

Arvometallien talteenotto ja hyödyntäminen sekä haitallisten komponenttien poistaminen jätteenpolton tuhista ja kuonasta (ARVOMETALLI)

Jorma Jokiniemi, Daniel Lane, Olli Sippula, Anna Lähde, Hanna Koponen

Itä-Suomen yliopisto, Ympäristö- ja biotieteiden laitos
Pienhiukkas- ja aerosoliteknikan laboratorio



1. Projektin tausta ja tavoitteet

2. Tutkimusmenetelmät

- 2.1 ICP-MS, IC ja XRD analyysit jätteenpolton tuhista
- 2.2 Termodynaamiset analyysit
- 2.3 Termisen käsittelyn kokeet ja funktionaalisten materiaalien valmistukseen tähtäävät kokeet

3. Tulokset

- 3.1 Jätteenpolton lentotuhka
- 3.2 Puun pellettipolton pohja- ja lentotuhka

4. Johtopäätökset

Kiitokset

Kirjallisuusviitteet

Tiivistelmä

Jätteenpolton tuhka ja kuona sisältävät useimmiten paljon raskasmetalleja sekä klooria ja rikkiä mikä vaikuttaa niiden loppusijoitukseen ja hyötykäyttöön merkittävästi. Tuhkan käsittelyllä voidaan sekä vähentää sen haitallisuutta ja näin ollen helpottaa tuhkan hyödyntämistä ja loppusijoitusta sekä ottaa talteen jätteenpolton tuhkan sisältämiä arvokkaita metalleja. Tässä tutkimuksessa oli tarkoituksena hyödyntää Itä-Suomen yliopiston Pienhiukkas- ja aerosolitekniikan laboratorion ja hankkeeseen osallistuvien yritysten vankkaa osaamista jätteenpolton tuhista ja niiden käsittelystä.

Vuonna 2015 Suomessa jätteenpolton kapasiteetti oli 1,3 miljoonaa tonnia vuodessa. Vuoden 2019 loppuun mennessä jätteenpolttolaitoksia on Suomessa arviolta jo 10. Näiden yhteinen polttokapasiteetti on jopa 1,8 miljoonaa tonnia. ([https://www.ymparisto.fi/fi-FI/Kulutus_ja_tuotanto/Jatteen_ja_jatehuolto/Jatesuunnittelu/Etela_ja_LansiSuomen_jatesuunnittelu/Alueellista_jatetietoa/Uudenmaan_ELYkeskus\(30771\)](https://www.ymparisto.fi/fi-FI/Kulutus_ja_tuotanto/Jatteen_ja_jatehuolto/Jatesuunnittelu/Etela_ja_LansiSuomen_jatesuunnittelu/Alueellista_jatetietoa/Uudenmaan_ELYkeskus(30771))). Poltetusta jätteestä noin 10-30% on arvioitu päätyvän tuhaksi. Nykyisellä kapasiteetilla tuottaisimme parhaimmillaan jopa 390 kilotonnia tuhkaa vuodessa ainoastaan jätteitä polttamalla. Syntyneen tuhkan käyttöä, sekä loppusijoitusta vaikeuttaa sen korkeat kloridi- ja raskasmetallipitoisuudet (mm. Pb, Cd). Varsinkin lentotuhkaa pidetään vaarallisena jätteenä, joten se joudutaan käsittelemään, sekä loppusijoittamaan vaarallisen jätteen kaatopaikalle ympäristöllisen haitan minimoimiseksi.

Malmeihin verrattuna tuhkien saatavuus on huomattavasti edullisempaa, sillä sen tuottamiseen ei tarvitse käyttää energiaa eikä työvoimaa. Tämä pitää paikkansa varsinkin lentotuhkan tapauksessa, sillä se on tämänhetkisen luokituksen mukaan vaarallista jätettä ja joudutaan yleensä loppusijoittamaan erityistä tarkkuutta noudattaen. Toisaalta metallien talteenoton haasteina ovat usein tuhkien malmeja jonkun verran alhaisemmat metallipitoisuudet, vaihteleva koostumus sekä malmeista poikkeava mineraalikoostumus, joten malmien rikastustekniikat eivät ole välttämättä yhteensopivia tuhkan metallipitoisuuksien rikastamiseksi. Tämänhetkinen kierrätyskohde tuhkillä on pääasiassa rakennus- ja maantäyttömateriaalina. Tuhka sisältää kuitenkin runsaasti klooria ja metalleja. Kloorin poisto ja metallien talteenotto ennen tuhkan päättymistä esim. rakennusmateriaaliksi olisi kuitenkin huomattavasti edullisempi vaihtoehto nykyiseen verrattuna. Tässä hakemuksessa ehdotetulla prosessilla osa arvometalleista saadaan hyötykäyttöön jatkojalostusta varten. Raaka-aineiden rajallisuudesta johtuen kiertotalouden edistäminen on hyvin ajankohtaista nyt ja tulevaisuudessa sisältäen myös kriittiset raaka-aineet (<http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical/>). Metallien ja muiden arvokkaiden ja hyödyntämiskelpoisten aineiden talteenotto tuhista ja kuonista edistää merkittävästi kiertotalouden periaatteita ja lisäksi sillä voi olla merkittäviä kotimaisia ja kansainvälisiä liiketoimintamahdollisuuksia. Tässä hankkeessa selvitettiin tuhkan ja kuonan termisen käsittelyn mahdollisuuksia metallien talteenotossa.

