

## ASIAKASRAPORTTI

VTT-CR-00704-22



# Tuhkan laatu kiinteiden biopolttoaineiden poltossa

Kirjoittajat:

Kirsi Korpjärvi  
Timo Leino  
Margareta Wahlström



<b>Raportin nimi</b> Tuhkan laatu kiinteiden biopolttoaineiden poltossa	
<b>Asiakkaan nimi, yhteyshenkilö ja yhteystiedot</b> Ympäristöpooli, Marja Rankila Energiateollisuus ry., Eteläranta 10, 00130 Helsinki	<b>Asiakkaan viite</b>
<b>Projektin nimi</b> Tuhkan laatu kiinteiden biopolttoaineiden poltossa	<b>Projektin numero/lyhytnimi</b> 131229/LAATUTUHKA
<b>Tiivistelmä</b> <p>Kivihiihen ja turpeen käytön voimakas väheneminen viime aikoina on lisännyt kiinteiden biopolttoaineiden eli lähinnä erilaisten puupolttoaineiden käyttöä sähköön ja lämmön tuotannossa. Biopolttoaineiden osuuden kasvun on havaittu vaikuttavan muodostuvien tuhkien laatuun ja edelleen hyötykäyttökelpoisuuteen. Tämän tutkimuksen tavoitteena oli tuottaa tietoa kiinteiden biopolttoaineiden käytön vaikutuksesta muodostuvien tuhkien laatuun sekä mahdollisuuksista laadunhallintaan.</p> <p>Tutkimus suoritettiin analysoimalla noin 20:ltä puuta ja/tai turvetta polttavalta laitokselta saatuja tuhka-analyysejä. Tutkijoiden käyttöön saatiin yli 200 tuhkanäytteen analyysejä, jotka edustivat eri kattilatyyppejä ja joiden kokoluokka vaihteli 2,5–400 MWpa. Analysoidut tuhkat olivat kokoomanäytteitä, jotka oli otettu osana laitosten normaalia toimintaa ja analysoitu laitosten omien käytäntöjen mukaisesti. Analyysitietojen lisäksi laitokset toimittivat tietoa tuhkanäytteenottojaksoista vastaavista polttoaineista, sekä tarvittavat kattila- ja prosessiparametritiedot mahdollisuuksien mukaan.</p> <p>Soveltuvuusarvioinnin pohjalta todettiin, että sulfaattien liukoisuus on merkittävin biomassatuhkien ilmoitusmenetelmällä tapahtuvaa maarakennuskäyttöä rajoittava tekijä. Sulfaatteja liukenee eniten leijukerrospolton lentotuhkista. Sulfaattien lisäksi tuhkista liukenee etenkin molybdeeniä, kromia, klorideja ja seleeniä. Käyttöä lannoitevalmisteena rajoittaa yleisimmin raja-arvoa suurempi kadmiumin tai arseenin pitoisuus.</p> <p>Tutkimuksessa havaittiin, että sulfaattien liukoisuus tuhkista kasvaa puun polttoaineosuuden kasvaessa. Puupolttoaineiden kaliumpitoisuus on korkeampi kuin turpeella ja lisäksi tuhkapitoisuus on alhaisempi, joten puun mukana polttoon päätyy siis huomattavasti enemmän kaliumia suhteessa sisään menevään tuhkamäärään kuin turpeella ja tuhkaan muodostuu liukoista kaliumsulfaattia. Polttoon ohjautuvan kaliumin määrään ei juurikaan voida vaikuttaa, koska se tarkoittaisi puupolttoaineiden käytön rajoittamista ja esimerkiksi turpeen käytön lisäämistä.</p> <p>Ratkaisuna sulfaattien liukoisuushaasteisiin pohdittiin polton lisäaineiden käyttöä. Kattilakorroosion ja likaantumisen estoon käytetty rikki tai sulfaattiliukset näyttävät odotetusti vain lisäävän sulfaattien liukoisuutta. Kaoliinissa tai kaoliinipitoisissa sivuvirroissa voisi olla potentiaalia, mutta kirjallisuuden perusteella vaikutukset ovat jääneet melko pieniksi.</p> <p>Tuhkanäytteiden ottoon, näytteiden käsittelyyn ja analysointiin suositellaan kiinnitettävän enemmän huomioita jatkossa, jotta voidaan minimoida mahdolliset näistä tekijöistä johtuvat haasteet tuhkien hyötykäytölle. Kiertotalouteen siirtyminen edellyttää jatkossa entistä tarkempaa polttoaineiden ja tuhkien ominaisuuksien tuntemusta ja hallintaa.</p>	
Jyväskylä 31.8.2022 <b>Laatija</b> Kirsi Korpijärvi, Erikoistutkija	<b>Tarkastaja</b> Markus Hurskainen, Tutkija
<b>Confidentiality</b>	Asiakas päättää raportin julkaisemisesta.
<b>VTT:n yhteystiedot</b> VTT, PL 1603, 40101 Jyväskylä	
<b>Jakelu (asiakkaat ja VTT)</b> Ympäristöpooli, Energiateollisuus ry. ja VTT.	
<i>VTT:n nimen käyttäminen mainonnassa tai tämän raportin osittainen julkaiseminen on sallittu vain Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy:ltä saadun kirjallisen luvan perusteella.</i>	



## Hyväksyminen

### TEKNOLOGIAN TUTKIMUSKESKUS VTT OY

Päivämäärä:

2.9.2022

Allekirjoitus:

DocuSigned by:  
*Janne Kärki*  
24500E2D08A646F...

Nimi:

Janne Kärki

Asema:

Tutkimustiimin vetäjä



## Sisällysluettelo

---

1. Johdanto .....	4
2. Toimeksiannon tavoitteet ja toteutus.....	5
3. Tietojen keräys .....	6
3.1 Polttolaitokset .....	6
3.2 Saatu analyysidata .....	6
4. Kriteerit tuhkien hyötykäytölle .....	8
5. Tulokset.....	12
5.1 Haasteiden tunnistaminen .....	12
5.2 Vaikuttavat tekijät .....	20
5.2.1 Puupolttoaineiden osuuden vaikutus .....	20
5.2.2 Eri puupolttoainelajit.....	25
5.2.3 Rikinsyöttö .....	26
5.2.4 pH:n vaikutus liukoisuuteen.....	26
5.2.5 Kattilatekniikan vaikutus .....	28
5.3 Tuhkanäytteiden otto ja analysointi.....	30
6. Pohdinta ja ratkaisuehdotukset.....	31
7. Yhteenveto .....	34
8. Lähdeviitteet.....	35
9. Liitteet.....	35



## 1. Johdanto

---

Suomessa on arvioitu muodostuvan noin 500 000 tonnia tuhkaa vuodessa biomassan eli lähinnä puun ja turpeen poltosta. Tuhkia muodostuu suuria ja pieniä määriä eri kokoluokan laitoksilla ympäri Suomen. Myös käytettävällä polttotekniikalla on suuri vaikutus muodostuvien tuhkien laatuun. Biomassan polton tuhkia on hyödynnetty lähinnä maarakentamisessa sekä lannoitevalmisteenä metsä- ja maataloudessa. Lannoitevalmisteiden valmistustilastojen mukaan Suomessa valmistettiin vuonna 2020 159 000 tonnia tuhkalannoitteita eli noin kolmasosa muodostuvista tuhkista päätyy lannoitevalmisteiksi (Ruokavirasto 2021). Suurin osa biomassatuhkista päätyy maarakentamiseen ympäristöluvalla tai MARA-asetuksen mukaisesti, mutta jonkin verran tuhkia joudutaan ohjaamaan loppusijoitukseen huonolaatuisina tai hyötykäyttömahdollisuuksien puuttuessa.

Kivihiilen käyttö energiantuotannossa on vähentynyt voimakkaasti ja käyttökielto astuu voimaan toukokuussa 2029. Samaan aikaan on sitouduttu myös turpeen polttoainekäytön vähentämiseen ilmastosyistä. Kiinteiden biopolttoaineiden käyttö polttolaitoksissa puolestaan lisääntyy, ja jatkossa niiden osuus polttoainevirrasta voi olla 100 %. Biopolttoaineiden osuuden kasvun on havaittu vaikuttavan muodostuvien tuhkien laatuun, muun muassa joidenkin haitta-aineiden pitoisuuksiin ja liukoisuuksiin. Muutokset tuhkan laadussa saattavat olla merkittäviä hyötykäytön näkökulmasta. Erilaisten polttoainelajien, kattilatekniikan, prosessiparametrien sekä biopoltto-aineosuuden kasvaessa mahdollisesti korroosion ja likaantumisen hallintaan tarvittavien lisäaineiden yhteisvaikutusta tuhkien laatuun ei kuitenkaan tunneta vielä riittävästi, jotta laatua voitaisiin hallita. Biomassan polton tuhkien käytölle maarakentamisessa ja lannoitevalmisteenä on lainsäädännölliset vaatimukset, joiden täyttäminen voi olla haasteellista polttoainemuutosten jälkeen.

Jätteet luokitellaan joko tavanomaisiksi tai vaarallisiksi jätteiksi. Jäteluokituksella on merkittävä vaikutus koko jätteen käsittely- ja hallintaketjuun. Vaarallisia jätteitä ovat jätelain mukaan sellaiset jätteet, jotka kemiallisen tai muun ominaisuutensa vuoksi voivat aiheuttaa vaaraa tai haittaa terveydelle tai ympäristölle. Vaaralliseksi luokiteltavat jätelajit on nimetty valtioneuvoston asetuksessa jätteistä (179/2012, muutettu 86/2015) liitteessä 4. Mikäli jätteellä on jäteluettelossa rinnakkaisnimikkeet eli jäte voi olla joko vaarallinen tai tavanomainen, niin jätteiden luokituksessa on selvitettävä luokitukseen liittyvät 15 vaaraominaisuutta (komission asetuksen (EU) N:o 1357/2014 ja neuvoston asetuksen (EU) 2017/997 mukaisesti).

Jäteluettelon mukaan biopolttoaineen lentotuhkan luokitukselle sopiva jättekoodi on 10 01 03 (turpeen ja käsittelemättömän puun poltossa syntyvä lentotuhka). Biopolttoaineen pohjatuhkalle soveltuu jättekoodi 10 01 01 (pohjatuhka, kuona ja kattilatuhka). Toisin sanoen biopolttoaineiden tuhkillla ei ole rinnakkaisnimekettä ja biopolttoaineen tuhka luokitellaan näin ollen tavanomaiseksi jätteeksi.



## 2. Toimeksiannon tavoitteet ja toteutus

---

LAATUTUHKA-projektin tavoitteena oli tuottaa ja jakaa tietoa toiminnanharjoittajille kiinteiden biopolttoaineiden käytön vaikutuksesta muodostuvien tuhkien laatuun sekä mahdollisuuksista laadunhallintaan. Tuhkien laadulla tarkoitetaan tässä tutkimuksessa alkuaineiden kokonaispitoisuuksia ja liukoisuuksia, joilla on suuri merkitys hyötykäyttömahdollisuuksiin ja kaatopaikkakelpoisuuteen. Teknistä soveltuvuutta esimerkiksi maarakennuskäyttöön ei selvitetty.

Työn tuloksena tavoiteltiin tietoa, kuinka suuri merkitys tuhkan laatuun ja edelleen hyötykäyttökelpoisuuteen on eri biopolttoainelajeilla, niiden osuuksilla, erilaisilla polttotekniikoilla, kuormatavalla tai muilla prosessiparametreilla. Lisäksi oli tavoitteena esittää tarkastelun pohjalta mahdollisia ratkaisuja tuhkien laadun hallitsemiseksi ja hyötykäyttökelpoisuuden takaamiseksi. Esimerkiksi kattilan ajotapaan, polttoainejakeiden käyttöön ja mahdollisten polton lisäaineiden käyttöön liittyen. Lisäksi tavoiteltiin kelpoisuusarvioinnin näkökulmasta kriittisten aineiden tunnistusta ja arvioitiin mahdollisia tarpeita nykyisten hyötykäyttökriteerien uudelleenarviointiin tai kaatopaikkakriteerien osalta korottamismenettelyn soveltamiseen.

Tämä tutkimus rajattiin kiinteitä biopolttoaineita käyttäviin kattiloihin. Rinnakkaispolttoluvalla kierätyspolttoaineita polttavat laitokset eivät sisältyneet tarkasteluun.

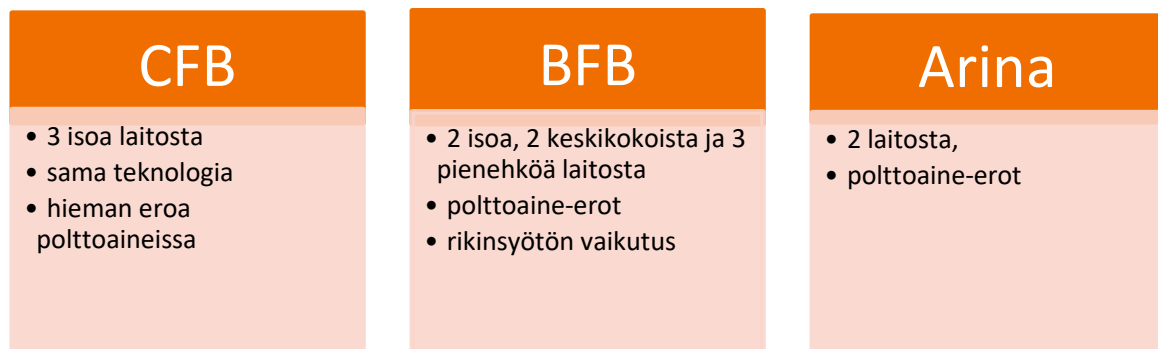
Tutkimus suoritettiin toimeksiantoprojektina Energiateollisuus ry:n Ympäristöpoolin tilauksesta 08/2021–08/2022 välisenä aikana. VTT:ltä tutkimuksen suoritukseen osallistuivat erikoistutkijat Kirsi Korpijärvi, Timo Leino ja Margareta Wahlström.

### 3. Tietojen keräys

Tuhkatutkimuksia esimerkiksi hyötykäyttövaihtoehtojen selvittämiseksi on suoritettu vuosien varrella lukuisia muun muassa opinnäytteinä. Kussakin työssä on ollut aina oma tarkoituksensa ja lähtökohtansa, eikä kaikkia keskeisiä asioita tai analyysejä ole kovinkaan usein julkisesti esitetty, joten tämän tarkastelun suorittaminen ja etenkin johtopäätösten laadinta pelkän kirjallisuustutkimuksen perusteella nähtiin mahdottomaksi. Tutkimus päädyttiin suorittamaan keräämällä tuhka-analyysitietoja laitosten taustatiedoilla ja polttoainetiedoilla täydennettynä.

