarvo	44	163	143	547	73	2,2	4	122	151	7	16	6,7	3356	3,6	19	4376	47	1468	447	823
Keskihajonta	5,9	19	16	101	9,5	0,1	0,5	18	21	1,0	1,8	1,3	423	0,5	2,2	532	5,5	118	66	105
Pölyturhka																				
Sitruunahappouitto																				
Voikkaa/ pöly 6/97	31	194	298	616	77	2,2	27	211	217	3	8	5,7	2930	2,8	80	4350	28	1670	314	654
Voikkaa/ pöly 7/97	33	201	142	648	73	2,1	3	106	133	3	12	6,0	3440	3,9	5	4350	22	1730	469	723
Voikkaa/ pöly 8/97	31	181	131	541	69	1,9	2	96	119	3	11	5,6	3220	3,6	5	4020	21	1670	430	678
Voikkaa/ pöly 9/97	31	174	131	569	68	2,0	2	92	117	3	11	5,5	3270	3,5	5	4040	22	1640	424	662
Voikkaa/ pöly 10/97	32	187	136	583	71	2,1	3	99	125	3	11	5,8	3450	3,6	5	4180	23	1660	444	710
Keskiaarvo	32	187	168	591	72	2,1	7	121	142	3	10	5,7	3262	3,5	20	4188	23	1674	416	685
Keskihajonta	1,0	11	73	42	3,7	0,1	10,8	51	42	0,2	1,3	0,2	212	0,4	33,6	160	2,8	34	60	30
Typpihappouitto mikroaaltouunihajotuksella																				
Voikkaa/ rae 11/97	54	23	123	1234	102	3,3	7	80	100	11	19	7,7	4417	4,3	28	5244	46	5108	542	1210
Voikkaa/ rae 12/97	53	< 10	137	1247	151	3,5	8	70	95	11	15	9,7	5309	4,3	25	7135	39	8318	728	1225
Voikkaa/ rae 13/97	53	< 10	146	1335	186	4,6	8	66	83	11	14	11,3	6188	4,5	30	8172	39	11435	847	1406
Voikkaa/ rae 14/97	69	58	156	1344	92	3,2	7	108	134	11	25	7,9	4503	5,2	22	5081	60	3871	538	1266
Voikkaa/ rae 15/97	53	38	125	1136	76	2	5	73	99	8	20	6,2	3752	4,2	17	4214	50	3487	440	1032
Voikkaa/ rae 15/97	53	38	125	1136	76	2,4	5	73	99	8	20	6,2	3752	4,2	17	4214	50	3487	440	1032
Keskiaarvo	57	40	138	1259	121	3,4	7	79	102	10	18	8,6	4834	4,5	24	5969	47	6444	619	1228
Keskihajonta	7,1	17	14	85	46	0,8	1,2	17	19	1,3	4,6	2,0	937	0,4	5,1	1628	8,8	3375	165	134
Suolahappouitto																				
Voikkaa/ rae 11/97	40	27	125	344	81	2,6	5	43	81	9	14	6,6	3604	2,5	18	4431	46	4065	453	860
Voikkaa/ rae 12/97	46	35	147	272	91	3,0	7	46	91	9	20	7,4	3863	3,6	16	4928	50	4757	549	900
Voikkaa/ rae 13/97	48	< 10	152	193	131	3,7	7	49	82	11	18	10,5	4810	3,7	21	6540	55	7806	677	1093
Voikkaa/ rae 14/97	47	22	91	261	84	2,6	5	38	74	8	14	6,7	3401	3,5	19	4288	28	4113	476	895
Voikkaa/ rae 15/97	48	16	151	217	130	3,4	32	36	166	11	10	8,6	4174	2,8	21	6262	67	7477	501	753
Keskiaarvo	46	25	133	257	103	3,0	11	42	99	10	15	8,0	3971	3,2	19	5290	49	5644	531	900
Keskihajonta	3,1	8	26	58	25	0,5	11,5	5,7	38,3	1,1	3,9	1,6	552	0,6	2,3	1047	14,3	1848	89	123
Näytetunnus																				
Raeturhka																				
Sitruunahappouitto																				
Voikkaa/ rae 11/97	26	30	118	332	72	2,7	3	18	65	3	12	5,4	3089	2,8	4	4092	18	3550	465	656
Voikkaa/ rae 12/97	26	35	113	323	74	2,5	3	17	66	3	16	5,3	3049	3,7	4	4008	19	3640	461	622
Voikkaa/ rae 13/97	28	13	111	286	95	2,8	3	16	60	4	13	6,1	3319	3,5	6	4796	15	5288	534	668
Voikkaa/ rae 14/97	25	15	109	278	83	2,7	3	15	56	3	13	5,6	3105	3,3	5	4355	17	4422	501	634
Voikkaa/ rae 15/97	24	15	107	248	72	2,5	3	16	57	3	13	5,1	2880	3,1	4	3910	15	4082	439	606
Keskiaarvo	26	21	112	293	79	2,6	3	16	61	3	13	5,5	3088	3,3	5	4232	17	4196	480	637
Keskihajonta	1,6	10	4	34	10	0,1	0,2	1,3	4,8	0,3	1,4	0,4	157	0,4	0,8	356	1,8	704	38	25