Termisellä käsittelyllä tarkoitetaan tässä tuhkan ja kuonan kuumentamista virtausreaktorissa tai induktiouunissa eri lämpötiloissa ja kaasuatmosfääreissä, jolloin helposti haihtuvat aineet mm. kloridit sekä useat raskasmetallit höyrystyvät. Höyrystymisen jälkeen aineet virtaavat reaktorista ulos ja ne kerätään suodattimelle. Suodattimelle kerätyt ja reaktoriin jääneet tuhkat analysoidaan, jolloin eri aineiden erotustehokkuudet prosessissa saadaan selville. Lopuksi nämä eri jakeet voidaan prosessoida korkeamman jalostusasteen tuotteiksi UEF:n kehittämällä menetelmillä. Tietääksemme tällaista termistä käsittelyä ei ole tutkittu kunnolla aikaisemmin. Termisellä käsittelyllä on kaksi tavoitetta a) vähentää haitta-aineiden määriä tuhista ja kuonista, mm. kloori ja kadmium ja b) rikastaa, ottaa talteen ja jalostaa kierrätettäviä metalleja (Zn, Pb, Cu, Co, Ni, V...). Hankkeessa on mukana jätteenkäsittelyn, jätteenpolton ja muiden kiinteiden polttoaineiden tuhkan käsittelyn sekä prosessitekniikan piirissä toimivia yrityksiä (Fortum waste solutions, HSY, Vantaan Energia, Riikinvoima, Energiategollisuus ry.). Työ koostui seuraavista osatehtävistä (1) ICP-MS, IC ja XRD analyysit jätteenpolton tuhista. (2) Termodynaamiset analyysit, (3) Termisen käsittelyn kokeet lähinnä kloridien höyrystyminen ja metallien keräys ja prosessointi ja (4) Tulosten arviointi. Projektin toteutusaika oli 01.11.2017-31.10.2019.

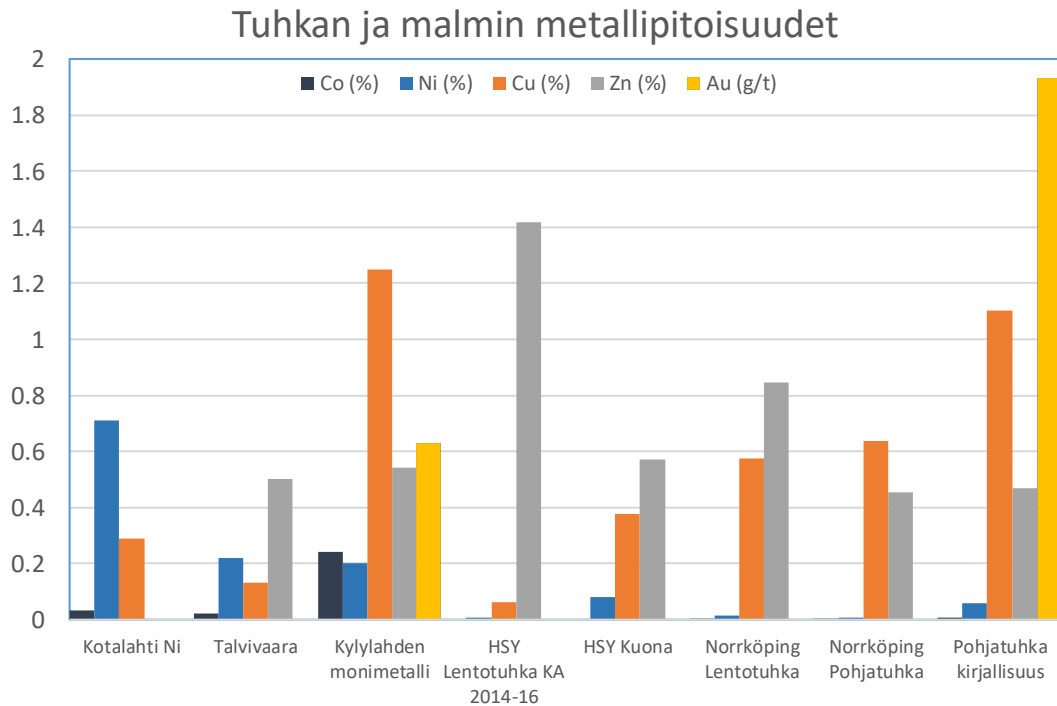
1. Projektin tausta ja tavoitteet

Jätteenpolton tuhka ja kuona sisältävät useimmiten paljon raskasmetalleja sekä klooria mikä vaikuttaa niiden loppusijoitukseen ja hyötykäyttöön merkittävästi. Tuhkan käsittelyllä voidaan sekä vähentää sen haitallisuutta ja näin ollen helpottaa tuhkan hyödyntämistä ja loppusijoitusta sekä ottaa talteen jätteenpolton tuhkan sisältämiä arvokkaita metalleja. Tässä tutkimuksessa hyödynnettiin Itä-Suomen yliopiston Pienhiukkas- ja aerosoliteknikan laboratorion vankkaa osaamista jätteenpolton tuhista (Lind ym., 2007) ja tuhkan kemiallisista reaktioista (esim. Sippula et al., 2008) sekä termisiä käsittelymenetelmiä ottamalla talteen arvokkaita metalleja ja samalla vähentää tuhkan haitallisia komponentteja.

Vuonna 2015 Suomessa jätteenpolton kapasiteetti oli 1,3 miljoonaa tonnia vuodessa. Vuoden 2019 loppuun mennessä jätteenpolttolaitoksia on Suomessa arviolta jo 10. Näiden yhteinen polttokapasiteetti on jopa 1,8 miljoonaa tonnia. ([https://www.ymparisto.fi/fi-FI/Kulutus_ja_tuotanto/Jatteenpolto/Jatteenpolto/Jatesuunnittelu/Etela_ja_LansiSuomen_jatesuunnittelu/Alueellista_jatetietoa/Uudenmaan_ELYkeskus\(30771\)](https://www.ymparisto.fi/fi-FI/Kulutus_ja_tuotanto/Jatteenpolto/Jatteenpolto/Jatesuunnittelu/Etela_ja_LansiSuomen_jatesuunnittelu/Alueellista_jatetietoa/Uudenmaan_ELYkeskus(30771))). Poltetusta jätteestä noin 10-30% on arvioitu päätyvän tuhaksi. Nykyisellä kapasiteetilla tuottaisimme parhaimmillaan jopa 390 kilotonnia tuhkaa vuodessa ainoastaan jätteitä polttamalla. Syntyneen tuhkan käyttöä, sekä loppusijoitusta vaikeuttaa sen korkeat kloridi- ja raskasmetallipitoisuudet (mm. Pb, Cd). Varsinkin lentotuhkaa pidetään vaarallisena jätteenä, joten se joudutaan käsittelemään, sekä loppusijoittamaan vaarallisen jätteen kaatopaikalle ympäristöllisen haitan minimoimiseksi.