#### 3.1 Polttolaitokset

Tietojen keräys aloitettiin kartoittamalla tutkimuksesta kiinnostuneita toiminnanharjoittajia yhdessä Energiateollisuuden Ympäristöpoolin kanssa. Ensimmäisessä vaiheessa yrityksiltä pyydettiin perustietoja kiinteitä biopolttoainetta ja turvetta polttavista laitoksistaan, polttoainetietoja ja tuhka-analyysituloksia. Koko hankkeen aikana tuhka-analyysituloksia saatiin hieman yli 200 kpl noin 20:lta puuta ja/tai turvetta polttavalta laitokselta, jotka edustivat eri kattilatyyppejä ja kokoluokka vaihteli 2,5–400 MW<sub>pa</sub>. Nämä laitokset tuottavat yhteensä arviolta 65 000 tonnia tuhkaa vuosittain ja niiden joukosta valittiin lähtötietojen (mm. kattila- ja polttoainetiedot sekä analyysitulokset) pohjalta tarkempaan analyysiin laitoksia, jotka edustivat hyvin laituskantaa ja yleisesti käytettäviä polttoaineita, ja joissa oli jo lisätty tai ollaan lisäämässä kiinteiden biopolttoaineiden käyttöä. Mukaan valittiin erikokoisia ja eri polttotekniikan omaavia laitoksia sekä laitoksia, joissa on otettu käyttöön kiinteä rikki polton apuaineeksi. Valinnan perusteita on havainnollistettu kuvassa 1. Analyysituloksia pyrittiin kokoamaan jaksoilta, joissa samalla laitoksella on ollut eroa esimerkiksi polttoaineissa ja/tai lisäaineiden käytössä.



Kuva 1. Havainnekuva tarkempaan tarkasteluun valittujen laitosten valinnan perusteista.

#### 3.2 Saatu analyysidata

Tutkimuksessa mukana olleet laitokset toimittivat VTT:lle muun muassa analyysituloksia tuhkien kokonaispitoisuuksista ja liukoisuuksista, tuhkanäytteenottojaksoja vastaavat polttoainetiedot, arvion kattilakuormituksesta sekä kattilatiedot. Kaikkiaan hankkeen käyttöön toimitettiin 103 lento-tuhkanäytteen, viiden kattila- ja seostuhkaksi kutsutun näytteen (jotka käsiteltiin yhdessä lento-tuhkanäytteen kanssa) sekä 96 pohjatuhkanäytteen analyysitulokset. Kerätyt tuhkatiedot olivat osa laitosten normaalia laadunseurantaa, eikä tätä tutkimusta varten järjestetty erillisiä näytteenottoja. Voimalaitokset ottivat näytteet ja teettivät niiden analyysit omien toimintaohjeidensa ja käytäntöjensä mukaisesti.

Tuhkien analysoinnissa käytetyt menetelmät on koottu taulukkoon 1. Kaikissa analyysiraporteissa ei ollut tietoa käytetystä analyysimenetelmästä. Näytteenottotavasta oli vain suppeasti tietoja (esim. kokoomanäyte vai yksittäinen näyte, näytteenottopaikka, mahdollinen esikäsittely).

*Taulukko 1. Tarkasteltujen tuhkanäytteiden karakterisoinnissa käytetyt sekä lainsäädännössä mainitut analyysimenetelmät eri parametreille.*

Parametri	Ilmoitettu menetelmä (huom. kaikissa analyysituloksissa ei tietoa menetelmästä)	Lainsäädännössä mainittu menetelmä
<b>Kuiva-aine</b>	SFS EN 15934:2012 SFS EN 13040:2008	Kaatopaikka-asetus: SFS-EN 14346
<b>Alkuainekoostumus</b>	Analyysilaboratorio 1: Hg: EPA 3015A (mikroaalto-uunihajotus); SFS ISO 16772 muut metallit: EPA 3051A; SFS EN ISO 11885:2009  Analyysilaboratorio 2: Al, As, Ba, P, Cd, K, Ca, Co, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn, V - SFS EN ISO 11885:2009 Hg, Mo, Se, Sb - SFS EN ISO 17294-2 (2016)	Kaatopaikka-asetus: SFS-EN 13656 (mikroaaltohajotus happoseoksella) ja SFS-EN 13657 (hajotus kuningasvedellä) mukaisesti  Lannoiteasetus: Haitallisten metallien pitoisuudet epäorgaanisissa lannoitteissa tyyppihapolla uutettuna.
<b>TOC (kokonaishiili)</b>	SFS EN 13137 SFS EN 15936	Kaatopaikka-asetus: SFS EN 13137
<b>BTEX</b>	SFS-EN ISO 22155 mod SFS-EN ISO 22155:2016 + ISO 16703:2004	MARA-asetus: SFS-EN ISO 22155 tai standardin SFS-EN ISO 15009
<b>Öljyt – hiilivedyt (C10-C40)</b>	SFS EN 14039	MARA-asetus: ensisijaisesti SFS EN 14039
<b>PAH</b>	SFS-ISO 18287:2007 SFS-EN 15527 mod.	MARA asetus: SFS-EN 15527 tai standardin SFS-ISO 18287 mukaista menetelmää tai muuta vastaavaa menetelmää
<b>PCB</b>	SFS EN 17322 ISO 10382:2002	MARA asetus: SFS-EN 15308 tai muu vastaava menetelmä
<b>Liukoisuus: ravistelutesti</b>	2 vaiheinen testi EN 14567-3	MARA-asetus: CEN/TS 14405 mukainen läpivirtaustesti tai standardin SFS-EN 12457-3 mukainen kaksivaiheinen ravistelutesti tai vastaava menetelmä.
<b>Liukoisuustestien uutto-liuosten analyysi</b>	Analyysilaboratorio 1: Hg- EPA 3051A, SFS ISO 16772 (2007) As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, V, Zn – SFS EN ISO 17294 – 2016 Cl, F, SO <sub>4</sub> – SFS EN ISO 10304-1 (2009) DOC: SFS EN 1484 - 1997  Analyysilaboratorio 2: ei mainita uutto-liuosten analyysimenetelmistä muuta kuin ravistelutestin standardi	MARA-asetus: metallit/anionit: SFS-EN 12506, SFS-EN 13370 ja SFS-EN 16192 mukaisin menetelmin.  Liukoinen orgaaninen hiili (DOC) teknisen spesifikaation CEN/TS 14429 tai CEN/TS 14997 mukaisesti
<b>ANC</b>	CEN/TS 15364 EN 14429: 2015 (pH 4)	Kaatopaikka-asetus: CEN/TS 15364 (vaihtoehtoisesti CEN/TS 14429 tai CEN/TS 14997) mukaisesti
<b>Dioksiinit</b>	Mod. EPA 1668, US EPA 1613 (alihankittu ALS,CZ lab)	Lannoitelainsäädäntö: menetelmää ei mainittu





## 4. Kriteerit tuhkien hyötykäytölle

Lähtökohtaisesti tuhkat ovat jätteitä ja niiden hyötykäyttö vaatii ympäristöluvan muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta. Biomassan polton tuhkaa voidaan:

- käyttää lannoitevalmisteena, mikäli lannoitelainsäädännön (LL 539/2006 & MMMa 24/11 muutoksineen) vaatimukset täyttyvät. Vuonna 2019 EU:ssa tuli voimaan uusi lannoiteasetus, jota aletaan soveltaa täysimääräisesti heinäkuussa 2022. Suomessa on täten menossa parhaillaan lannoitelainsäädännön kokonaisuudistus eli lainsäädäntö tulee muuttumaan lähiaikoina. Jatkossa CE-merkittyjen EU-lannoitteiden lisäksi kotimaan markkinoilla voi olla Suomen lainsäädäntöön perustuvia nykyisen kaltaisia lannoitevalmisteita, kuten esimerkiksi tuhkalannoitteita metsätalouteen.
- käyttää maarakentamisessa ilmoitusmenettelyllä, mikäli Valtioneuvoston asetuksessa eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa 843/2017 (nk. MARA-asetus) asetetut vaatimukset täyttyvät.
- viimeisenä vaihtoehtona sijoittaa kaatopaikalle, jos mitään hyötykäyttömahdollisuutta ei löydy kohtuullisin kustannuksin. Kaatopaikkaluokkia on kolme; pysyville, tavanomaisille ja vaarallisille jätteille. Muun muassa haitta-aineiden liukoisuudet ja kokonaispitoisuudet vaikuttavat kaatopaikkaluokitukseen, raja-arvot vertailua varten on annettu Valtioneuvoston asetuksessa kaatopaikoista (Vna 331/2013). Biomassatuhkat sijoitetaan tyypillisesti tavanomaisten jätteiden kaatopaikoille.

Raja-arvot haitallisten aineiden maksimipitoisuuksille tuhkalannoitevalmisteissa on esitetty taulukossa 2. Fosforin ja kaliumin yhteenlaskettu vähimmäispitoisuus metsätalouteen tarkoitetuissa tuhissa on 2 % ja muihin käyttötarkoituksiin neutraloivan kyvyn tulee olla 10 % kalsiumiksi laskeutena. Epäorgaanisten lannoitevalmisteiden lisääminen rakeistettuihin tuhkalannoitteisiin on sallittua ravinnevaatimusten täyttämiseksi.

*Taulukko 2. Kansallisessa lannoiteasetuksessa MMMa 24/2011 asetetut raja-arvot haitallisten aineiden pitoisuuksille tuhkalannoitteissa.*

Alkuaine	Maksimipitoisuus tuhkalannoitteissa mg/kg ka.	
	Muu käyttö, mm. maa- ja puutarhatalous	Metsätalous
Arseeni, As	25	40
Elohopea, Hg	1,0	1,0
Kadmium, Cd	2,5	25
Kromi, Cr	300	300
Kupari, Cu	600	700
Lyijy, Pb	100	150
Nikkeli, Ni	100	150
Sinkki, Zn	1500	4500



Biomassan poltosta muodostuvia tuhkia on mahdollista käyttää myös EU-lannoitteiden raaka-aineena, kun uutta lannoiteasetusta (EU) 2019/1009 aletaan täysimääräisesti soveltaa 16.7.2022 alkaen. Asetuksessa on tuhkielle oma raaka-aineluokka (Component Material Category) CMC 13, termiset hapetuksessa muodostuvat materiaalit ja niiden johdannaiset (Komission delegoitu asetetus (EU) 2021/2087). Taulukossa 3 on esitetty raaka-aineluokalle CMC 13 asetettuja vaatimuksia haitallisten aineiden pitoisuuksille. Raaka-aineluokan vaatimusten lisäksi EU-lannoitteiden täytyy täyttää kullekin tuoteluokalle (Product Function Category) PFC asetetut vaatimukset, joihin sisältyy muun muassa raja-arvoja muiden raskasmetallien enimmäispitoisuuksille. Tuhkista tulee tuotteita, kun ne hyödynnetään EU-lannoiteasetuksen mukaisesti eli ne lakkaavat olemasta jätettä ja niiden on oltava REACH-rekisteröityjä.

*Taulukko 3. Termisessä hapetuksessa muodostuneille materiaaleille ja niiden johdannaisille (CMC 13) asetuksessa (EU) 2021/2087 annettuja raja-arvoja.*

Yhdiste tai haitallinen aine	Raja-arvo
PAH	≤ 6 mg/kg
PCDD/F	≤ 20 ng/kg WHO:n toksisuus ekvivalenttia
Cr <sub>tot</sub>	≤ 400 mg/kg
TI	≤ 2 mg/kg
Cl	≤ 30 g/kg
V	≤ 600 mg/kg

MARA-asetuksen mukaiset kelpoisuusraja-arvot maarakentamiseen ilman ympäristölupaa on esitetty taulukoissa 4 ja 5. Kloridille, sulfaatille ja fluoridille asetettuja raja-arvoja ei sovelleta rakenteeseen, joka täyttää kaikki seuraavat edellytykset: sijaitsee enintään 500 m etäisyydellä merestä, rakenteen läpi suotavan veden purkautumissuunta on mereen sekä rakenteen ja meren välillä ei ole talousvedenottoon käytettäviä kaivoja.



Taulukko 4. Liukoisuusraja-arvot eri maarakennuskohteissa ilmoitusmenettelyllä käytettäville biomassatuhkille (Vna 843/2017).

Haitallinen aine	Liukoisuusraja-arvo maarakentamiskohteessa, mg/kg ka. (L/S 10)					
	Väylä, jätteen kerrospaksuus ≤ 1,5 m		Kenttä, jätteen kerrospaksuus ≤ 1,5 m		Teollisuus- ja varasto-raken- nuksen pohjara- kenne, jätteen kerrospaksuus ≤ 1,5 m	Tuhka-murs- ketie, jätteen kerros- paksuus ≤ 0,2 m
	Peitetty	Päällystetty	Peitetty	Päällystetty		
Sb	0,7	0,7	0,3	0,7	0,7	0,7
As	1	2	0,5	1,5	2	2
Ba	40	100	20	60	100	80
Cd	0,04	0,06	0,04	0,06	0,06	0,06
Cr	2	10	0,5	5	10	5
Cu	10	10	2	10	10	10
Pb	0,5	2	0,5	2	2	1
Mo	1,5	6	0,5	6	6	2
Ni	2	2	0,4	1,2	2	2
Se	1	1	0,4	1	1	1
Zn	15	15	4	12	15	15
V	2	3	2	3	3	3
Hg	0,03	0,03	0,01	0,03	0,03	0,03
Cl <sup>-</sup>	3 200	11 000	800	2 400	11 000	4 700
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5 900	18 000	1 200	10 000	18 000	6 500
F <sup>-</sup>	50	150	10	50	150	100
DOC	500	500	500	500	500	500

Taulukossa 6 on esitetty kaatopaikkakelpoisuuden raja-arvot jätteille, joita sijoitetaan tietyn kaatopaikkaluokan mukaiselle kaatopaikalle. Lupaviranomainen voi kaatopaikan ja sen ympäristön ominaisuudet huomioon ottaen, yksilöidyn jätteen osalta tapauskohtaisesti päättää (tietyin poikkeuksin) raja-arvojen korotuksesta enintään kolminkertaisiksi, jos kaatopaikan pitäjä kaatopaikan terveys- ja ympäristövaikutusten kokonaisarviointin perusteella luotettavasti osoittaa, etteivät korkeammat raja-arvot lisää kaatopaikkaveden ja muiden päästöjen aiheuttamaa vaaraa tai haittaa ympäristölle tai terveydelle. Käytännössä tämä edellyttää ns. riskinarviointia, jossa huomioidaan sijoitettava tuhkamäärä, tuhkan laatu (liukenevat aineet) ja kaatopaikkaympäristö. Ohjeistusta riskinarviointin laajuudesta tai sisällöstä ei ole annettu.

Taulukko 5. Ilmoitusmenettelyn raja-arvot haitallisten aineiden ja yhdisteiden pitoisuuksille eri maarakennuskohteissa käytettäville biomassatuhkille (Vna 843/2017).

Haitallinen aine tai yhdiste	Pitoisuusraja-arvo maarakentamiskohteessa, mg/kg ka.					
	Väylä, jätteen kerrospaksuus ≤ 1,5 m		Kenttä, jätteen kerrospaksuus ≤ 1,5 m		Teollisuus- ja varasto-rakennuksen pohjarakenne, jätteen kerrospaksuus ≤ 1,5 m	Tuhka-mursketie, jätteen kerrospaksuus ≤ 0,2 m
	Peitetty	Päällystetty	Peitetty	Päällystetty		
Bentseeni	0,2	0,2	0,02	0,2	0,02	0,2
TEX	25	25	25	25	25	25
Naftaleeni	5	5	5	5	5	5
PAH-yhdisteet	30	30	30	30	30	30
Fenoliset yhdisteet	10	10	5	10	10	10
PCB-yhdisteet	1	1	1	1	1	1
Öljyhiilivedyt C10-C40	500	500	500	500	300	500

Taulukko 6. Kaatopaikkakelpoisuuden raja-arvot VNa 331/2013 mukaisesti.