Typpihappo-, suolahappo- ja sitruunahappouitoilla sekä vesiutolla sellutehtaan voimalaitoksen kuorituhkasta saatuja alkuainepitoisuuksia

Näytetunnus	Al g/kg	As mg/kg	B mg/kg	Ba mg/kg	Ca g/kg	Cd mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Fe g/kg	K g/kg	Mg g/kg	Mn mg/kg	Na g/kg	Ni mg/kg	P mg/kg	Pb mg/kg	S mg/kg	Sr mg/kg	Zn mg/kg
Typpihappouitto mikroaaltouunihajotuksella																				
Kymi/ rae 1/97	52	< 10	131	1279	166	4,1	8	63	75	11	20	10,5	5640	5,9	29	7657	41	10136	823	1313
Kymi/ rae 2/97	55	< 10	134	1252	175	3,9	8	68	83	11	20	10,7	5737	6,0	30	8149	38	9896	855	1261
Kymi/ rae 4/97	51	24	116	1081	71	2,5	6	66	91	9	15	6,0	3584	3,1	24	3975	45	3096	392	1053
Kymi 1/98/ rae	53,2	< 10	180	1433	230	5,6	35	60	169	11	12	14,3	6124	4,5	35	9733	22	13441	893	1475
Kymi/ itsek. 3/97	51	< 10	136	1350	182	4,0	8	45	68	10	13	11,1	7059	6,1	29	8235	25	10882	783	1404
Kymi/ itsek. 5/.97	46	< 10	116	1151	156	3,5	9	49	69	14	16	12,2	5837	7,1	35	7782	28	10178	762	1182
Kymi 2/98/ itsekovetus	49,2	< 10	155	1370	185	4,2	35	51	165	14	11	13,5	6079	4,9	41	8745	17	11213	709	1323
Keskiaarvo	51	..	138	1274	166	4,0	16	57	103	11	15	11,2	5723	5,4	32	7754	31	9835	745	1287
Keskihajonta	2,9		23	125	48	0,9	13,4	9	44	2,0	3,8	2,7	1054	1,3	5,6	1806	10	3205	167	140
Suolahappouitto																				
Kymi/ rae 1/97	33	< 10	114	146	112	3,4	5	40	54	8	16	7,6	3883	3,3	30	5490	42	7943	527	937
Kymi/ rae 2/97	36	< 10	87	138	137	3,1	7	34	53	9	16	8,5	4459	4,9	23	6219	42	8657	652	937
Kymi/ rae 4/97	38	< 10	121	498	64	2,4	4	46	67	8	14	5,7	3250	2,2	28	3808	45	2901	384	798
Kymi/ itsek. 3/97	52	< 10	156	152	186	4,4	8	39	67	10	15	13,8	6912	5,2	35	8904	47	10013	811	1377
Kymi/ itsek. 5/.97	36	< 10	118	71	132	3,3	7	30	51	10	13	10,5	4874	4,2	33	6663	38	9247	590	984
Keskiaarvo	39	< 10	120	201	126	3,3	6	38	59	9	15	9,2	4676	3,9	30	6217	43	7752	593	1007
Keskihajonta	7,7		25	169	44,0	0,7	1,5	6	8	1,0	1,2	3,1	1392	1,2	4,5	1854	3,4	2817	158	218
Sitruunahappouitto																				
Kymi/ rae 1/97	33	< 5	114	123	153	3,8	4	15	51	6	18	8,7	4414	5,6	10	6962	19	10599	786	896
Kymi/ rae 2/97	29	< 5	107	107	137	3,3	4	14	44	5	15	7,7	3937	4,9	9	6310	15	9439	695	756
Kymi/ rae 4/97	29	18	126	344	74	2,5	3	15	61	3	13	5,6	3278	2,9	4	4184	18	3487	471	679
Kymi 1/98/ rae	23	< 10	..	135	114	2,8	3	13	34	3	8	6,1	3188	2,6	7	5098	11	7893	483	671
Kymi/ itsek. 3/97	37	< 5	158	229	175	4,3	5	17	60	7	15	12,4	6417	6,8	15	8877	21	11070	865	1195
Kymi/ itsek. 5/.97	27	< 5	112	104	124	3,1	5	14	46	6	13	9,3	4446	5,6	12	6559	15	9833	632	785
Kymi 2/98/ itsekovetus	32,2	< 10	..	213	145	4,2	6	18	52	7	11	9,2	5219	4,6	14	8096	13	11114	654	975
Keskiaarvo	30	..	123	179	132	3,4	4	15	50	5	13	8,4	4414	4,7	10	6584	16	9062	655	851
Keskihajonta	4,6		20	89	32	0,7	1,1	2,0	9,7	1,4	3,2	2,3	1132	1,5	3,7	1619	3	2702	145	188
Typpihappouitto																				
Pietarsaari 1/98/ pöly	34	< 10	367	2130	200	19,0	21	136	235	28	31	25	8810	10,0	111	16700	215	22700	941	2770
Kaski/pöly/98	17	< 10	301		194	13,9	19	41	97	20	56	23	9080	5,5	41	15700	58	21100	1170	4360
Vesiutto																				
Pietarsaari 1/98/ pöly	< 1.0	< 2.0	..	1,9	3,8	< 0.5	< 0.50	2,7	< 0.5	< 5	27	< 5	< 0.5	5,4	< 0.3	< 5	1,3	5580	67	3,8
Kaski/pöly/98	< 1.0	< 2.0	2,0	1,1	3,3	< 0.5	< 0.50	1,7	< 0.5	< 5	40	< 5	< 0.5	2,8	< 0.3	< 5	< 1.0	9310	54	12
Sitruunahappouitto																				
Pietarsaari 1/98/ pöly	10	< 10	..	87	147	15,0	9	46	124	7	38	15,1	5060	10,6	38	13900	87	21400	759	1950