Malmeihin verrattuna tuhkien saatavuus on huomattavasti edullisempaa, sillä sen tuottamiseen ei tarvitse käyttää energiaa eikä työvoimaa. Tämä pitää paikkansa varsinkin lentotuhkan tapauksessa, sillä se on tämänhetkisen luokituksen mukaan vaarallista jätettä ja joudutaan yleensä loppusijoittamaan erityistä tarkkuutta noudattaen. Toisaalta metallien talteenoton haasteina ovat tuhkien malmeja jonkin verran alhaisemmat metallipitoisuudet, vaihteleva koostumus sekä malmeista poikkeava mineraalikoostumus, joten malmien rikastustekniikat eivät ole välttämättä yhteensopivia tuhkan metallipitoisuuksien rikastamiseksi. Tämänhetkinen kierrätyskohde tuhkillä on pääasiassa rakennus- ja maantäyttömateriaalina. Mahdollinen käsittely metallien köyhdyttämiseksi, sekä samalla kloridipitoisuuksien pienentämiseksi ja vasta tämän jälkeinen tyypillinen rakennusmateriaalina käyttö, olisi huomattavasti parempi vaihtoehto nykyisen, tuhkan arvometalleja hukkaavan käytännön sijaan. Tässä tutkimuksessa ehdotetulla prosessilla osa arvometalleista saadaan hyötykäyttöön jatkojalostusta varten.

Raaka-aineiden rajallisuudesta johtuen kiertotalouden edistäminen on hyvin ajankohtaista nyt ja tulevaisuudessa. Metallien ja muiden arvokkaiden ja hyödyntämiskelpoisten aineiden talteenotto tuhista ja kuonista edistää merkittävästi kiertotalouden periaatteita ja lisäksi sillä voi olla merkittäviä kotimaisia ja kansainvälisiä liiketoimintamahdollisuuksia. Tässä hankkeessa selvitettiin termisen tuhkan ja kuonan käsittelyn mahdollisuuksia metallien talteenotossa. Seuraavassa kuvassa (Kuva 1) on arvioitu jätteenpolton tuhkan ja kuonan potentiaalia metallien talteenotossa verrattuna malmiesiintymiin. Tuhka voidaan jakaa useampiin eri tyyppisiin syntymekanismien ja ominaisuuksien perusteella, joista merkittävin jako syntyy pohjatuhkan sekä lentotuhkan välille (Morf ym., 2013). Pohjatuhka koostuu suurista kappaleista ja karkean kokoluokan hiukkasista, jotka ovat nimensä mukaisesti jääneet jätteenpolttouunin pohjalle (Bunge, 2016). Lentotuhka puolestaan koostuu hienojakoisemmasta palamiskaasujen mukana poistuvasta tuhasta, joka jää matkalla oleviin suodattimiin. Synty tavoista johtuen niiden koostumukset, sekä eri yhdisteiden jakaumat eroavat toisistaan huomattavasti (Jung ym., 2004).



Kuva 1. Tuhkan ja malmin metallipitoisuuksien vertailua. HSYn kuona on käsittelemätön pohjatuhka.

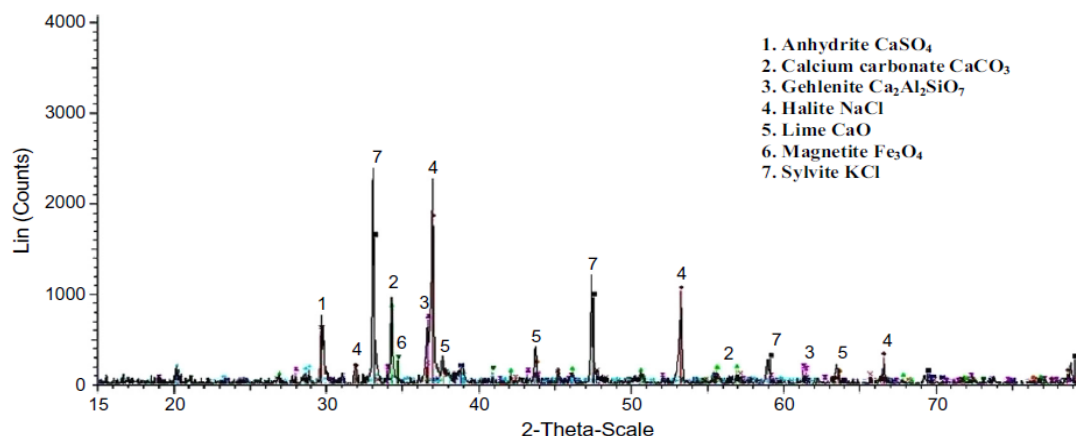
Kierrätysmetodeista yleisimmät ovat tuhkien käyttö rakennusmateriaalien raaka-aineina ja maan täyttömateriaaleina. (<http://rmrc.wisc.edu/ug-mat-coal-bottom-ashboiler-slag/>; pohjakuonaa katukiviin) Pohjatuhkaa voidaan käyttää jatkeena betonissa ja sementissä sen vaikuttamatta merkittävästi näiden rakenteellisiin ominaisuuksiin (Bunge, 2016). Myös lentotuhkaa voidaan käyttää jatkeena pohjatuhkan tapaan, sekä sen lisäksi materiaalina mm. tiilien valmistuksessa. Ongelmana kyseisissä käyttötavoissa on kuitenkin aikaisemmin mainitut raskasmetalli- ja kloridipitoisuudet, joten tuhkat vaativat usein joka tapauksessa käsittelyn kemiallisien ominaisuuksien stabiloimiseksi (Ferreira ym., 2003). Korkea kloridien pitoisuus voi myös lisätä korroosiota esimerkiksi betonissa käytetyissä teräsvahvikkeissa ja näin aiheuttaa ongelmia kierrätyksen kannalta (Wei ym., 2016).