Aine	Kaatopaikkakelpoisuuden raja-arvo, mg/kg ka. (L/S 10)		
	Jätteen kelpoisuus pysyvän jätteen kaatopaikalle	Jätteen kelpoisuus tavansaomaisen jätteen kaatopaikalle	Jätteen kelpoisuus vaarallisen jätteen kaatopaikalle
Arseeni, As	0,5	2	25
Barium, Ba	20	100	300
Kadmium, Cd	0,04	1	5
Kromi, Cr	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
Seleeni, Se	0,1	0,5	7
Vanadiini, V	-	-	-
Sinkki, Zn	4	50	200
Kloridi, Cl <sup>-</sup>	800	15 000	25 000
Fluoridi, F <sup>-</sup>	10	150	500
Sulfaatti, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1 000	20 000	50 000
Fenoli-indeksi	1	-	-
DOC	500	800	1 000
TDS	4 000	60 000	100 000



## 5. Tulokset

---

### 5.1 Haasteiden tunnistaminen

Mahdollisia haasteita tuhkien hyötykäyttökelpoisuudessa tunnistettiin vertaamalla projektin käyttöön toimitettuja tuhka-analyysituloksia lannoitelainsäädännön, MARA-asetuksen ja kaatopaikkakelpoisuuden raja-arvoihin (edellä luvussa 4 esitetyt taulukot). Tulkinta tuhkien soveltuvuudesta hyötykäyttöön tai sijoittamisesta tiettyyn kaatopaikkaluokkaan tehtiin vain raja-arvoja vertaamalla kunkin aineen tai yhdisteen osalta. Mahdollisia raja-arvojen korotuksia tai muita vastaavia tulkin-toja ei tässä tarkastelussa huomioitu, joten muutaman näytteen kohdalla arvio saattaa poiketa analyysilaboratorion testausselosteen tulkinnasta. Esimerkiksi kloridille, sulfaatile ja fluoridille asetettuja raja-arvoja ei sovelleta rakenteeseen, joka sijaitsee enintään 500 metrin etäisyydellä merestä, rakenteen läpi suuntautuvan veden purkautumissuunta on mereen sekä rakenteen ja meren välillä ei ole talousvedenottoon käytettäviä kaivoja. Tätä poikkeusta ei ole otettu huomioon arvioitaessa tuhkien kelpoisuutta maarakentamiseen MARA-asetuksen mukaisesti. Viranomaiset tekevät varsinaiset päätökset tuhkien soveltuvuudesta hyötykäyttöön tai kaatopaikkasijoituksesta.

Yhteenvedot metallien pitoisuuksista hankkeessa tarkastelun kohteena olleissa lento- ja pohjatuhkanäytteissä sekä vertailu lannoitekäytön raja-arvoihin on esitetty liitteessä 1. Samassa liitteessä on esitetty myös yhteenvedot lentotuhka- ja pohjatuhkanäytteiden liukoisuusominaisuuksista verrattuna maarakentamisen ilmoitusmenettelyn raja-arvoihin sekä kaatopaikkaluokkien kelpoisuusvaatimuksiin.

Kelpoisuutta lannoitevalmisteeksi oli analysoitu 69 lentotuhkanäytteestä. Kadmiumin pitoisuus ylitti peltolannoitekäyttöön sallitun määrän 61 näytteessä, mutta metsälannoitekäytön raja-arvo alittui kaikissa näytteissä (Liite 1, taulukko 14). Arseenipitoisuuden osalta ylityksiä oli vastaavasti 36 ja 19 kpl. Lyijypitoisuus ylitti peltolannoitekäytön raja-arvon 15 näytteessä ja metsälannoitekäytön 11 näytteessä. Sinkkipitoisuus esti peltolannoitekäytön 21 tapauksessa. Muiden raskasmetallien osalta raja-arvojen ylitykset olivat yksittäisiä. Tuhkan kadmium on peräisin puupolttoaineista ja poltossa höyrystyvänä aineena konsentroituu lentotuhkaan. Arseni on usein peräisin turpeesta, mutta joskus synnä saattaa olla myös kierrätyspuun joukkoon joutunut kyllästetty puu. Sinkki, joka on myös hivenaine, päättyy tuhkan joukkoon puupolttoaineista. Poltossa höyrystyvänä aineena sinkki päättyy myös suurimmaksi osaksi lentotuhkaan ja etenkin arinapolton lentotuhkien sinkkipitoisuudet voivat olla hyvin korkeita.

Lentotuhkanäytteiden soveltuvuutta maarakentamiseen MARA-asetuksen mukaisella ilmoitusmenettelyllä sekä kaatopaikkakelpoisuutta oli analysoitu 109 lentotuhkanäytteestä. Maarakentamisen eri sovelluskohteiden raja-arvot ylittyivät useimmiten sulfaatin, molybdeenin, kromin, kloridien ja seleenin liukoisuuden johdosta (Liite 1, taulukko 15). Noin 40 % (44 näytettä) ei täyttänyt yhdenkään maarakennuskohteen liukoisuusraja-arvoa sulfaattien osalta. Molybdeenin osalta sama tilanne oli 17 % näytteistä. Hieman yllättäen maarakennuskäytön raja-arvoja ylittivät myös orgaaniset haitta-aineet naftaleeni ja bentseeni (Liite 1, taulukko 20). Sulfaattien liukoisuusraja-arvon tavanomaisen jätteen kaatopaikalle ylitti 36 % näytteistä, seleenin 15 % ja kromin 13 % (Liite 1, taulukko 16). Mahdollisen kolminkertaistetun sulfaattiraja-arvon eli 60 000 mg/kg ka. tavanomaisen jätteen kaatopaikalle olisi ylittänyt vain yksi näytteistä.

Kelpoisuutta lannoitevalmisteeksi oli analysoitu 49 pohjatuhkanäytteestä. 16 % (8 kpl) näytteistä arseenipitoisuus ylitti peltolannoitekäytön ja 8 % metsälannoitekäytön raja-arvon (Liite 1, taulukko 17). Sinkkiä oli liikaa peltolannoitekäyttöön kolmessa näytteessä. Lannoitekäytön raja ylittyi yksittäisissä näytteissä myös lyijyn, kromin ja nikkelin osalta. Liukoisuudet pohjatuhkanäytteistä olivat huomattavasti alhaisempia ja MARA-asetuksen raja-arvojen ylityksiä oli paljon vähemmän. Eniten raja-arvojen ylityksiä oli sulfaatin osalta, mutta vain 2 näytettä analysoiduista 96 näytteestä ei



täyttänyt yhdenkään maarakentamiskohteen vaatimuksia sulfaatin liukoisuuden osalta. Sulfaattien liukoisuus kahdesta pohjatuhkanäytteestä ylitti tavanomaisen jätteen kaatopaikkaraja-arvon, mutta mahdollisen raja-arvon kolminkertaistuksen jälkeen kaikki tuhkat olisivat täyttäneet tämän vaatimuksen.

Taulukoissa 7–12 on esitetty tutkimusta varten toimitettujen tuhka-analyysitulosten perusteella tehty arvio tuhkien soveltuvuudesta lannoitekäyttöön tai hyödynnettäväksi maarakentamisessa ilmoitusmenettelyllä sekä kaatopaikkasijoituksesta kattila- ja tuhkatyypeittäin. Yksi rivi taulukossa vastaa yhtä tuhka-analyysitulosta ja näitä analyysituloksia saattaa olla yksi tai useampia samalta laitokselta. Taulukoissa on esitetty kaikki projektin käyttöön saatu tuhkatieto eli laitoksia on enemmän, kuin tarkempaan tarkasteluun lopulta valittiin. Taulukoiden värimerkinnät on selitetty kuvassa 2.

	Ei sovellu
	Soveltuu
	Ei tutkittu
	Ravinnevaatimukset eivät täyty
	Täyttää tiukemmat vaatimukset

Kuva 2. Taulukoissa 7–12 tuhkien soveltuvuusarvioinnissa käytetty merkintätapa.









Taulukossa 9 on esitetty yhteenvedot BFB-kattiloista kerättyjen lentotuhkanäytteiden sekä taulukossa 10 pohjatuhkanäytteiden soveltuvuusarvioinnin tulokset.

Kymmenestä eri BFB-kattilasta toimitettiin tutkimukseen yhteensä 62:n lentotuhkanäytteen analyysitulokset. Kuten taulukosta 9 nähdään, 31 näytteestä oli analysoitu soveltuvuutta lannoitevalmisteeksi, mutta ainoastaan 14 näytettä täytti metsälannoitekäytön vaatimukset sellaisenaan ja lisäksi kaksi näytettä lukuun ottamatta vaadittuja ravinnepitoisuuksia. 22 eli 35 % tarkastelluista näytteistä soveltui päällystettyihin väylärakenteisiin tai teollisuusrakennusten pohjarakenteisiin ilman ympäristölupaa, 14 näytettä täytti päällystetyn kenttärakenteen vaatimukset. Yksikään analysoiduista lentotuhkanäytteistä ei soveltunut käytettäväksi peitetyn väylän, peitetyn kentän tai tuhka-mursketien rakentamiseen ilman ympäristölupaa. 24 tuhkanäytteessä liukoisuudet ylittivät tavanomaisen jätteen kaatopaikalle sijoitettavalle jätteelle asetetut raja-arvot ja kahden tuhkanäytteen kohdalla ylittyivät myös vaarallisen jätteen kaatopaikkaraja-arvot.

BFB-kattiloiden lentotuhkanäytteiden käyttöä lannoitevalmisteena rajoittivat kadmiumin, arseenin ja lyijyn sallittua korkeammat pitoisuudet. Soveltuvuutta maarakentamiseen ilmoitusmenettelyllä rajoittivat yleisesti sulfaattien, molybdeenin, kromin, lyijyn ja kloridien liukoisuus sekä naftaleeni tai bentseenipitoisuus.

Tyypillisesti melko hiekkapitoisen BFB-kattilan pohjatuhkan kelpoisuutta maarakentamiseen ja kaatopaikalle arvioitiin kymmeneltä eri laitokselta saatujen 55 analyysituloksen pohjalta (taulukko 10). Lisäksi 11 näytteestä oli arvioitu soveltuvuutta lannoitevalmisteeksi, mutta metsälannoitekäytön raja-arvot ylittyivät kolmen näytteen osalta ja muissa näytteissä ravinnepitoisuudet jäivät liian alhaisiksi. Yksi näytteistä ei soveltunut lainkaan maarakentamiseen ilman ympäristölupaa, mutta kaikki muut pohjatuhkanäytteet täyttivät päällystettyjen väylärakenteiden ja kenttien vaatimukset, ja lisäksi yhtä poikkeusta lukuun ottamatta myös tuhkamursketien vaatimukset. Teollisuusrakennusten pohjarakenteiden vaatimukset eivät täytyneet kolmen ja peitetyn väylän kuuden näytteen osalta. Peitettyihin kenttärakenteisiin soveltui 58 % tarkastelluista tuhkanäytteistä. Suurimmat esteet käytölle MARA-asetuksen mukaisesti olivat sulfaattien, molybdeenin, kromin ja bariumin raja-arvoja korkeammat liukoisuudet.

Pohjatuhka, sekatumha ja kattilatuhkanäytteiden analyysituloksia saatiin yhteensä 11 kappaletta seitsemältä arinapolttotekniikkaa käyttävältä 2,5–15 MW<sub>pa</sub> laitokselta (taulukko 11). Metsälannoitekäytön vaatimukset täyttyivät 7 näytteeltä ja lisäksi yksi näyte ravinnevaatimuksia lukuun ottamatta. 2 näytettä soveltui myös pelto- ja puutarhakäyttöön ja kolmen näytteen kohdalla soveltuvuus jäi kiinni neutraloivan kyvyn alhaisuudesta. Neljä tarkastelluista tuhkanäytteistä ei sovellu maarakentamiseen ilman ympäristölupaa, eikä yksikään näytteistä täyttänyt peitetyn kenttärakenteen vaatimuksia. Noin puolet tuhkanäytteistä soveltui muihin maarakennuskohteisiin MARA-asetuksen mukaisesti. Kolmen tuhkanäytteen kohdalla ylittyivät tavanomaisen jätteen kaatopaikka raja-arvot. Arinapolton pohjatuhkanäytteiden lannoitekäytön esteitä tarkastelluissa näytteissä olivat nikkelin, kromin ja arseenin korkeat pitoisuudet. Sulfaattien liukoisuus nousi myös pohjatuhkien kohdalla yhdeksi maarakennuskäyttöä rajoittavaksi tekijäksi, mutta ei ollut yhtä selkeä tekijä, kuin leijukerrospolton tuhkien osalta. Lisäksi tuhkista liukeni raja-arvot ylittäviä määriä kromia, molybdeenia, bariumia, sinkkiä, klorideja ja lyijyä. Muutamassa tuhkanäytteessä oli myös korkea orgaanisen hiilen pitoisuus ja hehkutushäviö.

Haitalliset aineet konsentroituvat tyypillisesti arinapolton lentotuhkiin, mikä on nähtävissä taulukosta 12. Tarkastelussa oli mukana 8 lentotuhkanäytettä neljältä eri laitokselta. Vain kaksi näytteistä soveltui metsälannoitukseen sekä alitti MARA-asetuksen raja-arvot päällystettyihin kohteisiin ja teollisuusrakenteiden pohjarakenteisiin. Kaikki muut näytteet ylittivät tavanomaiselle jätteelle asetetut raja-arvot. Arinapolton lentotuhkissa pitoisuusraja-arvoja ylittivät sinkki, kromi, lyijy ja kadmium, mutta myös kromi, kupari ja nikkeli. Lentotuhkista liukeni muun muassa sulfaatteja, lyijyä, sinkkiä, molybdeenia ja lyijyä.







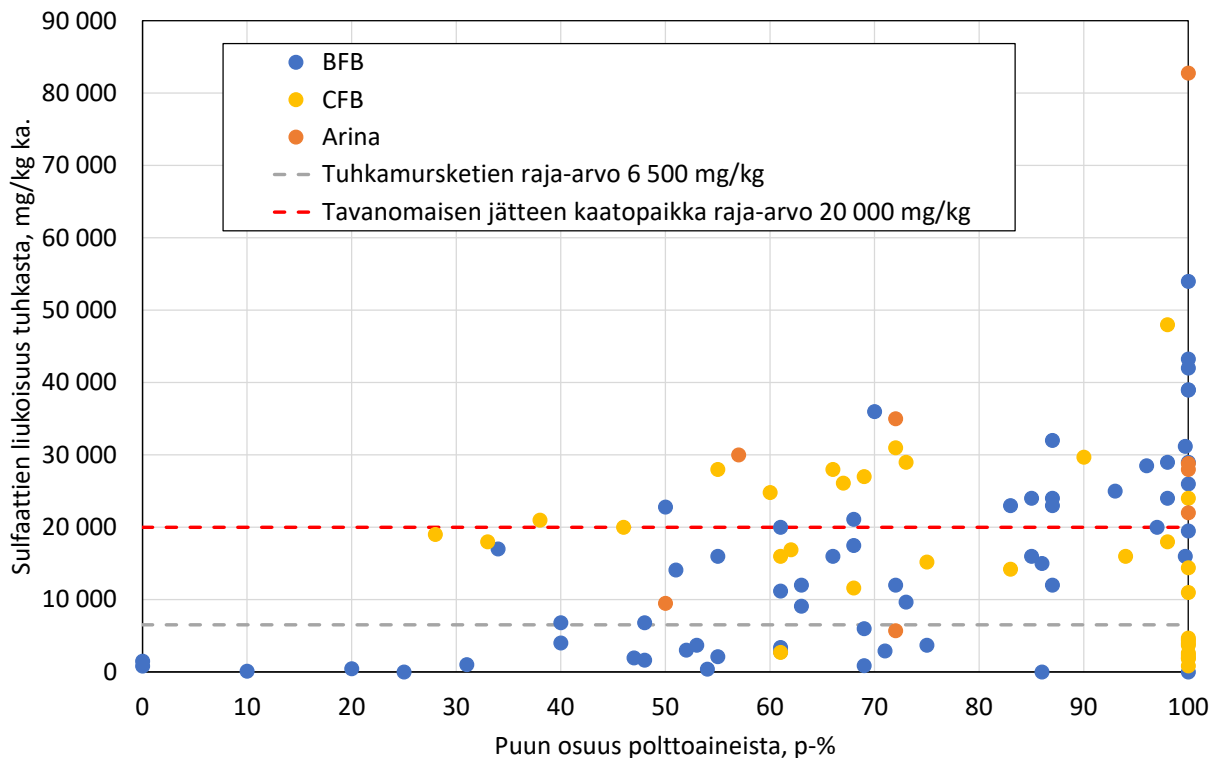
Tunnistetuille haasteille etsittiin syitä ja vaikutusmahdollisuuksia, joita on esitetty seuraavissa kappaleissa.