Typpihappo- ja sitruunahappo sekä vesiutoilla sellutehtaan pöly- ja raetuhkista saatuja alkuainepitoisuuksia

	Al	As	B	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	S	Sr	Zn
<b>Typpihappouutto</b>	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	g/kg	g/kg	g/kg	mg/kg	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Enotuhka/98/ pöly1	15,8	< 10	389	2730	257	20,0	19	48	114	11	32	22	18000	7,3	55	16200	30	20700	1410	4200
Enotuhka/98/pöly2	14,8	< 10	305	..	240	28,5	24	15	162	12	36	27	24700	7,4	59	20200	49	39100	1140	6590
Enotuhka//98/pöly3	17,4	< 10	312	..	182	24,3	18	71	121	13	59	20	16400	7,6	40	14700	46	27900	1090	4460
Enotuhka/98/rae	17,6	< 10	308	2629	158	19,7	20	54	107	14	27	21	15528	6,1	55	13561	37	16253	930	4161
Enotuhka//98/rae2	13,2	< 10	351	..	207	22,7	20	38	124	10	51	22	21470	7,7	49	17451	31	25144	1240	5545
Keskiarvo	15,8	< 10	333	2680	209	23,0	20	45	126	12	41	23	19220	7,2	52	16422	39	25819	1162	4991
Hajonta	1,6		32,5	50	36	3,2	2,1	18,5	19,2	1,4	12	2,4	3411	0,6	6,6	2304	7,7	7732	160	944
<b>Vesiutto</b>																				
Enotuhka/98/ pöly1	< 1.0	< 2.0	..	1,8	3,2	< 0.5	< 0.50	1,1	< 0.5	< 5	4,1	< 5	< 0.5	3,71	< 0.3	< 5	< 1.0	6680	84,3	4,0
Enotuhka/98/pöly2	< 1.0	< 2.0	< 1	1,1	3,9	< 0.5	< 0.50	< 1.0	< 0.5	< 5	42,4	< 5	< 0.5	5,5	< 0.3	< 5	< 1.0	8190	61	11,3
Enotuhka//98/pöly3	1,3	< 2.0	< 1	1	3,9	< 0.5	< 0.50	4,1	< 0.5	< 5	32	< 5	< 0.5	3,9	< 0.3	< 5	< 1.0	6810	74	7,4
Enotuhka/98/rae	2,6	< 2.0	..	1,8	1,1	< 0.5	< 0.50	< 1.0	< 0.5	< 5	7,5	< 5	< 0.5	1,0	< 0.3	< 5	< 1.0	1967	14,4	< 0.5
Enotuhka//98/rae2	< 1.0	< 2.0	< 1	1,3	4,8	< 0.5	< 0.50	< 1.0	< 0.5	< 5	26,1	< 5	< 0.5	3,8	< 0.3	< 5	< 1.0	5844	61	2,8
Keskiarvo	2	< 2.0	..	1	3	< 0.5	< 0.50	..	< 0.5	< 5	22	< 5	< 0.5	3,6	< 0.3	< 5	< 1.0	5898	59	6
Hajonta	0,6			0,3	1,3						15			1,4				2105	24	3,3
<b>Sitruunahappouutto</b>																				
Enotuhka/98/pöly1	9,2	< 10	..	181	214	18,0	11	17	81	4,8	38	16,3	13100	6,7	29	11500	12	20300	1140	3350
Enotuhka/98/rae	6,9	< 10	..	66	86	10,4	6	9	47	3,6	23	9,2	7029	3,8	13	7484	7	11698	519	1977