Suuren syntyneen määrän, korkeiden metallipitoisuuksien, sekä nykyisten joka tapauksessa vaadittavien käsittelykustannusten johdosta tuhkan kierrättämistä metallien talteenottoa varten voidaan pitää taloudellisesti hyvin houkuttelevana vaihtoehtona.

Lentotuhka

Lentotuhka on koostumukseltaan erittäin hienojakoista tuhkaa, joka on palamisprosessin aikana kulkeutunut savukaasujen mukana polttolaitoksen suodattimiin (Ahmaruzzaman, 2010). Se koostuu lähinnä mineraaleista, joiden seassa on vaihtelevia pitoisuuksia kemiallisesti sitoutuneita metalleja ja raskasmetalleja (Kubonová ym., 2013). Toisin kuin pohjatuhka, syntyvastaan johtuen lentotuhka ei sisällä puhtaita metalleja. Kaikki sen sisältämät metallit ovat kemiallisesti sitoutuneita (Buha ym., 2014)

Lentotuhka sisältää sekä polton aikana höyrystyneitä ja myöhemmin savukaasussa tiivistynyttä ainetta sekä höyrystymättömiä polttoainepedistä savukaasuvirran mukana irronneita hiukkasia. Tästä johtuen hyvin hienon lentotuhkan (< 2,5 µm) kemiallinen koostumus poikkeaa merkittävästi karkeammista hiukkasista.



Kuva 2. XRD-Spektri lentotuhkasta (lähde: Kubonová ym., 2013, Fig A.1.)

Kuvassa 2 on esitetty lentotuhkan kiteisten aineiden koostumus. Pääkomponentit ovat suurimmaksi osaksi anhydriittiä (CaSO_4), kalsiittia (CaCO_3), gehleniittiä ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), haliittia (NaCl), kalsiumoksidia (CaO), magnetiittiä (Fe_3O_4) ja sylviittiä (KCl) (Kubonová ym., 2013). Tuhkassa olevien arvokkaiden metallien koostumusta ei kuitenkaan saada näkyviin XRD spektrometrillä, vaan niiden analysointiin pitää käyttää muita menetelmiä.

Tuhkien terminen käsittely

Terminen käsittely on potentiaalisesti hyvin tehokas ja kannattava prosessi lentotuhkan kloridipitoisuuksien vähentämiseksi, sekä helposti höyrystyvien raskasmetallikloridien talteenottoa varten. Pohjatuhkan käsittely termisesti verrattuna lentotuhkaan ei ole yhtä tehokas johtuen sen sisältämisestä ja kuumennuksen aikana syntyvistä huonosti höyrystyvistä yhdisteistä (mm. Friedelin suola). Siitä saadaan kuitenkin poistettua noin (50%) klooria pelkästään kuumentamalla (Yang ym. 2014). Termisestä käsittelystä löytyy jonkin verran tietoa kirjallisuudesta (Yamaguchi ym., 2006., Vogel ym., 2013, Jakob ym., 1996, Nowak ym., 2010., Yu ym., 2016), mutta niissä ei ole tutkittu esim. kaasuatmosfäärin, kaasun virtausnopeuden ja kuumennusnopeuden vaikutuksia. Näillä parametreilla näyttäisi olevan suuri merkitys vapautumiseen Itä-Suomen yliopistossa tehtyjen esikokeiden perusteella.

Tutkimuksen tavoitteet

Tässä työssä selvitettiin termisen käsittelyn mahdollisuuksia vähentää jätteenpolton ja muiden kiinteiden polttoaineiden tuhkien vaarallisuutta poistamalla niistä klooria ja haitallisia raskasmetalleja. Lisäksi tutkittiin mahdollisuuksia jalostaa mm. kloridipitoisista metalleista korkean jalostusarvon tuotteita suoraan UEF kaasufaasin prosesseilla (Forsman et al., 2008; Ruusunen et al., 2015, Karhunen et al., 2016). Näitä korkean jalostusarvon tuotteita ovat mm. akkumateriaalit, vedenpuhdistuskemikaalit, katalyytit, kosmetiikka.

Tässä projektissa tehty työ koostui seuraavista osatehtävistä (1) ICP-MS, IC ja XRD analyysit jätteenpolton tuhista. (2) Termodynaamiset analyysit, (3) Termisen käsittelyn kokeet lähinnä kloridien höyrystyminen ja metallien keräys ja prosessointi ja (4) Tulosten arviointi. Projektin toteutusaika oli 01.11.2017-31.10.2019.

2. Tutkimusmenetelmät

2.1 ICP-MS, IC, termogravimetriset ja XRD analyysit jätteenpolton tuhista

Analysoitiin tuhkien ja kuonien alkuainekoostumus (ICP-MS, IC) ja yhdistekoostumus röntgendiffraktiometrillä (HSY:n toimittama Vantaan Energian jätevoimalaitoksen lentotuhka ja Riikinvoiman lentotuhka). Esim. termisille käsittelyprosesseille on edullista, että metallit ovat klorideina, jolloin ne haihtuvat jo alhaisissa lämpötiloissa. Tällöin kloori ja useat metallit voidaan poistaa tuhista ja kuonista melko alhaisissa lämpötiloissa n. 700 – 900 C. Jätteenpolton lentotuhka luokitellaan vaaralliseksi jätteeksi pääosin sen sisältämien liukenevien aineiden johdosta. Lähinnä liukenevan kloorin pitoisuus ylittää vaarallisen jätteelle asetetut raja-arvot.