## 5.2 Vaikuttavat tekijät

Tutkimuksessa selvitettiin muun muassa polttoaineiden ja niiden osuuksien, kattilatekniikan sekä polton lisäaineiden vaikutusta muodostuvien tuhkien laatuun. Kattilakuorman vaikutuksen tarkastelu osoittautui mahdottomaksi, koska laitoksilla oli isoja päivä- tai vuodenaikakohtaisia vaihteluja, joihin tuhkanäytteenottoja ei oltu, eikä voida kohdistaa.

### 5.2.1 Puupolttoaineiden osuuden vaikutus

Turpeen polttoainekäyttöä on viime aikoina vähennetty ja puun käyttöä vastaavasti lisätty lähes kaikilla laitoksilla, mikä luonnollisesti vaikuttaa muodostuvien tuhkien laatuun ja määrään. Sulfaattien liukoisuuden havaittiin olevan yleisin haaste tuhkien hyödyntämiselle maarakentamisessa, joten kuvaan 3 on koottu tiedot sulfaattien liukoisuuksista ja puupolttoaineiden osuuksista hankkeen käyttöön toimitetuista analyysituloksista.

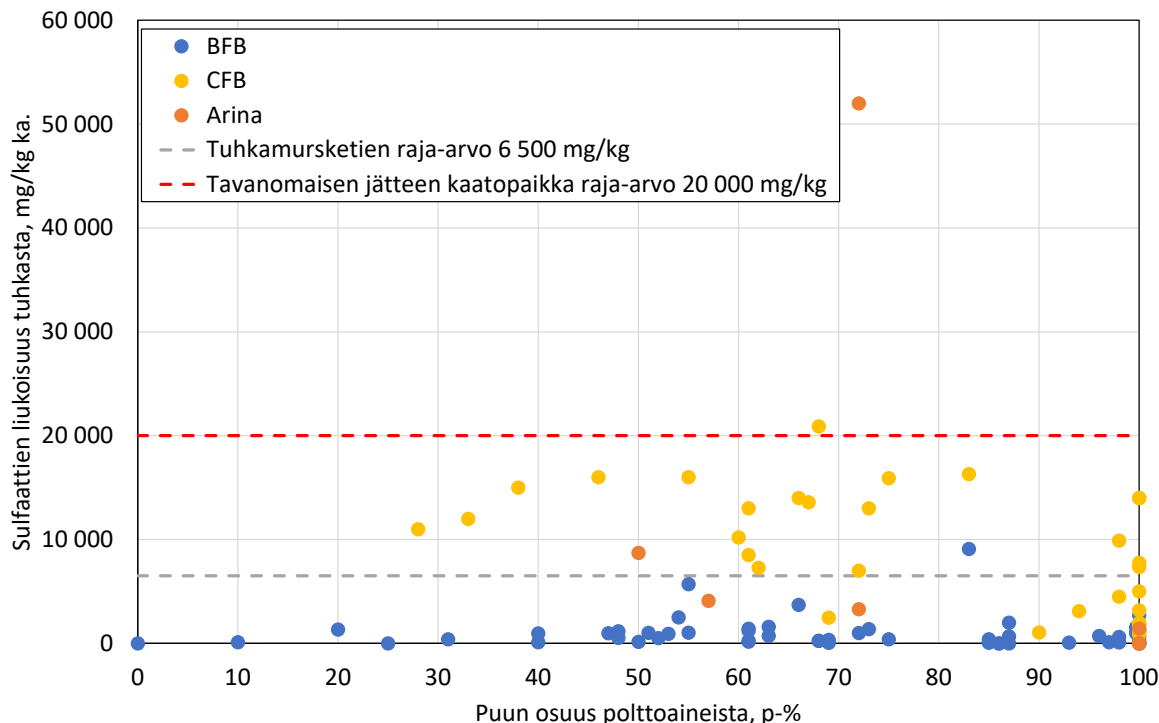


Kuva 3. Sulfaattien liukoisuus lentotuhkanäytteistä puupolttoaineiden osuuden kasvaessa. Lentotuhkanäytteet on kerätty kiinteitä biopolttoaineita polttavilta, eri kokoluokkia edustavilta CFB, BFB tai arina-laitoksilta.

Kuvasta 3 havaitaan, että sulfaattien liukoisuus kasvaa puun polttoaineosuuden kasvaessa. Sulfaattien liukoisuus saattaa ylittää maarakennuskäytön lisäksi myös tavanomaisen jätteen kaatopaikkaraja-arvon, kun puun osuus on 50 % tai enemmän.

Sulfaattien liukoisuus oli yleisin haaste myös pohjatuhkien hyödyntämiselle maarakentamisessa ilman ympäristölupaa, vaikka pohjatuhkat soveltuivatkin yleisesti ottaen maarakentamiseen lentotuhkia paremmin liukoisuusominaisuuksien osalta. Puun polttoaineosuudella ei havaittu olevan

merkittävää vaikutusta sulfaattien liukoisuuteen hankkeessa arvoituissa pohjatuhkanäytteissä (kuva 4).



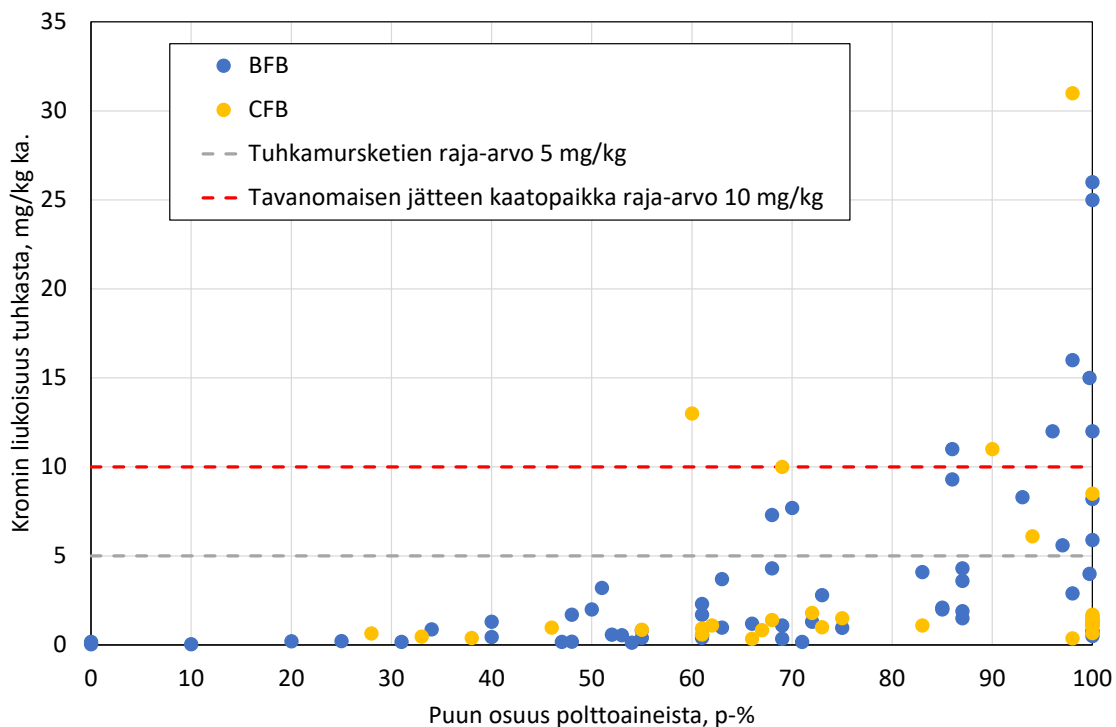
Kuva 4. Sulfaattien liukoisuus pohjatuhkanäytteistä puupolttoaineiden osuuden kasvaessa. Lentotuhkanäytteet on kerätty kiinteitä biopolttoaineita polttavilta, eri kokoluokkia edustavilta CFB, BFB tai arina-laitoksilta.

Polttoaineiden rikkipitoisuus on oleellinen sekä päästöjen ( $\text{SO}_2$ ), että tuhkakemian näkökulmasta. Tulistimien likaantumisen ja kuumakorroosion riski kasvavat poltettaessa klooria ja alkaleja (etenkin kaliumia) sisältäviä puupolttoaineita suurilla osuuksilla. Rikki toimii ikään kuin suoja-aineena, muodostaa alkalien kanssa sulfaatteja ja estää täten korroosiota ja likaantumista aiheuttavan kaliumkloridin muodostumisen, ja kloori poistuu prosessista kaasumaisena  $\text{HCl}$ :na. Rikki voi tulla prosessiin polttoaineiden mukana tai sitä voidaan syöttää alkuainerikkinä tai erilaisten sulfaattiliuosten muodossa. Polttoturpeen rikkipitoisuus on tyypillisesti 0,05–0,3 p-% kuiva-aineessa ja puupolttoaineiden < 0,05 p-%. (Alakangas et al. 2016)

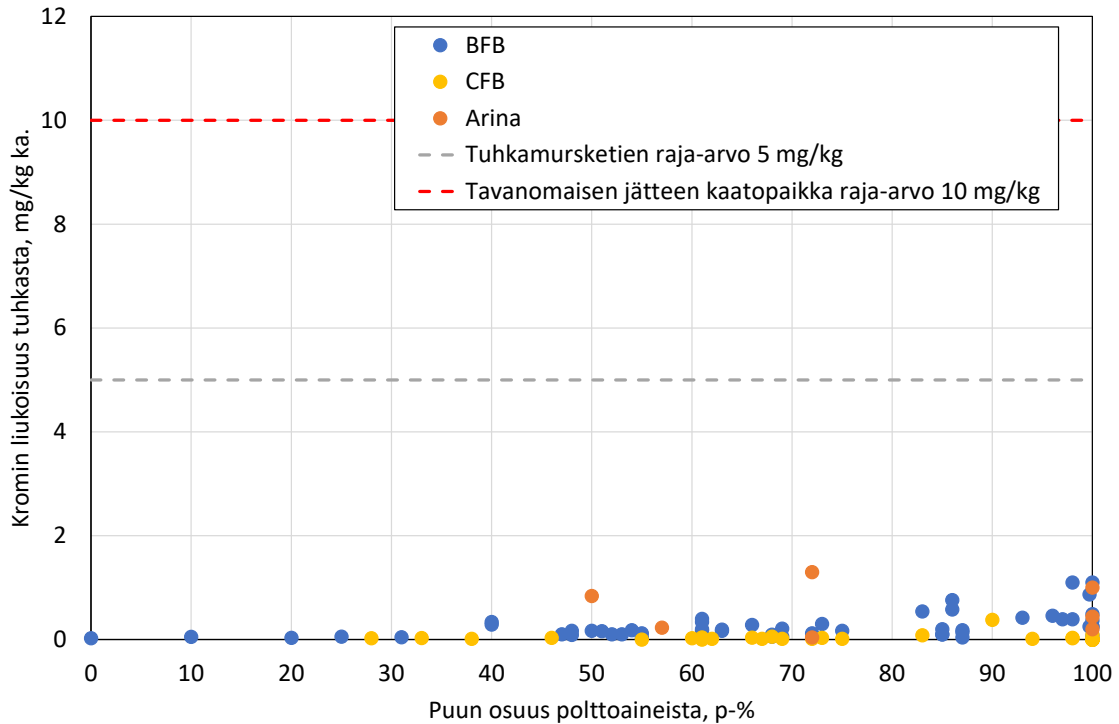
Liukoisia sulfaatteja muodostavat kirjallisuuden mukaan  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ja  $\text{Al}^{3+}$ . Puupolttoaineissa on näistä alkuaineista selkeästi eniten kaliumia, joten todennäköisin syy lentotuhkan sulfaattien lähteeksi on vesiliukoinen  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Osittain tai huonosti liukenevia sulfaatteja muodostavat  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ja liukenemattomia  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  ja  $\text{Pb}^{2+}$ . Polttoturpeessa on kaliumia noin 0,02 p-% kuiva-aineessa, mutta puupolttoaineissa sitä on enemmän. (Alakangas et al. 2016). Sahanpurun kaliumpitoisuudeksi on todettu 0,02–0,15 %, kuoren 0,1–0,5 %, hakkuutähdehakkoon 0,1–0,4 % ja vanerimurskeen 0,7 %. Lisäksi kaliumin osuus turpeen tuhkaassa on huomattavasti alhaisempi, koska turpeen tuhkapitoisuus voi olla 3–5 kertaa suurempi kuin puupolttoaineilla, jolloin muut tuhkaa muodostavat aineet tavallaan laimentavat tuhkaa. Lisäksi turpeessa kalium on pääosin maaperäaineiksissa silikaattimuodossa ja täten melko inertti poltossa (Zevenhoven et al. 2010). Puupolttoaineiden mukana polttoon päätyy siis huomattavasti enemmän kaliumia suhteessa sisään menevään tuhkamäärään ja tuhkaan muodostuu vesiliukoista kaliumsulfaattia. Liukenevan kaliumin lisäksi tuhkaassa voi olla liukenematonta kaliumia esimerkiksi kaksois-

suoloina. Polttoainekaraterisointien yhteydessä on kerrostumanäytteistä löydetty kaliumkalsiumsulfaattia ( $K_2Ca(SO_4)_2$ ), joten tällaisia yhdisteitä voi myös löytyä lentotuhkista. Puuperäisistä lentotuhkista on myös löydetty  $KAlSi_3O_8$ :a, joka on liukenematon (Davidsson et al. 2007).