Tehtaan vedenpuhdistamolietteellä kostutetun puu-turveseostuhkan alkuainepitoisuuksia (Savon Sellu).

	Al	As	B	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	S	Sr	Zn	N
	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	g/kg	g/kg	g/kg	mg/kg	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	g/kg
<b>Typpihappouutto</b>																					
Seostuhka/SS/98	30	< 10	61	..	63	1,7	33	57	109	66	8,8	39	3354	2,0	48	8571	20	32143	368	803	
13 näytettä/99	29	18	49	810	46	3,4	17	47	96	46	10,3	27	3061	2,7		6725	19	22669		664	
<b>Sitruunahappouutto</b>																					
Seostuhka/SS/98	8,0	< 10	47	92	49	2,6	12	12	39	10,0	7,3	28	2360	1,5	6,2	6429	< 5	22516	261	410	
<b>Vesiuutto</b>																					
Seostuhka/SS/98	2,2	< 2,0	1,6	< 1,0	2,7	< 0,5	< 0,50	< 1,0	< 0,5	< 5	5,5	5233	4,0	1,0	< 0,3	< 5	< 1,0	11599	18	31	
<b>Muut analyysit</b>																					
Viljavuspalvelu/95					62	4,9		46	43	37	12,0	34			45	8000	53	29000		830	7,1
Viljavuspalvelu/97		15	10		41	3,2					7,4	26			41	6300	23				8,1

Sitruuna-, suola- ja typpihappouoilla turpeentuhkasta saatuja alkuainepitoisuuksia