Alla on kaatopaikkasijoituksen kelpoisuuskriteerit

(<http://vanha.jly.fi/energia41.php?treeviewid=tree3&nodeid=41>).

Kaatopaikkasijoituksen liukoisuuskelpoisuuskriteerit (mg/kg L/S-suhteessa 10)

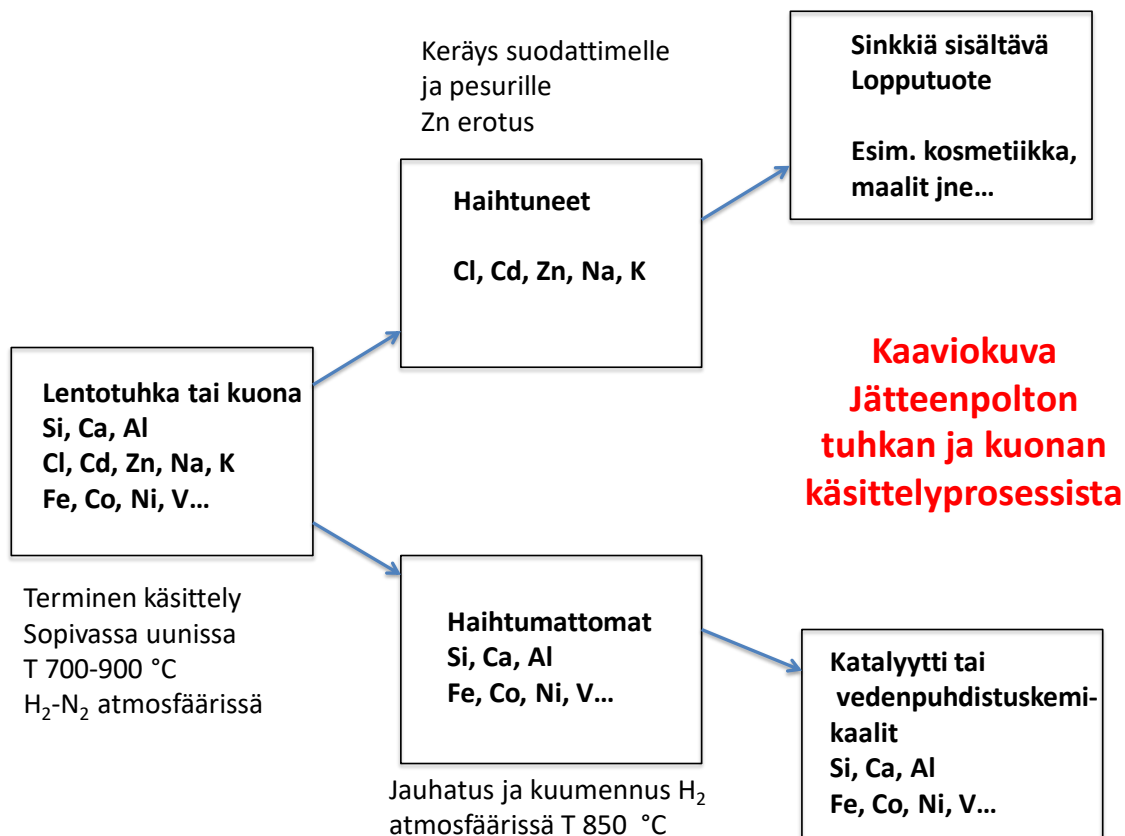
	Pysyvän jätteen kp	Tav. jätteen kp, jossa myös vaar.jäte	Vaarallisen jätteen kp
Arseeni, As	0,5	2	25
Barium, Ba	20	100	300
Kadmium, Cd	0,04	1	5
Kromi, Cr (kok.)	0,5	10	70
Kupari, Cu	2	50	100
Elohopea, Hg	0,01	0,2	2
Molybdeeni, Mo	0,5	10	30
Nikkeli, Ni	0,4	10	40
Lyijy, Pb	0,5	10	50
Antimoni, Sb	0,06	0,7	5
Seleen, Se	0,1	0,5	7
Sinkki, Zn	4	50	200
Kloridi, Cl-	800	15000	25000
Fluoridi, F-	10	150	500
Sulfaatti, SO42-	1000	20000	50000
Fenoli-indeksi	1		
Liennut orgaaninen hiili, DOC	500	800	1000
Liuenneiden aineiden kokonaispitoisuus, TDS	4000	60000	100000

Muut kelpoisuuskriteerit

	Yksikkö	Pysyvän jätteen kp	Tav. jätteen kp, jossa myös vaar.jäte	Vaarallisen jätteen kp
BTEX-yhdisteet	mg/kg	6		
PCB-yhdisteet	mg/kg	1		
Mineraaliöljy	mg/kg	500		
PAH-yhdisteet	mg/kg	40		
vesiuutteen pH			>6	
Hehkutushäviö 550°C	%			10
TOC	%	3	5	6
Neutralointikapasiteetti			Mitattava ja arvioitava	Mitattava ja arvioitava

2.2 Termodynaamiset analyysit

Metallien koostumus ja olomuoto eri lämpötiloissa arvioitiin käyttäen parhaita tietokantoja ja ohjelmistoja termodynaamiseen mallinnukseen (FACTSAGE, Thermfact Inc. ja HSC, Outotec). Näiden, sekä termogravimetristen, ICP-MS, IC ja röntgendiffraktiometrillä saatujen analyysitulosten perusteella voitiin arvioida termisen talteenottomenetelmän toteutus ja suunnitella tehtävät laboratoriokokeet.