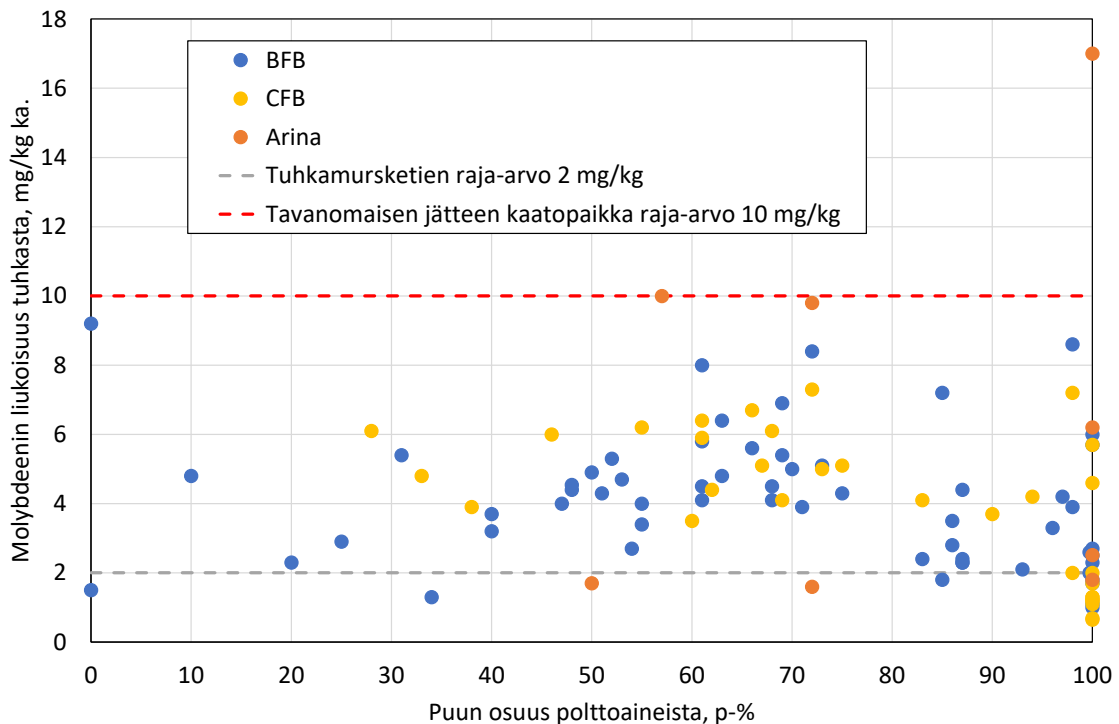
Kromin ja molybdeenin liukoisuudet tunnistettiin myös haasteiksi tuhkien hyödyntämiselle maarakentamisessa MARA-asetuksen mukaisesti. Kromin liukoisuus hankkeessa arvioiduista lentotuhkanäytteistä puun eri polttoaineosuuksilla on esitetty kuvassa 5 ja molybdeenin liukoisuus kuvassa 7. Kromin liukoisuus pohjatuhkanäytteistä on esitetty kuvassa 6. Molybdeenin liukoisuus pohjatuhkanäytteistä oli pääsääntöisesti alhainen ja maarakennuskäytön raja-arvot ylittyivät vain yksittäisissä tapauksissa.



Kuva 5. Kromin liukoisuus lentotuhkanäytteistä puupolttoaineiden osuuden kasvaessa. Lentotuhkanäytteet on kerätty kiinteitä biopolttoaineita polttavilta, eri kokoluokkia edustavilta CFB- ja BFB-laitoksilta. Kromin liukoisuudessa arina-laitosten lentotuhkanäytteissä oli niin isoja poikkeuksia, ettei niiden sisällyttäminen samaan kuvaan olisi vääristänyt muut havainnot.



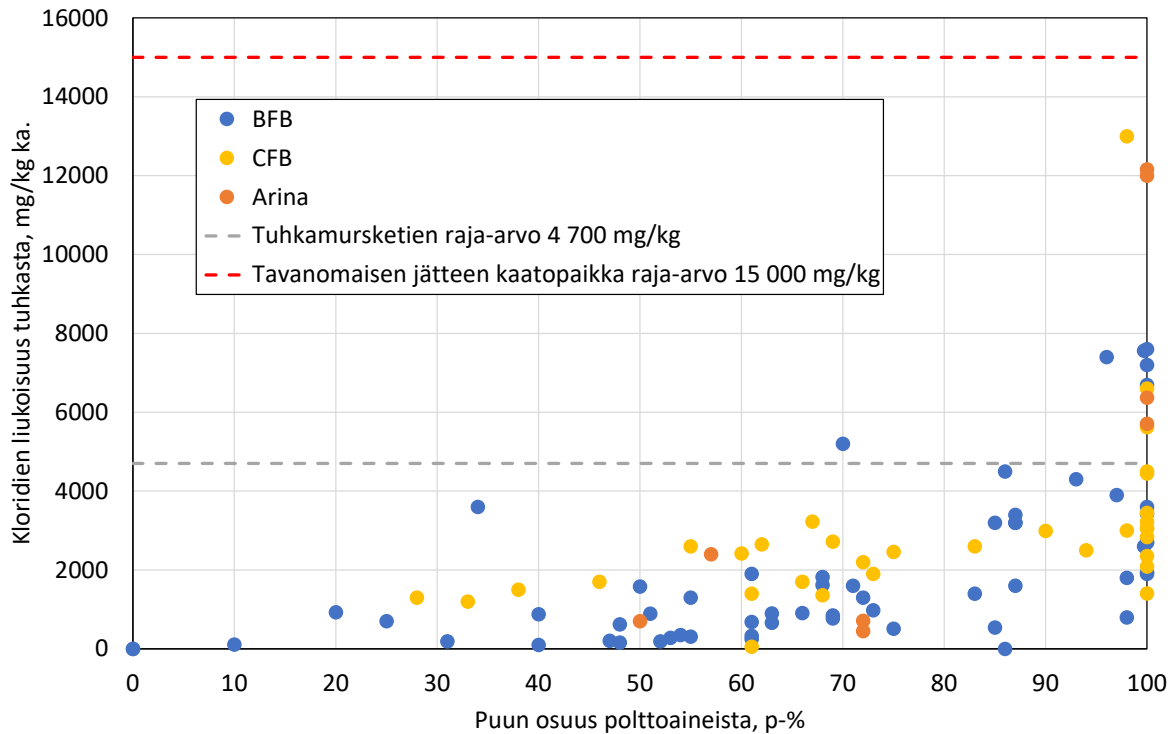
Kuva 6. Kromin liukoisuus pohjatuhkanäytteistä puupolttoaineiden osuuden kasvaessa. Lentotuhkanäytteet on kerätty kiinteitä biopolttoaineita polttavilta, eri kokoluokkia edustavilta CFB, BFB tai arina-laitoksilta.



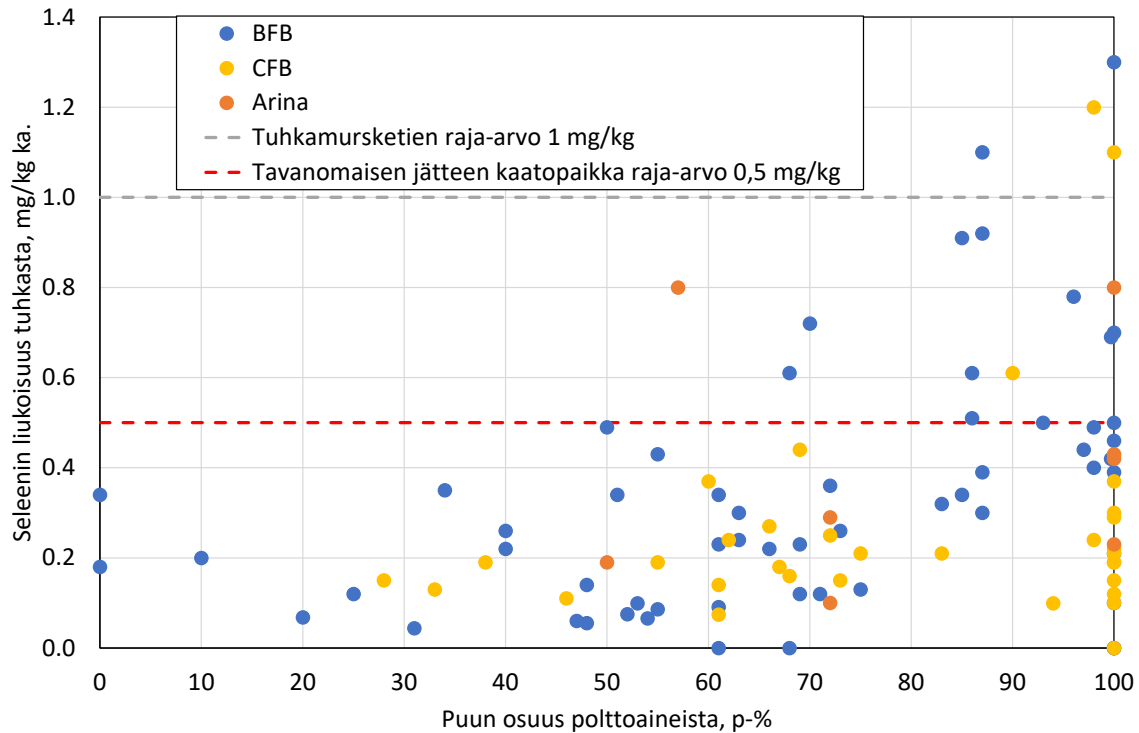
Kuva 7. Molybdeenin liukoisuus lentotuhkanäytteistä puupolttoaineiden osuuden kasvaessa. Lentotuhkanäytteet on kerätty kiinteitä biopolttoaineita polttavilta, eri kokoluokkia edustavilta CFB, BFB tai arina-laitoksilta.



Kromin liukoisuuden lentotuhkanäytteistä havaitaan kasvavan puun polttoaineosuuden kasvaessa. Kiertopetikattiloissa riippuvuus puun osuudesta ei ole yhtä selkeä, kuin kuplapetikattiloilla. Puun osuudella ei ole vaikutusta kromin liukoisuuteen pohjatuhkanäytteistä. Puun polttoaineosuudella ei näyttäisi olevan vaikutusta myöskään molybdeenin liukoisuuteen lentotuhkanäytteistä, MARA-raja-arvot ylittyvät tasaisesti pienilläkin puun osuuksilla. Kloridien (kuva 8) ja seleenin (kuva 9) liukoisuutta lentotuhkanäytteistä puun osuuden lisääminen sen sijaan kasvattaa.



Kuva 8. Kloridien liukoisuus lentotuhkanäytteistä puupolttoaineiden osuuden kasvaessa. Lentotuhkanäytteet on kerätty kiinteitä biopolttoaineita polttavilta, eri kokoluokkia edustavilta CFB, BFB tai arina-laitoksilta.



Kuva 9. Selleen liukoisuus lentotuhkanäytteistä puupolttoaineiden osuuden kasvaessa. Lentotuhkanäytteet on kerätty kiinteitä biopolttoaineita polttavilta, eri kokoluokkia edustavilta CFB, BFB tai arina-laitoksilta.

### 5.2.2 Eri puupolttoainelajit

Tuhkanäytteitä otettiin ja analysoitiin tutkimuksessa mukana olleilla laitoksilla hyvin vaihtelevasti. Muutamalla laitoksella kokoomänäytteet analysoitiin kuukausittain, kun taas joillakin laitoksilla vain 1–2 kertaa vuodessa. Eri puupolttoainelajien vaikutusta tuhkien ominaisuuksiin on siis hyvin vaikea arvioida, koska tiettyjen ajanjaksojen muutokset polttoainelajeissa eivät näy harvoin otetuissa tuhkanäytteissä.

Tietoa eri puupolttoainelajien tuhkapitoisuuksista ja puulajien tuhkan koostumuksesta on kerätty esimerkiksi ”Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia” -julkaisuun (Alakangas et al. 2016). Tuhkaa muodostavien aineiden pitoisuuksia puun eri osissa on tutkittu muun muassa Werkelin (2008) toimesta. Esimerkiksi kaliumin pitoisuus oksissa ja neulasissa on huomattavasti suurempi kuin itse puuaineksessa. Tämän perusteella kattilaan syötetyn kaliumin määrää voi vähentää polttamalla ydinpuuta ennemmin kuin kuorta tai metsätähdehaketta. Toisaalta metsätähdeissä ja kuoreissa on 2–3 kertaa enemmän tuhkaa kuin ydinpuussa. Eli käytännössä voi lopulta olla, että vaikka massavirtana kaliumia menee enemmän kattilaan, niin  $K_2SO_4$  laimenee lähes samaan pitoisuuteen lentotuhkassa.

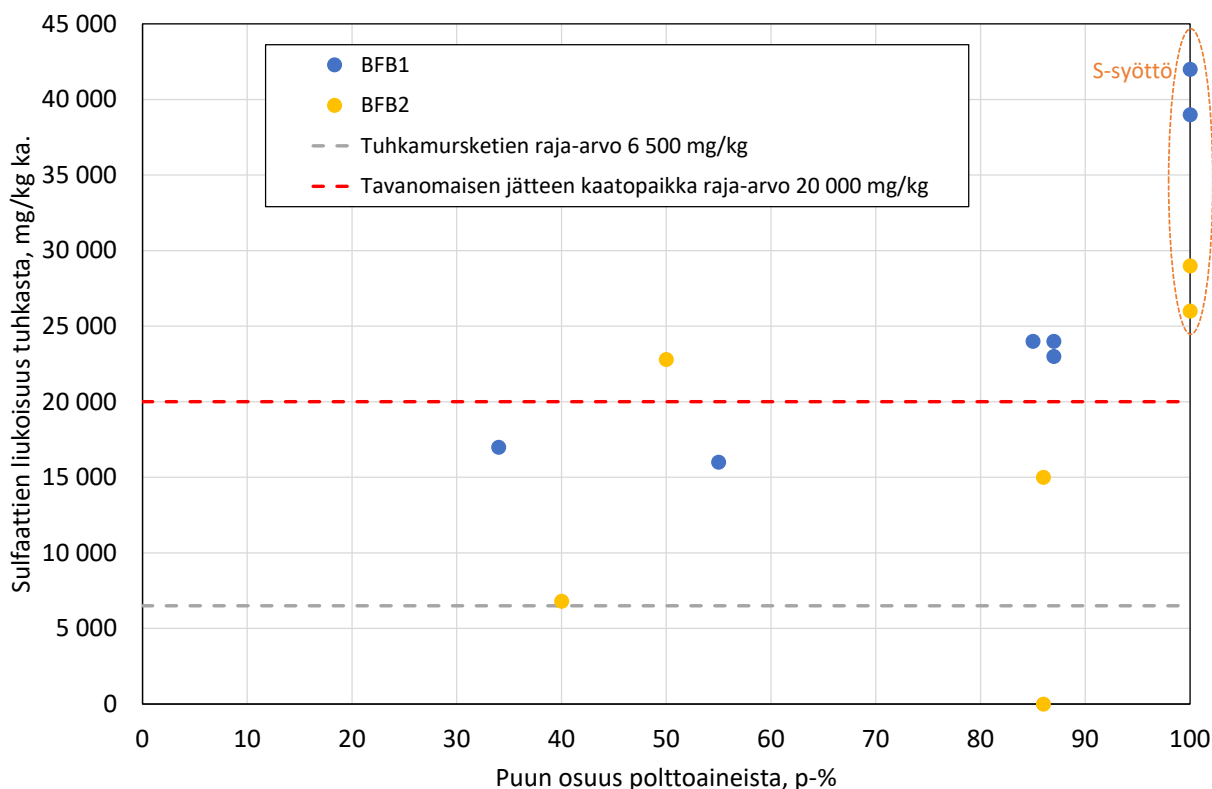
Kierrätyspuun poltto energiantuotantolaitoksilla on yleistynyt. Luokan A ja B kierrätyspuu määritellään biopolttoaineeksi, eikä niiden polttamiseen tarvita jätteenpolttolupaa. A-luokkaan lasetaan kierrätyspuu, jota ei ole käsitelty kemiallisesti. B-luokkaan sisältyy kemiallisesti käsitelty eli esimerkiksi maalattu, pinnoitettu, liimattu tai laminoitu puu, joka ei sisällä orgaanisia halogenoituja yhdisteitä tai raskasmetalleja. Toiminnanharjoittajien huolellisesta lajittelusta huolimatta kierrätyspuu saattaa ajoittain sisältää korkeampia haitallisten aineiden (As, Cr, Cu, Pb, Zn) pitoisuuksia, jotka näkyvät lopulta muodostuvien tuhkien laadussa ja tuhkien hyötykäyttökelpoisuudessa. Lisäksi esimerkiksi vanerinsyrjää poltettaessa liimasta peräisin oleva natrium voi myös muodostaa

liukenevia sulfaatteja. Tutkimuksessa oli mukana myös kierrätyspuuta polttavia laitoksia, mutta kierrätyspuun vaikutusta tuhkien laatuun ei pystytty selvästi osoittamaan aineiston pohjalta.