Näytetunnus	Al g/kg	As mg/kg	B mg/kg	Ba mg/kg	Ca g/kg	Cd mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Fe g/kg	K g/kg	Mg g/kg	Mn mg/kg	Na g/kg	Ni mg/kg	P mg/kg	Pb mg/kg	S mg/kg	Sr mg/kg	Zn mg/kg
Typpihappouutto mikroaaltouunihajotuksella																				
Joensuu/ T1/97	33	37	59	898	78	< 1,0	26	81	160	59	4,0	11,4	995	3,2	75	8720	46	5040	634	299
Joensuu/ T2/97	23	< 10	24	655	68	< 1,0	23	56	103	54	2,4	7,7	837	2,3	71	6000	25	3960	397	110
Joensuu/ T3/97	35	46	28	955	83	< 1,0	20	85	103	63	4,0	11,9	1640	3,3	75	9070	45	5030	696	286
Joensuu/ T4/97	25	12	18	688	69	< 1,0	24	63	105	55	2,6	7,9	855	2,4	73	6420	31	4100	430	138
Joensuu/ T5/97	27	21	21	771	79	< 1,0	26	73	136	63	3,5	9,6	967	3,2	87	7170	44	6990	480	202
Keskiaervo	29	29	30	793	75	< 1,0	24	72	121	59	3,3	9,7	1059	2,9	76	7476	38	5024	527	207
Keskihajonta	5	15	17	130	7		2,5	12,1	25,7	4,3	0,8	1,9	332	0,5	6,3	1367	10	1209	131	85
Suolahappouutto																				
Joensuu/ T1/97	29	31	81	175	79	< 1,0	18	75	88	60	5,2	12,1	1390	3,0	73	9230	61	4800	687	236
Joensuu/ T2/97	23	< 10	58	221	66	< 1,0	19	54	93	54	3,0	9,2	775	2,1	69	5820	37	3590	413	68
Joensuu/ T3/97	29	41	73	171	80	< 1,0	19	77	76	62	4,9	12,1	1520	3,0	71	9030	60	4650	700	232
Joensuu/ T4/97	20	< 10	48	222	55	< 1,0	15	44	78	44	2,7	7,6	656	1,9	54	5170	34	3040	357	67
Joensuu/ T5/97	28	11	70	98	80	< 1,0	19	68	88	65	4,4	10,3	1350	2,8	85	7330	56	6730	518	155
Keskiaervo	26	28	66	177	72	< 1,0	18	64	85	57	4,0	10,3	1138	2,6	70	7316	50	4562	535	152
Keskihajonta	4,1	15,3	13,0	51	11,2		1,7	14,2	7,3	8,4	1,1	1,9	393	0,5	11,1	1833	13	1416	156	83
Sitruunahappouutto																				
Joensuu/ T1/97	11	30	53	201	52	1,0	6	7	70	9	2,4	3,0	430	2,0	6	6750	16	4620	471	< 10
Joensuu/ T2/97	7	< 5	24	178	40	0,4	4	3	27	8	1,2	2,0	292	1,2	4	3990	9	3540	261	< 10
Joensuu/ T3/97	12	37	33	182	58	0,9	7	9	37	10	2,5	3,2	480	2,3	6	7220	15	4950	529	< 10
Joensuu/ T4/97	7	9	23	107	41	0,6	5	4	27	7	1,2	1,9	297	1,2	4	4480	10	3970	279	< 10
Joensuu/ T5/97	8	11	23	97	48	1,1	5	5	33	8	1,7	2,0	326	1,6	5	5100	11	6780	318	< 10
Keskiaervo	9	22	31	153	48	0,8	5	5	39	8	1,8	2,4	365	1,7	5	5508	12	4772	372	< 10
Keskihajonta	2,2	13,9	12,9	47	7,4	0,3	1,0	2,2	17,9	1,0	0,6	0,6	85	0,5	1,0	1414	3	1250	121	
Typpihappouutto mikroaaltouunihajotuksella																				
Rauhalahdi/97	27	20	< 10	446	44	< 1,0	17	37	90	52	2,8	6,2	631	1,3	31	6660	45	999	349	103
Rauhalahdi/98	34	21	2,0	..	55	< 1,0	21	31	105	51	3,2	8,3	1320	1,9	40	8170	34	997	400	166
Keskiaervo	31	21	..	446	49	< 1,0	19	34	98	52	3,0	7,3	976	1,6	36	7415	40	998	375	135
Haapavesi/98	81	79	6,0	..	103	3,7	73	140	216	160	1,7	15,4	2670	1,3	166	18900	24	2320	865	268

## Tuhkien karbonoituminen

Tuhkalaatu	CaO	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>
	Osuus näytteessä, %		
<b>Pölytuhka</b>			
Äänekoski/näyte1/97	40	10	50
Äänekoski/näyte2/97	40	10	50
Aanekoski/98	50		50
Voikaa/näyte1/97	79		21
Voikaa/näyte2/97	55	25	20
Voikaa/näyte3/97	40	45	15
Enotuhka/näyte1/98	70		30
Enotuhka/näyte2/98	60	40	
Kaskinen/98	65	35	
<b>Itsekovetustuhka</b>			
Äänekoski/itsek.1/97	5	35	60
Äänekoski/itsek.2/97	5	40	55
Äänekoski/itsek.1/98	5	45	50
Äänekoski/itsek.2/98	5	50	45
Äänekoski/itsek.3/98	6	34	60
Äänekoski/itsek.4/98	4	38	58
Äänekoski/itsek.5/98	5	27	68
Äänekoski/itsek.6/98	8	38	54
Äänekoski/itsek.7/98	6	40	54
Äänekoski/itsek.8/98	6	10	84
Äänekoski/itsek.9/98	5	30	65
Äänekoski/itsek.10/98	5	40	55
Äänekoski/itsek.11/98	9	36	55
Äänekoski/itsek.12/98	7	40	53
Kymi/97	20	10	70
<b>Raetuhka</b>			
Voikkaa/näyte1/97	25	15	60
Voikkaa/näyte2/97	10	0	90
Kymi/näyte1/97	25	10	65
Kymi/näyte2/97	35	0	65
Enotuhka/näyte1/98	10		90
Enotuhka/näyte2/98	8	26	66