Kuva 3. Kaaviokuva jätteenpolton tuhkan käsittelyprosesseista, joita tutkittiin tässä hankkeessa.

2.3 Termisen käsittelyn kokeet ja funktionaalisten materiaalien valmistukseen tähtäävät kokeet

Kokeet tehtiin termisillä käsittelymenetelmillä (Kuva 3). Reaktoriin laitettiin tunnettu määrä tuhkaa, jota kuumennettiin eri lämpötiloihin (300-1000 °C). Höyrystyneet aineet jäähdytettiin ja kerättiin suodattimelle. Lopuksi analysoitiin sekä höyrystyneen fraktiot että jäännöstuhkan koostumukset kemiallisesti. Kuumennuskokeita tehtiin erilaisilla uuneilla kuten (a) induktiuuni, jolla voidaan nostaa tuhkan lämpötila nopeasti korkeaksi (lisäksi induktiuunissa näytteen yli virtaava kaasu ei lämpene) ja (b) läpivirtausreaktori, jossa virtaava kaasu lämpenee ja on vuorovaikutuksessa tuhkanäytteen kanssa. Kokeita tehtiin myös eri kaasukehissä kuten ilma, typpi ja vety-typpi seos sekä eri lämmitysnopeuksilla ja viipymäajoilla. Vedyn avulla metallit saadaan pelkistymään. Metallien pelkistämällä voitiin valmistaa mm. katalyytti- ja vedenpuhdistussovelluksiin sopivia materiaaleja (Forsman et al., 2008, Ruusunen et al. 2015)

3. Tulokset

3.1 Jätteenpolton lentotuhka

Tässä työssä tutkittiin kahden eri tyyppisen laitoksen, arinapolttolaitoksen (GF) ja kiertopetilaitoksen (CFB), lentotuhkaa. Käsitlemättömien lentotuhkien koostumukset on esitetty taulukossa 1. Kuumennettaessa tuhkaa 1000 °C ilmassa kaikki kloori ja hiili saatiin poistettua. Rikistä poistui n. 20-30%, kaliumista 60-80% ja natriumista 40-50%. Lyijystä poistui n. 80-90%, kadmiumista 70-90%, kuparista 30-50% ja sinkistä n. 10-20%. Muita aineita ei juurikaan poistunut hapettavissa olosuhteissa. Kun siirryttiin pelkistäviin olosuhteisiin, edelleen kaikki kloori poistui 1000 °C asteessa, mutta hiilestä vain noin 90% poistui. Rikistä poistui n. 40%, kaliumista 70-80% ja natriumista 60-65%. Lyijystä poistui n. 80%, kadmiumista 80-95%, kuparista 10-20% ja sinkistä n. 80-90%. Tarkemmat tulokset on esitetty raportin lopussa mainituissa julkaisuissa.

Taulukko 1. Jätteenpolton lentotuhkan koostumus arina- ja kiertoileijukattiloille.

Polttolaitos reaktoritekniikka Tuhkan keräystapa laitoksen sijainti	MSW arinapoltto tuhkasiilot ja ESP Vantaa, Finland	MSW CFB ESP Varkaus, Finland
C (% w/w)	1.3	0.36
S (% w/w)	4.2	2.1
Cl (% w/w)	6.5	3.8
Na (% w/w)	3.7	2.3
K (% w/w)	3.1	1.5
P (% w/w)	0.90	0.64
Ca (% w/w)	17	11
Mg (% w/w)	1.4	1.1
Si ^d (% w/w)	8.1	17
Al (% w/w)	4.0	6.2
Fe (% w/w)	1.3	1.9
Ti (% w/w)	1.5	0.98
Zn (% w/w)	1.6	0.53
Sb (mg / kg)	749	299
As (mg / kg)	71	35
Cd (mg / kg)	129	20
Cr ^d (mg / kg)	520	477
Cu (mg / kg)	707	4145
Pb (mg / kg)	1346	1403
Mn (mg / kg)	829	1080
Ni (mg / kg)	100	182
Sn (mg / kg)	653	164
Bi (mg / kg)	26	22
Co (mg / kg)	39	43
Mo (mg / kg)	19	26
V (mg / kg)	30	47
Ag ^d (mg / kg)	9	9
Au ^d (mg / kg)	< 1	< 1
Tl (mg / kg)	< 1	< 1

3.2 Puun pellettipolton pohja- ja lentotuhka

Seuraavaksi tehtiin kokeita puun pellettipolton tuhkalta. Tuhkaa kuumennettiin 1000 °C asteessa eri kaasukehissä (ilma, N₂, ja 10% H₂/90% N₂). Kokeiden tarkoituksena oli selvittää voidaanko kuudenarvoinen toksinen ja liukeneva kromi muuntaa kolmenarvoiseksi liukenemattomaksi kromiksi. Lisäksi selvitettiin voidaanko kadmium poistaa tuhkasta termisellä käsittelyllä. Taulukossa 2 on esitetty pohja- ja lentotuhkanäytteiden alkuperäinen koostumus.

Taulukko 2. Puun pellettipolton pohja- ja lentotuhkan koostumus.