### 5.2.3 Rikinsyöttö

Kahdella BFB-laitoksella oli vähitellen siirrytty polttamaan 100 % puupolttoaineita ja otettu käyttö alkuainerikin syöttö korroosion ja likaantumisen hallintaan. Rikinsyötön jälkeen sulfaattien liukoisuus lentotuhkanäytteistä oli huomattavasti aiempaa suurempi, kuten voidaan havaita kuvasta 10.

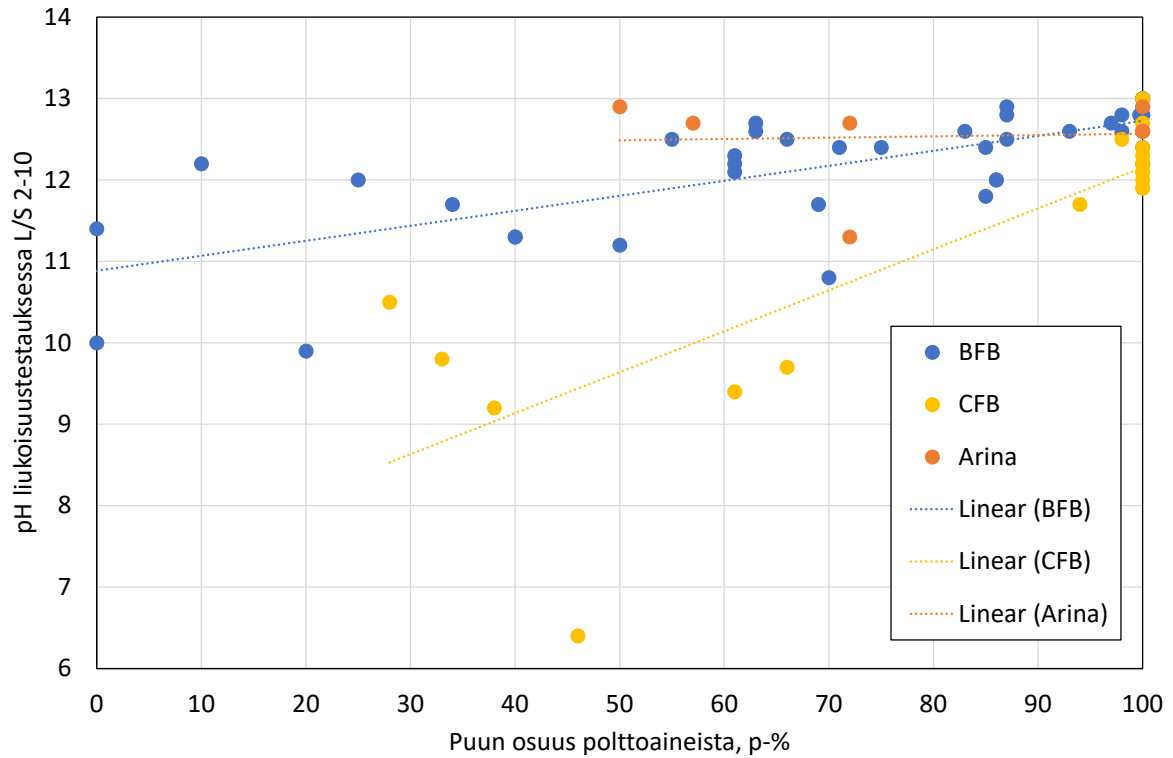
Alkuainerikin syöttö polton apuaineeksi suojaa kattilaa likaantumiselta ja korroosiolta poltettaessa puuta 100 %:n osuudella. Rikki reagoi polttoaineen kaliumin kanssa kaliumsulfaatiksi, joka on helppoliukoinen ja näkyy korkeana sulfaattien liukoisuutena liukoisuustestauksessa. Lentotuhkanäytteiden analyysitulokset vahvistivat tämän näkemyksen, koska sulfaattien liukoisuus lähes kaksinkertaistuu rikinsyöttöä käytettäessä. Käytettäessä turvetta rikin lähteenä tuhkan sulfaattipitoisuus laimenee turpeen sisältämän korkeamman tuhkamäärän vuoksi.



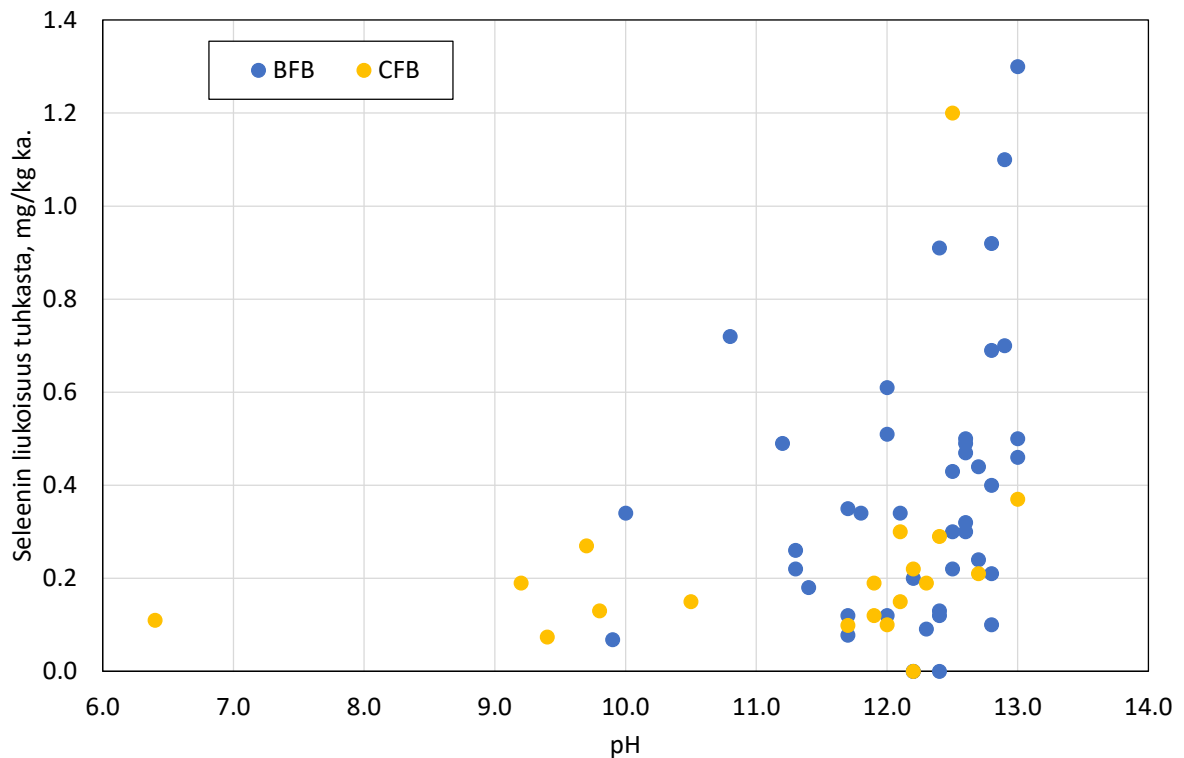
Kuva 10. Puun polttoaineosuuden kasvun ja rikinsyötön vaikutus sulfaattien liukenemiseen kahden eri BFB-kattilan lentotuhkanäytteistä.

### 5.2.4 pH:n vaikutus liukoisuuteen

Puun polttoaineosuuden kasvu nostaa hieman muodostuvan lentotuhkan pH:ta leijukerros-poltossa, kuten havaitaan kuvasta 11. Arinapoltossa muutosta ei tapahdu tai se on hyvin pieni, mutta on myös hyvä muistaa, että tutkimuksessa mukana olleiden arinakattiloiden tuhkanäytteiden lukumäärä oli melko pieni. pH:n nousu tai lasku voi vaikuttaa liukoisuuteen positiivisesti tai negatiivisesti alkuaineen ominaisuuksista riippuen. Esimerkiksi seleenin liukoisuus tutkimuksessa mukana olleista leijupolton lentotuhkanäytteistä kasvoi pH:n noustessa (kuva 12).



Kuva 11. Lentotuhkanäytteiden pH:n muutos puupolttoaineiden osuuden kasvaessa ja eri kattilatekniikat huomioiden.



Kuva 12. pH:n vaikutus seleenin liukoisuuteen leijupolton lentotuhkanäytteistä.

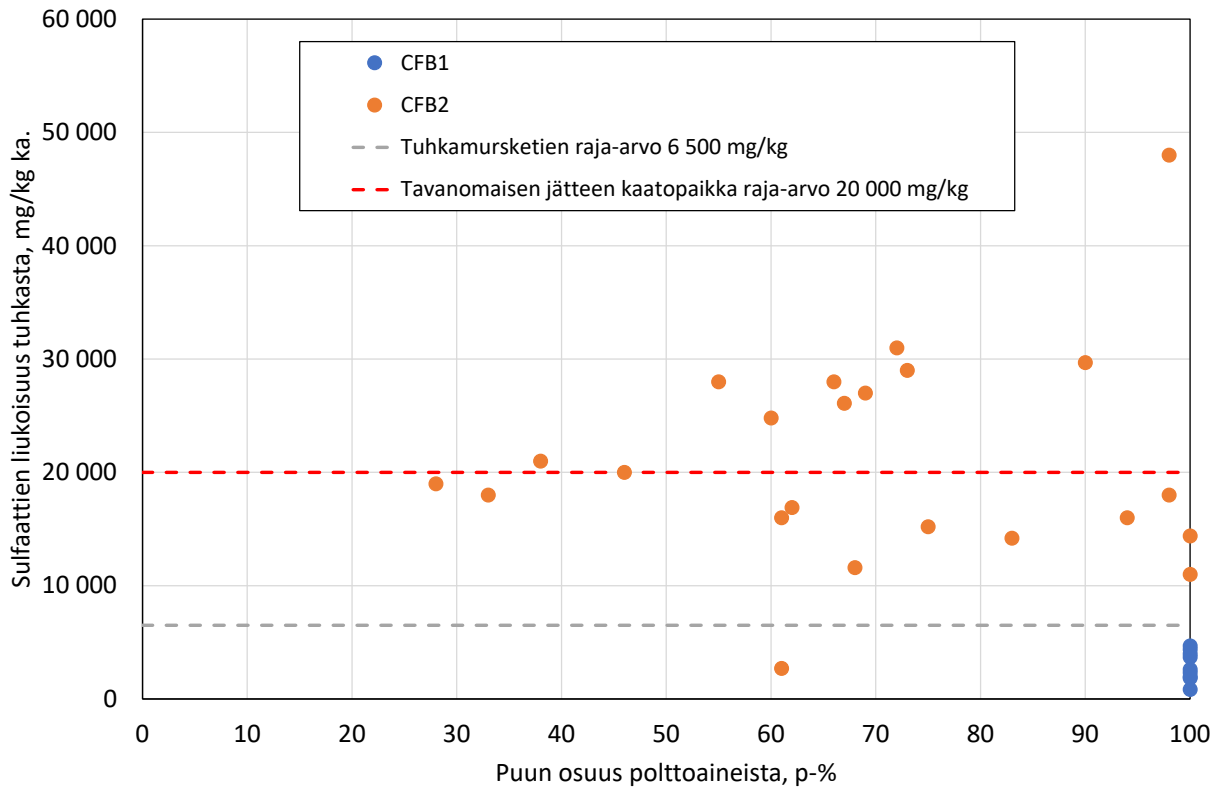


### 5.2.5 Kattilatekniikan vaikutus

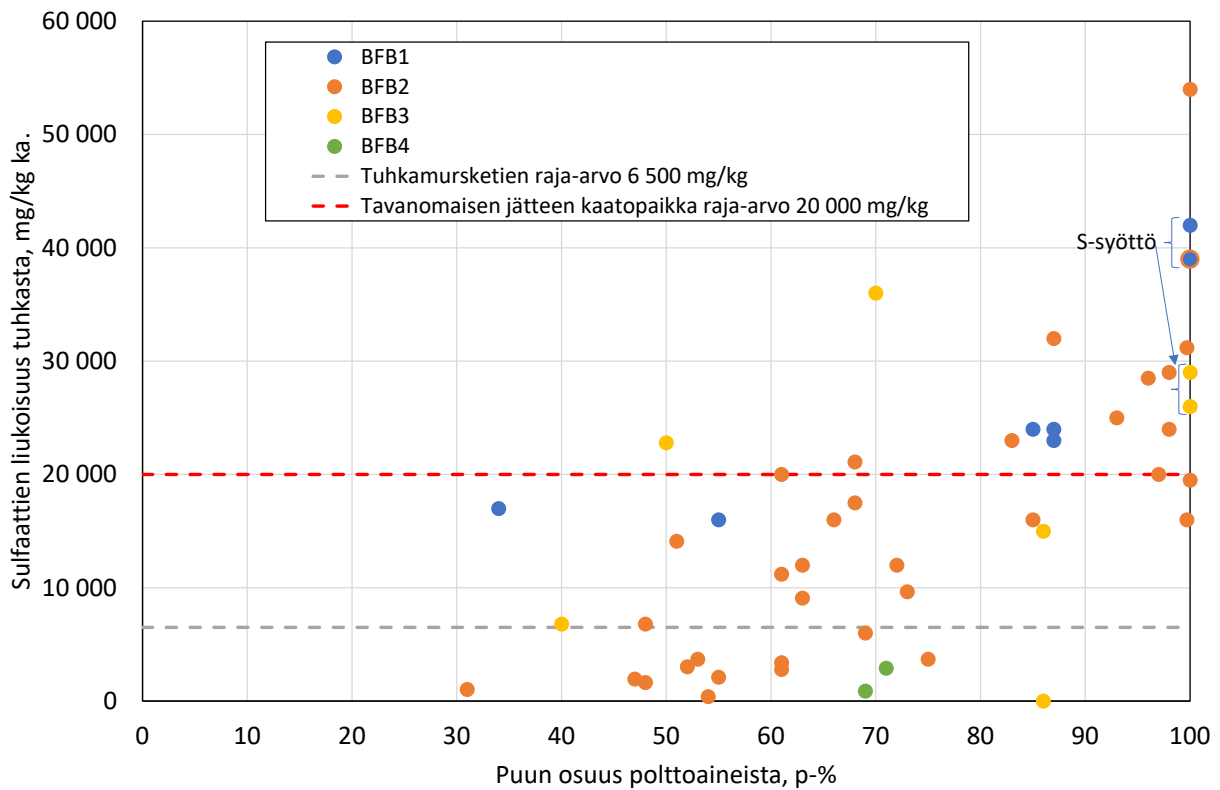
Kattilatekniikalla näyttäisi myös olevan merkitystä sulfaattien liukenemiseen. Kiertoleijukattiloiden tuhkanäytteistä sulfaatteja liukenee koko lailla saman verran puun polttoaineosuudesta riippumatta, kun taas kuplapetikattiloiden lentotuhkista sulfaattien liukoisuus huomattavasti kasvaa puun osuuden lisääntyessä. Kattilatekniikan ja mahdollisten kattilakohtaisten erojen havaitsemiseksi kuvassa 13 on esitetty sulfaattien liukoisuus kahden eri CFB-kattilan ja kuvassa 14 neljän eri BFB-kattilan lentotuhkanäytteistä.

$K_2SO_4$  muodostuu höyrystyvien kaliumyhdisteiden (KCl, KOH, jne) reagoiessa rikin oksidien kanssa. Muodostuvat aerosolilyhdisteet kondensoituvat tuhkapartikkelien pinnalle. Kuumasykloni palauttaa CFB:ssä isoimmat partikkelit takaisin tulipesään, jolloin lentotuhkaan jää sulfaattipitoisempi pienempi jae tuhkasta. Osa kaliumsulfaatista jää kiertävään petimateriaaliin, mikä nostaa hitaasti petimateriaalin sulfaattipitoisuutta (pedinvaihtotarve). CFB:n lentotuhka on partikkelikooltaan pienempää kuin BFB-laitoksilla. Todennäköisesti BFB:ssä turpeen tuhkaa menee enemmän lentotuhkaksi, mikä laimentaa enemmän  $K_2SO_4$  pitoisuutta polttoaineosuuksien mukana kuin CFB:ssä.

Kuvasta 13 nähdään, että sulfaatin liukoisuudessa kahden ison CFB-kattilan lentotuhkista on iso ero. Toisessa kattilassa liukoisuus on alhainen, vaikka poltetaan 100 % puupolttoaineita. Toisessa kattilassa sulfaattien liukoisuus on jo noin 30 % puun osuuksilla lähellä tavanomaisen jätteen kaatopaikkaraja-arvoa. Johtuvatko erot polttoaineista, kattilan designista, näytteenotosta vai analysoinnista olisi hyvä selvittää. Polttoaineissa ei havaittu merkittävää eroa. Sen sijaan tiedossa on, että alhaisemman sulfaattien liukoisuuden omaavat tuhkat on kostutettu siilosta purettaessa ja kostea näyte toimitettu analysoitavaksi. Tämän menettelyn mahdollista vaikutusta olisi hyvä selvittää esimerkiksi analysoimalla sama tuhkanäyte kahdessa eri analyysilaboratoriossa. Myös BFB-kattiloiden välillä on jonkin verran eroa sulfaattien liukoisuudessa, mutta sulfaattien liukoisuuden trendi on kaikilla yksiköillä sama.



Kuva 13. Sulfaattien liukoisuus kahden eri CFB-kattilan lentotuhkanäytteistä.



Kuva 14. Sulfaattien liukoisuus neljän eri BFB-kattilan lentotuhkanäytteistä. Neljä tuhkanäytteistä on kerätty ajanjaksolta, jolloin kattilaan on syötetty rikkiä polton apuaineeksi.



### 5.3 Tuhkanäytteiden otto ja analysointi

Kaikilla toimijoilla oli omat ohjeensa tuhkanäytteenottoon. Saatujen tietojen mukaan analysoitavaksi toimitetaan pääsääntöisesti kokoomanäytteitä, osanäytteiden otossa sen sijaan oli paljon vaihtelua. Osalla laitoksista näytteitä kerätään jatkuvasti ja analysoidaan kuukausittain, joillakin laitoksilla näytteitä kerätään tietyn lyhyemmän jakson ajan ja analysoidaan vain kerran vuodessa. Analysointitiheyteen vaikuttaa luonnollisesti syntyvän tuhkan määrä ja mahdollinen hyötykäyttö, joka saattaa vaatia tarkempaa laadunseurantaa. Näytteenotolla ja näytteen käsittelyllä ennen analysointia voi olla iso vaikutus analyysituloksiin. Jatkossa tulisi erityisesti kiinnittää huomiota näytteenottomenettelyyn. Näytteen esikäsittelytapa (esim. näytteenjako, seulonta, murskaus, säilytys) saattaa merkittävästi vaikuttaa tuloksiin.

Hankkeessa kerättyjen analyysimenetelmätietojen perusteella samat standardoidut menetelmät olivat yleisesti käytössä, mutta joidenkin parametrien osalta käytettiin hieman erilaisia menetelmiä eri laboratorioissa. Menetelmän merkitystä ei voitu tässä yhteydessä arvioida, mutta sillä saattaa olla vaikutusta mittauksen tarkkuuteen. Esimerkiksi PAH-yhdisteiden pitoisuuksissa voi tulla eroja eri analyysimenetelmillä. Ehdotamme että mahdollisten kriittisten mittausarvojen osalta tarkistetaan menetelmä- ja laboratoriovaikutusta analysoimalla samoja näytteitä ristikkäin.

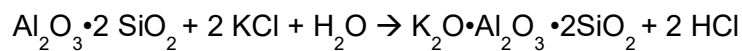
Kaatopaikkakelpoisuuden osoittaminen ja toteaminen perustuvat seuraavaan kolmitasoiseen menettelyyn (Valtioneuvoston asetus kaatopaikoista, 16 §): perusmäärittely, vastaavuustestaus ja tarkastus kaatopaikalla. Perusmäärittelyssä selvitetään jätteen kaatopaikkasijoituksen kannalta tärkeät ominaisuudet, kun taas vastaavuustestauksessa (ns. laadunvalvonta) keskitetään perusmäärittelyssä tunnistettuja jätteelle tyypillisiin ominaisuuksiin ja tarkistetaan että jäte lupamääräysten ja perusmäärittelyn mukainen. Myös hyötykäyttöselvityksissä on suositeltu samaa kolmitasosta menettelyä (Pajukallio et al. 2011). Nyt kerätty aineisto antaa hyvän perusteen keskusteluihin vastaavuustestien mittausohjelman sisällöstä (tietysti huomioiden eri käyttötarkoituksille annetut yksityiskohtaiset ehdot). Kaikkia perusmäärittelyssä tehtyjä mittauksia ei ole aina tarpeen tutkia vastaavuustestauksessa tai laadunvalvontatestauksessa. Ehdotamme, että tuhkien laadunvalvontaan tarvittavat analyysit tarkistetaan viranomaisen ja/tai jatkokäyttäjän kanssa ja teetetään vain niitä analyysijä, jotka ovat laadunvalvonnassa tärkeitä. Esimerkiksi haponneutralointikapasiteetin (ANC) mittausta tuskin tarvitaan laadunvalvontaa varten.

## 6. Pohdinta ja ratkaisuehdotukset

Sulfaattien liukoisuus todettiin merkittävimmäksi haasteeksi tuhkien hyötykäytölle tässä tutkimuksessa. Liukoiset sulfaatit muodostuvat etenkin puupolttoaineiden kaliumin reagoitessa rikin kanssa polttoprosessin aikana. Polttoon ohjautuvan kaliumin määrään ei juurikaan voida vaikuttaa, koska se tarkoittaisi puupolttoaineiden käytön rajoittamista ja esimerkiksi turpeen käytön lisäämistä. Myös peltobiomassoissa, kuten esimerkiksi oljessa, on paljon kaliumia.

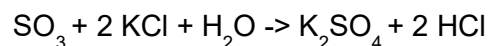
Yksi keino vaikuttaa tuhkakemiaan ja tätä kautta muodostuvien tuhkien laatuun voisi olla polton lisäaineiden käyttö. Tunnetuimpia lisäaineita ovat kaoliini, kalkkikivi, dolomiitti, alkuaainerikki ja sulfaattiliuokset. Alkuaainerikin ja sulfaattiliuosten vaikutusmekanismit ovat samanlaiset. Eri lisäaineiden vaikutukset tuhkakemiaan on esitetty alla ja yhteenveto vaikutuksista on koottu taulukkoon 13.

- o Kaoliini sitoo kaliumia seuraavan reaktioyhtälön mukaan



jolloin enemmän SO<sub>2</sub>:stä sitoutuu kalsiumin kanssa niukkaliukoisemmaksi CaSO<sub>4</sub>:ksi. KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> on myöskin niukkaliukoinen veteen. KCl höyrystyy polttoaineesta haihtuvien aineiden mukana. Kaoliini toimii myös tulistimien kuumakorroosion estossa, koska se muuttaa KCl:n HCl:ksi, joka poistuu kattilasta kaasumaisena. Kaoliinin käytön haasteena on kuitenkin sen korkea hinta. Toisaalta puupolttoaineiden tapauksessa kaoliinin annostuksen ei välttämättä tarvitsisi olla iso ja sitä voisi käyttää vain tilanteissa, joissa turvetta käytetään vähän tai ei ollenkaan. Lisäksi kaoliinipitoiset sivutuotteet voisi kartoittaa, jos sieltä löytyisi vaihtoehtoinen, edullisempi lisäaine käytettäväksi. Kirjallisuutta kaoliinin vaikutuksesta tuhkan sulfaattitason alentamiseen on olemassa vähän ja niissä vaikutukset on toistaiseksi havaittu pieniksi. Lisätutkimuksia aiheesta tarvitaan.

- o Kalkkikivi, CaCO<sub>3</sub> kalsinoituu tulipesässä. Syntyvä CaO kilpailee tulipesässä SO<sub>2</sub>:sta K-yhdisteiden kanssa. Ei ole kuitenkaan varmuutta, että K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:n osuus lentotuhkassa laskee olennaisesti. Lisäksi on riski, että KCl-pitoisuus nousee reaktion



heikentyessä, mikä johtaa lisääntyneeseen likaantumiseen ja korroosioon tulistimilla.

- o Dolomiitti, CaMg<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kalsinoituu tulipesässä CaO:ksi ja MgO:ksi. Tästä seuraa samat epävarmuudet SO<sub>4</sub>:n poistossa kuin kalkkikivellä.
- o Rikki: Rikin syöttö lisäaineena jopa pahentaa SO<sub>4</sub>:n liukenemistä lentotuhkasta kuten tässä tutkimuksessa havaittiin.



Taulukko 13. Lisäaineiden vaikutukset tuhkakemiaan.

Lisäaine	Vaikutusmekanismi	+/-
<b>Dolomiitti</b> <b>CaMg<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	Kalsinoituu tulipesässä CaO:ksi ja MgO:ksi, jotka kilpailevat tulipesässä SO <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub> :sta K-yhdisteiden kanssa.	+ Halpa ja helposti saatavilla - Ei varmuutta, että K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> osuus laskee. - Riski, että KCl nousee ja aiheuttaa likaantumista/ korroosiota.
<b>Kalkkikivi</b> <b>CaCO<sub>3</sub></b>	Kalsinoituu tulipesässä ja CaO kilpailee SO <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub> :sta K-yhdisteiden kanssa.	+ Halpa ja helposti saatavilla - Ei varmuutta, että K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> osuus laskee. - Riski, että KCl nousee ja aiheuttaa likaantumista/ korroosiota.
<b>Kaoliini</b> <b>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub></b>	Kaoliini sitoo kaliumia, jolloin enemmän SO <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub> :sta sitoutuu kalsiumin kanssa CaSO <sub>4</sub> :ksi	+ KCl-pitoisuus saadaan hallittua - Hinta (kallis) - Vaikutukset sulfaatin liukoisuuteen olleet tutkimuksissa pieniä.
<b>Rikki S</b>	Rikin palaessa syntyy SO <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub> :sta. KCl reagoi SO <sub>3</sub> :n kanssa muodostaen K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :sta. Osa muodostuvasta SO <sub>2</sub> sitoutuu mm. osittain tuhkan CaO:een	- Lisää SO <sub>2</sub> -päästöjä - Lisää tuhkasta liukenevaa SO <sub>4</sub> :a

Lentotuhkan talteenottovaiheessa voisi myös olla pieni mahdollisuus vaikuttaa alentavasti SO<sub>4</sub>:n liukoisuuteen. Jos laitoksella on käytössä useampiosainen sähkösuodin, niin viimeisen kentän hienon tuhkakajeen erottaminen omaksi virrakseen voisi laskea K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pitoisuutta ja täten myös liukoisuutta. Tällöin karkeampi, määrältään suurempi ja puhtaampi tuhka voidaan ohjata maarakennuskäyttöön. Menetelmää on tutkittu raskasmetallien pitoisuuksien vähentämiseen, mutta ei varsinaisesti liukoisuuksien vähentämiseen.

Tutkituista lentotuhkanäytteistä 56 % täytti MARA-asetuksen sulfaattiliukoisuusvaatimuksen päällystetylle väylärakenteelle (18 000 mg/kg ka.). Mikäli sulfaattien liukoisuusraja-arvo olisi 20 000 mg/kg ka., 64 % tarkastelluista lentotuhkanäytteistä täyttäisi vaatimuksen ja vastaavasti 89 % jos raja-arvo olisi 30 000 mg/kg. Yksi vaihtoehto on tuhkien sijoittaminen merialueiden läheisyyteen, johon on annettu mahdollisuus jo nykyisessä MARA-asetuksessa. Tuhkien tekninen kelpoisuus on myös huomioitava (esim. sulfaattipitoisuuden vaikutus rakenteen stabiilisuuteen). Pieni sementtilisäys tuhkaan todennäköisesti pienentäisi liukenevien sulfaattien määrää ja parantaisi teknisiä ominaisuuksia.

Biomassan polton tuhkat sisältävät ravinteita, joiden hyödyntäminen lannoitevalmisteina olisi toivottavaa kiertotalouden näkökulmasta. Käyttö lannoitevalmisteena saattaisi olla parempi vaihtoehto tuhkillle, joiden maarakennuskäyttöä rajoittaa sulfaattien liukoisuus. Lannoitekäyttö edellyttää kuitenkin tarkkaa polttoaineiden ja tuhkan laadun seuranta, jotta voidaan välttää raskasmetallien ja muiden haitallisten aineiden päätyminen kierto. Mikäli lentotuhkat eivät sellaisenaan täytä lannoitevalmistelainsäädännön vaatimuksia, kannattaa tulevaisuudessa harkita myös niiden käyttöä lannoitevalmisteiden raaka-aineena. Tuhkien sisältämiä ravinteita voidaan erottaa esimerkiksi erilaisin pesumenetelmin. Pesuvesistä voidaan edelleen valmistaa ravinneliukoja tai muita ravinnetuotteita. Tuhkat on myös hyväksytty EU:n alueella vapaasti liikkuvien, CE-merkitettyjen lannoitevalmisteiden raaka-aineiksi, mikäli raaka-aineluokan CMC13 vaatimukset täyttyvät. CE-merkittyjen lannoitevalmisteiden lisäksi voidaan tuhkien käyttöä jatkaa kansallisen lainsäädännön mukaisesti, joka on tällä hetkellä uudistettavana.