	Pohjatuhka	Lentotuhka
C (% w/w)	22.4	17.4
H (% w/w)	0.76	0.64
N (% w/w)	< 0.1	0.48
S (% w/w)	< 0.1	< 0.1
Cl (mg kg ⁻¹)	88.4	5404
K (% w/w)	4.89	10.1
Na (% w/w)	0.51	0.90
Ca (% w/w)	17.8	18.6
Mg (% w/w)	3.08	3.44
Si (% w/w)	3.59	2.24
P (% w/w)	1.32	1.49
Mn (% w/w)	1.71	1.30
Al (% w/w)	0.84	0.51
Fe (% w/w)	0.88	0.70
Ba (% w/w)	0.28	0.22
Sr (% w/w)	0.13	0.10
total Cr (mg kg ⁻¹)	539	54
hexavalent chromium (mg kg ⁻¹)	123	12
Ti (mg kg ⁻¹)	303	216
Zn (mg kg ⁻¹)	196	2135
Cu (mg kg ⁻¹)	170	219
Ni (mg kg ⁻¹)	94	22
Co (mg kg ⁻¹)	11	8.7
V (mg kg ⁻¹)	10	6.3
Bi (mg kg ⁻¹)	4.5	26
Pb (mg kg ⁻¹)	6.2	29
Cd (mg kg ⁻¹)	2.5	14
Mo (mg kg ⁻¹)	2.1	5
Sn (mg kg ⁻¹)	1.1	1.6
Sb (mg kg ⁻¹)	< 1	0.9
As (mg kg ⁻¹)	< 1	2.0
Tl (mg kg ⁻¹)	< 1	2.1

Tärkeimmät huomiot tuloksista ovat:

Pohjatuhka

- Molemmat kokonaiskromi ja kuudenarvoinen kromi esiintyvät sekä karkeassa että hienossa jakeessa. Tästä johtuen kokoluokittamalla ei voida erotella kromia.
- Käsittelyt puhtaassa työssä ja vety/tiippi seoksessa antoivat hyvin samanlaiset tulokset. Pohjatuhkassa on paljon hiiltä (22%). Vastaavasti melko suuri määrä CO:ta vapautui 500 ja 1000 °C käsittelyssä.
- Kromi ei vapaudu kaasufaasiin lämpökäsittelyssä hapettavissa eikä pelkistävässä olosuhteissa.

- Kromin hapetusaste muuttuu lämpökäsittelyssä. Tämä riippuu merkittävästi kaasuatmosfääristä. Hapettavat olosuhteet muuntavat suuren osan kromista kuudenarvoiseksi Cr (VI). Pelkistävässä olosuhteissa kuudenarvoinen kromi häviää luultavasti kolmenarvoiseksi Cr (III).
- Lämpökäsittely etenkin typessä ja vety/typessä johti kromin liukoisuuden merkittävään vähenemiseen 88 mg/kg:sta (alkuperäinen käsittelemätön tuhka) 0,1 mg/kg:aan (pelkistävässä olosuhteissa käsitelty tuhka).
- Pohjatuhkan kromi liukenee suurelta osin sekä alhaisen että korkean pH:n liuoksissa.
- Pelkistävässä olosuhteissa käsitellyn tuhkan kromi liukenee vain hyvin alhaisen pH:n tapauksessa (pH alle 4).
- kadmium haihtuu tuhkasta pelkistävässä olosuhteissa

Lentotuhka

Pelkistävässä olosuhteissa havaittiin seuraavaa:

- Kromin hapetusaste muuttuu lämpökäsittelyssä. Tämä riippuu merkittävästi kaasuatmosfääristä. Hapettavat olosuhteet muuntavat suuren osan kromista kuudenarvoiseksi Cr (VI). Pelkistävässä olosuhteissa kuudenarvoinen kromi häviää luultavasti kolmenarvoiseksi Cr (III). Sama ilmiö kuin pohjatuhkassa.
- Kromin liukeneminen alenee merkittävästi kun tuhkaa käsitellään pelkistävässä olosuhteissa.
- Cd ja Cl haihtuvat tuhkasta pelkistävässä olosuhteissa

4. Johtopäätökset

Tässä hankkeessa tutkittiin jätteenpolton lentotuhkan ja puun pellettipolton pohja- ja lentotuhkan käsittelyä. Termokemiallisen käsittelyn avulla sekä arinapoltossa, että kiertoleijupoltossa lentohka on mahdollista neutralisoida sitten, että se ei ylitä vaarallisen jätteen eikä tavanomaisen jätteen kaatopaikkakelpoisuusrajoja. Tuhkasta voidaan myös saada talteen arvokkaita metalleja kuten sinkki ja lopputuhkaa voidaan hyödyntää esimerkiksi maanrakennusaineena, sementin lisäaineena tai katalyytteinä.

Puupellettejä käyttävien kattiloiden pohja- ja lentotuhkaa tutkittiin myös termokemiallisen käsittelyn avulla. Näissä tuhkissa ongelmana on usein liian korkeat kromi ja kadmiumpitoisuudet liittyen tuhkien käyttöön maanrakennusaineena ja lannoitteina. Tulosten perusteella termokemiallisen käsittelyn avulla kromi voidaan stabilisoida myrkyttömäksi kolmenarvoiseksi kromiksi. Kolmenarvoinen kromi on myös liukenematonta ja täyttää näin ollen maanrakennuksen ja kaatopaikkakelpoisuuksien raja-arvot, jotka perustuvat haitta-aineiden liukoisuuksiin. Lannoitekäytön raja-arvot perustuvat kokonaispitoisuuksiin ja käsittelyllä ei ollut vaikutusta kromin kokonaispitoisuuteen. Myös kadmium voi usein ylittää sallitut pitoisuudet ja termokemiallisen käsittelyn avulla kadmium voitiin poistaa tuhista lähes kokonaan.

Kiitokset

Projektin rahoituksesta vastasivat Itä-Suomen yliopisto, HSY (Helsinki Region Environmental Services Authority), Ympäristöpooli c/o Adato Energia Oy, Vantaan Energia Oy, Riikinvoima Oy ja Fortum Waste Solutions Oy.

Lisäksi osa tässä tehdyn työn rahoituksesta tuli seuraavista projekteista: Suomen Akatemia (projekti #311970, Indo-Norden) ja Maali EAKR projekti, jossa ICP-MS ja IC analyysilaitteet hankittiin ja otettiin käyttöön.

Projektin toteutusaika oli 01.11.2017-31.10.2019.

Seuraavat kaksi julkaisua on lähetetty tieteellisiin lehtiin arvioitaviksi:

Thermal Separation of Metal Values from Waste-to-Energy Plant Fly Ash, Daniel J. Lane, Aki Hartikainen, Olli Sippula, Anna Lähde, Arunas Mesceriakovas, Sirpa Peräniemi, Jorma Jokiniemi. 2019. J. of cleaner production.

Volatilisation of Major, Minor, and Trace Elements during Thermal Processing of Waste-to-Energy Plant Fly Ashes in Oxidising and Reducing Gas Atmospheres, Daniel J. Lane, Olli Sippula, Hanna Koponen, Mikko Heimonen, Sirpa Peräniemi, Anna Lähde, Niko M. Kinnunen, Taina Nivajärvi, Jorma Jokiniemi. 2019. Waste management.

Lisäksi tullaan lähettämään yksi julkaisu kromin ja kadmiumin käyttäytymisestä termisissä kuumennuskokeissa tieteelliseen vertaisarvioituun lehteen.

Kirjallisuusviitteet:

Terttaliisa Lind, Jouni Hokkinen, Jorma K. Jokiniemi (2007) Fine particle and trace element emissions from waste combustion – comparison of fluidized bed and grate firing. Fuel Processing Technology, 88(737-746). Sippula, O., Lind, T., Jokiniemi, J. (2008) Effects of chlorine and sulphur on particle formation in wood combustion performed in a laboratory scale reactor. Fuel 87, 2425-2436.

Morf, L.S., Gloor, R., Haag, O., Haupt, M., Skutan, S., Di Lorenzo, F., Böni, D. (2013) Precious metals and rare earth elements in municipal solid waste – Sources and fate in a Swiss incineration plant. Waste Management, 33, 634-644.

Bunge, R. (2016) Recovery of metals from waste incinerator bottom ash.

Jung, C.H., Matsuto, T., Tanaka, N., Okada, T. (2004) Metal distribution in incineration residues of municipal solid waste (MSW) in Japan. Waste Management, 24, 381-391.

Ferreira, C., Ribeiro, A., Ottosen, L. (2003) Possible applications for municipal solid waste fly ash. Journal of Hazardous Materials, B96, 201-216.

Wei, Y.L., Cheng C.L. (2016) Determination of total Cl in incinerator fly ashes utilized as cement raw materials. Construction and Building Materials, 124, 544-549.

Ahmaruzzaman, M. (2010) A review on the utilization of fly ash. Progress in Energy and Combustion Science, 36, 327-363.

Buha, J., Mueller, N., Nowack, B., Ulrich, A., Losert, S., Wang, J. (2014) Physical and Chemical Characterization of Fly Ashes from Swiss Waste Incineration Plants and Determination of the Ash Fraction in the Nanometer Range. Environmental Science & Technology, 48, 4765-4773.

Funari, V., Bokhari, S.N.H., Vigliotti, L., Meisel, T., Braga, R. (2016) The rare earth elements in municipal solid waste incinerators ash and promising tools for their prospecting. Journal of Hazardous Materials, 301, 471-479.

Kubon'ová, L., Langová, Š., Nowak, B., Winter, F. (2013) Thermal and hydrometallurgical recovery methods of heavy metals from municipal solid waste fly ash. Waste Management, 33, 2322-2327.

Yamaguchi, K., Kinoshita, T., Akita, S. (2006) Thermal Treatment of Waste Tire Fly Ash with Polyvinyl Chloride: Selective Leaching of Zinc with Water. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45, 1211-1216.

Vogel, C. Exner, R.M., Adam, C. (2013) Heavy Metal Removal from Sewage Sludge Ash by Thermochemical Treatment with Polyvinylchloride. Environmental Science & Technology, 47, 563-567.

Jakob, A., Stucki, S., Struis, R.P.W.J. (1996) Complete Heavy Metal Removal from Fly Ash by Heat Treatment: Influence of Chlorides on Evaporation Rates. Environmental Science & Technology, 30, 3275-3283.

Nowak, B., Pessl, A., Aschenbrenner, P., Szentannai, P., Mattenberger, H., Rechberger, H., Hermann, L., Winter, F. (2010) Heavy metal removal from municipal solid waste fly ash by chlorination and thermal treatment. Journal of Hazardous Materials, 179, 323-331.

Yu, J., Sun, L., Ma, C., Qiao, Y., Xiang, J., Hu, S., Yao H. (2016) Mechanism on heavy metals vaporization from municipal solid waste fly ash by $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Waste Management, 49, 124-130.

Forsman, J., Tapper, U., Auvinen A. and Jokiniemi J. (2008) Production of cobalt and nickel particles by hydrogen reduction, *Journal of Nanoparticle Research* 10(5):745-759.

Jarno Ruusunen, Jouni Pyykönen, Mika Ihalainen, Petri Tiitta, Tiina Torvela, Tommi Karhunen, Olli Sippula, Qi Hang Qin, Sebastiaan van Dijken, Jorma Joutsensaari, Anna Lähde and Jorma Jokiniemi. A novel porous tube reactor for nanoparticle synthesis with simultaneous gas-phase reaction and dilution (2015). *Aerosol Sci Tech* Vol. 49 (11), pp. 1170-1180.

Gröhn, A., Buesser, B., Jokiniemi, J., Pratsinis, S.E. (2011) Design of Turbulent Flame Aerosol Reactors by Mixing-limited Fluid Ind. Eng. Chem. Res. 50,(6)3159-3168.

Karhunen, T., Välikangas, J., Torvela, T., Lähde, A., Lassi, U., Jokiniemi, J. Effect of doping and crystallite size on the electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (2016) *Journal of Alloys and Compounds*, 659, pp. 132-137.