Sulfaattien lisäksi haasteita hyötykäytölle saattavat aiheuttaa myös molybdeenin, kromin, kloridien, seleenin, sinkin ja lyijyn liukoisuus. Liukoisuutta ei voida arvioida pitoisuuden perusteella, mutta pitoisuus kertoo maksimissaan liukenevan aineen määrän. Molybdeeni, seleeni ja sinkki ovat kasveille, eläimille ja ihmisille välttämättömiä hivenaineita, mutta suurina pitoisuuksina myrkyllisiä. Ne kertyvät tuhkaan tavanomaisista polttoaineista. Molybdeenin ja seleenin pitoisuudet ovat tyypillisesti hyvin alhaisia, mutta ne liukenevat helposti emäksissä olosuhteissa. Etenkin seleenin liukoisuuden havaittiin kasvavan puun polttoaineosuuden ja pH:n noustessa. Sinkin pitoisuus maaperässä vaihtelee koostumuksen mukaan ja useat sinkkiyhdisteet ovat vesiliukoisia, joten tietyillä alueilla puupolttoaineiden sinkkipitoisuudet saattavat olla korkeampia. Lehtipuussa sinkkipitoisuus on havupuuta korkeampi ja kuoressa sekä lehdissä pitoisuudet ovat runkokuusta suurempia. Sinkki höyrystyy poltossa ja konsentroituu täten lentotuhkaan. Kromin pitoisuudet tuhkanäytteissä vaihtelivat paljon ja etenkin arinakattiloiden lentotuhkissa havaittiin korkeita pitoisuuksia. Kromia kertyy tuhkaan tavanomaisista polttoaineista, mutta myös esimerkiksi kierrätyspuun joukossa saattaa olla kromipitoisia metalleja tai kyllästettyä puuta. Kromi höyrystyy poltossa ja kertyy suurelta osin lentotuhkaan. Myös kromi liukenee emäksisissä olosuhteissa ja liukoisuuden havaittiin täten lisääntyvän puun polttoaineosuuden kasvaessa. Havainnot lyijyn osalta ovat kromin kanssa yhteneväiset. Lyijy on kromia helpommin höyrystyvä ja konsentroituu voimakkaasti lentotuhkaan. Lyijypitoisuutta saattavat normaalien polttoaineiden lisäksi nostaa etenkin kierrätyspuun joukkoon joutuneet metallit ja mahdolliset lyijypitoisia pigmenttejä sisältävät maalit. Kloridit puolestaan ovat erittäin helppoliukoisia ja niiden liukeneminen lentotuhkanäytteistä kasvaa puun polttoaineosuuden kasvaessa. Kuusen ja männyn kuori, oksat ja neulaset sisältävät enemmän klooria, kuin ydinpuu. Puupolttoaineita enemmän klooria on muun muassa oljessa.

Kiinteistä biopolttoaineista muodostuneiden tuhkien lannoitekäyttöä rajoittavat useimmiten raja-arvoja korkeammat kadmiumin, arseenin, lyijyn ja sinkin pitoisuudet. Kaikki nämä raskasmetallit ovat poltossa helposti höyrystyviä ja konsentroituvat voimakkaasti lentotuhkaan. Lisäksi alhaisen tuhkapitoisuuden omaavilla polttoaineilla raskasmetallien pitoisuudet ovat suhteessa suurempia, kun pitoisuutta laimentavia alkuaineita (esim. Al ja Si) on vähemmän. Kadmiumia ja sinkkiä kertyy tyypillisesti tuhkaan puupolttoaineista ja arseenia turpeesta. Korkea sinkkipitoisuus on yleistä etenkin puuta polttavien arinakattiloiden lentotuhkissa, joihin sinkki voimakkaasti konsentroituu. Joissakin tutkimuksissa on myös saatu viitteitä siitä, että osa sinkistä saattaa olla peräisin korroosionestotarkoituksessa sinkittyjen kuljetin- ja kattilapintojen kulumisesta. Turvesoiden arseenipitoisuuksissa on suuria eroja, minkä johdosta myös polttoturpeen ja muodostuvien tuhkien arseenipitoisuuksissa on vaihtelua. Arseenin ja lyijyn pitoisuuksia voivat nostaa myös mahdollisesti puhtaan kierrätyspuun joukkoon eksynyt kierrätyspuu tai lyijypitoisia pigmenttejä sisältävä maalattu puu. Myös sinkkiä on käytetty valkoisena pigmenttinä.



## 7. Yhteenveto

---

Kivihillen ja turpeen käytön voimakas väheneminen viime aikoina on lisännyt kiinteiden biopolttoaineiden eli lähinnä erilaisten puupolttoaineiden käyttöä sähkön ja lämmön tuotannossa. Biopolttoaineiden osuuden kasvun on havaittu vaikuttavan muodostuvien tuhkien laatuun ja edelleen hyötykäyttökelpoisuuteen. Tämän LAATUTUHKA-tutkimuksen tavoitteena oli tuottaa tietoa kiinteiden biopolttoaineiden käytön vaikutuksesta muodostuvien tuhkien laatuun sekä mahdollisuuksista laadunhallintaan. Tässä tutkimuksessa laadulla tarkoitetaan tuhkien kokonaispitoisuuksia ja liukoisuusominaisuuksia, teknistä soveltuvuutta esimerkiksi maarakentamiseen ei huomioitu.

Tutkimus suoritettiin analysoimalla noin 20:ltä puuta ja/tai turvetta polttavalta laitokselta saatuja tuhka-analyysitietoja. Tutkijoiden käyttöön saatiin yli 200 tuhkanäytteen analyysitiedot laitoksilta, jotka edustivat eri kattilatyyppejä ja joiden kokoluokka vaihteli 2,5–400 MW<sub>pa</sub>. Analysoidut tuhkat olivat kokoomanäytteitä, jotka oli otettu osana laitosten normaalia toimintaa ja analysoitu laitosten omien käytäntöjen mukaisesti. Analyysitietojen lisäksi laitokset toimittivat tietoa tuhkanäytteenottojaksosta vastaavista polttoaineista, sekä tarvittavat kattila- ja prosessi-parametritiedot mahdollisuuksien mukaan.

Mahdollisia haasteita tuhkien hyötykäyttökelpoisuudessa tunnistettiin vertaamalla tuhka-analyysituloksia lannoiteasetuksen, MARA-asetuksen ja kaatopaikkakelpoisuuden raja-arvoihin. Soveltuvuusarvioinnin pohjalta todettiin, että sulfaattien liukoisuus on merkittävin biomassatuhkien ilmoitusmenettelyllä tapahtuvaa maarakennuskäyttöä rajoittava tekijä. Sulfaatteja liukenee eniten leijukerrospolton lentotuhkista. Sulfaattien lisäksi tuhkista liukenee etenkin molybdeeniä, kromia, klorideja ja seleeniä. Käyttöä lannoitevalmisteena rajoittaa yleisimmin raja-arvoa suurempi kadmiumin tai arseenin pitoisuus. Osassa tuhkanäytteitä havaittiin myös raja-arvot ylittäviä pitoisuuksia orgaanisia haitta-aineita, bentseeniä ja naftaleeniä.

Tutkimuksessa havaittiin, että sulfaattien liukoisuus kasvaa puun polttoaineosuuden kasvaessa. Puupolttoaineiden kaliumpitoisuus on korkeampi kuin turpeella ja lisäksi tuhkapitoisuus on alhaisempi, joten puun mukana polttoon päätyy huomattavasti enemmän kaliumia suhteessa sisään menevään tuhkamäärään kuin turpeella ja tuhkaan muodostuu liukoista kaliumsulfaattia. Polttoon ohjautuvan kaliumin määrään ei juurikaan voida vaikuttaa, koska se tarkoittaisi puupolttoaineiden käytön rajoittamista ja esimerkiksi turpeen käytön lisäämistä. Myös peltobiomassoissa, kuten esimerkiksi oljessa, on paljon kaliumia.

Yksi keino vaikuttaa tuhkakemiaan ja tätä kautta muodostuvien tuhkien laatuun voisi olla polton lisäaineiden käyttö. Tunnetuimpia lisäaineita ovat kaoliini, kalkkikivi, dolomiitti, alkuainerikki ja sulfaattiliuokset, joita käytetään tavallisesti korroosion, likaantumisen ja päästöjen hallintaan. Rikkiä sisältävät lisäaineet todennäköisesti vain lisäävät sulfaattien liukoisuutta tuhkista. Kaoliinin ja kalkkikiven lisäys taas voivat lisätä kattilakorroosion ja lämmönsiirtopintojen likaantumisen riskiä.

Biomassan polton tuhkat sisältävät ravinteita, joiden hyödyntäminen lannoitevalmisteina olisi toivottavaa kiertotalouden näkökulmasta. Käyttö lannoitevalmisteena saattaisi olla parempi vaihtoehto tuhkille, joiden maarakennuskäyttöä rajoittaa sulfaattien liukoisuus. Lannoitekäyttö edellyttää kuitenkin tarkkaa polttoaineiden ja tuhkan laadun seurantaa, jotta voidaan välttää rakasmetallien ja muiden haitallisten aineiden päätyminen lannoitevalmisteisiin.



## 8. Lähdeviitteet

---

- Alakangas, E., Hurskainen, M., Laatikainen-Luntama, J., Korhonen, J., 2016. Suomessa käytettyjen polttoaineiden ominaisuuksia. VTT Technology 258.  
<https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/technology/2016/T258.pdf>
- Davidsson, K. O., Steenari, B.-M., Eskilsson, D., 2007. Kaolin Addition during Biomass Combustion in a 35 MW Circulating Fluidized-Bed Boiler. Energy & Fuels 2007, 21, pp. 1959-1966.
- Pajukallio, A-M, Wahlström, M. & Alasaarela, E., 2011. Maarakentamisen uusiomateriaalit Ympäristökelpoisuuden osoittaminen ja tuotteistaminen. Ympäristöministeriön raportteja 11 | 2011.
- Ruokavirasto, 2021. Lannoitevalmisteiden valmistustilastot, Lannoitteet 2005–2020, 25.10.2021. Saatavilla: [https://www.ruokavirasto.fi/globalassets/yritykset/lannoiteala/tilastot/valmistus\\_lannoitteet.pdf](https://www.ruokavirasto.fi/globalassets/yritykset/lannoiteala/tilastot/valmistus_lannoitteet.pdf), viitattu 31.8.2022.
- Werkelin, J., 2008. Ash-forming elements and their chemical forms in woody biomass fuels. Report 08-06. Academic Dissertation, Laboratory of Inorganic Chemistry. Turku; Åbo Akademi.
- Zevenhoven, M., Yrjas, P., Hupa, M., 2010. Ash-Forming Matter and Ash-Related Problems. In: Handbook of Combustion Vol. 4: Solid Fuels. Edited by Maximilian Lackner, Franz Winter, and Avinash K. Agarwal. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 978-3-527-32449-1

## 9. Liitteet

---

- Liite 1 Yhteenveto tuhkanäytteiden metallipitoisuuksista ja liukoisuusominaisuuksista.



Taulukko 14. Metallien pitoisuudet hankkeessa tarkastelun kohteena olleissa lentotuhkanäytteissä verrattuna lannoitekäytön raja-arvoihin. Lentotuhkanäytteet olivat laitosten normaalissa toiminnassa otettuja kokoomanäytteitä turvetta ja puuta polttavilta laitoksilta.

Alkuaine	Analysoitujen näytteiden lukumäärä	Pitoisuus tuhkanäytteissä mg/kg ka.				Tuhkalannoitteet			
		min	max	ka.	med	Muu käyttö		Metsätalous	
						Raja-arvo mg/kg ka.	Yli-tykset, kpl	Raja-arvo mg/kg ka.	Yli-tykset, kpl
Arseeni	69	1	420	38	27	25	36	40	19
Elohopea	69	0,04	1,4	0,4	0,4	1,0	3	1,0	3
Kadmium	69	0,2	22	6	5	2,5	61	25	0
Kromi	69	15	1200	96	72	300	2	300	2
Kupari	69	44	730	148	130	600	1	700	1
Lyijy	69	8	1400	103	50	100	15	150	11
Nikkeli	68	3	820	63	50	100	4	150	3
Sinkki	69	74	9000	1359	830	1500	21	4500	3

Taulukko 15. Yhteenvedo lentotuhkanäytteiden liukoisuusominaisuuksista ja vertailu MARA-asetuksen raja-arvoihin. Lentotuhkanäytteitä oli mukana tarkastelussa 108 kpl.

Haitallinen aine	Liukoisuus tuhkanäytteistä, mg/kg ka.				Liukoisuusraja-arvo maarakentamiskohteessa, mg/kg ka. (L/S 10) ja ylittävien näytteiden lukumäärä, kpl											
					Väylä				Kenttä,				Teollisuus- ja varasto-rakennuksen pohjarakenne		Tuhka-mursketie	
	min	max	ka.	med.	Peitetty		Päällystetty		Peitetty		Päällystetty		Raja-arvo	Ylitykset	Raja-arvo	Ylitykset
					Raja-arvo	Ylitykset	Raja-arvo	Ylitykset	Raja-arvo	Ylitykset	Raja-arvo	Ylitykset				
Sb	0,01	0,12	0,02	0,01	0,7	0	0,7	0	0,3	0	0,7	0	0,7	0	0,7	0
As	0,01	0,30	0,03	0,01	1	0	2	0	0,5	0	1,5	0	2	0	2	0
Ba	0,5	120	9	3	40	8	100	1	20	11	60	3	100	1	80	3
Cd	0,005	0,02	0,01	0,01	0,04	0	0,06	0	0,04	0	0,06	0	0,06	0	0,06	0
Cr	0,02	440,0	8,7	1,3	2	36	10	14	0,5	84	5	24	10	14	5	24
Cu	0,02	1,20	0,09	0,05	10	0	10	0	2	0	10	0	10	0	10	0
Pb	0,005	58,0	1,2	0,1	0,5	26	2	11	0,5	26	2	11	2	11	1	19
Mo	0,07	17,0	4,1	4,0	1,5	93	6	18	0,5	106	6	18	6	18	2	82
Ni	0,01	0,1	0,02	0,01	2	0	2	0	0,4	0	1,2	0	2	0	2	0
Se	0,01	1,3	0,32	0,24	1	4	1	4	0,4	28	1	4	1	4	1	4
Zn	0,02	938	16	0,3	15	8	15	8	4	20	12	8	15	8	15	8
V	0,01	1,4	0,2	0,05	2	0	3	0	2	0	3	0	3	0	3	0
Hg	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03	2	0,03	2	0,01	2	0,03	2	0,03	2	0,03	2
Cl <sup>-</sup>	53	13 000	2 459	1 860	3 200	25	11 000	3	800	78	2 400	43	11 000	3	4 700	13
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	110	82 775	16 452	16 000	5 900	74	18 000	44	1 200	96	10 000	67	18 000	44	6 500	72
F <sup>-</sup>	0,5	101	11	9	50	2	150	0	10	38	50	2	150	0	100	1
DOC	7	540	105	89	500	1	500	1	500	1	500	1	500	1	500	1

Taulukko 16. Yhteenvedo tutkimuksessa mukana olleiden lentotuhkanäytteiden liukoisuusominaisuuksista verrattuna kaatopaikkakelpoisuuden raja-arvoihin. Lentotuhkanäytteitä oli mukana tarkastelussa 108 kpl, mutta TDS-määritystulokset olivat käytettävissä 73 näytteestä.

Aine	Liukoisuus tuhkanäytteistä, mg/kg ka.				Kaatopaikkakelpoisuuden raja-arvo, mg/kg ka. (L/S 10) ja ylittävien näytteiden lukumäärä, kpl.					
	min	max	ka.	med.	Jätteen kelpoisuus pysyvän jätteen kaatopaikalle		Jätteen kelpoisuus tavanomaisen jätteen kaatopaikalle		Jätteen kelpoisuus vaarallisen jätteen kaatopaikalle	
					Raja-arvo	Ylitykset	Raja-arvo	Ylitykset	Raja-arvo	Ylitykset
Arseeni, As	0,01	0,30	0,03	0,01	0,5	0	2	0	25	0
Barium, Ba	0,5	120	9	3	20	11	100	1	300	0
Kadmium, Cd	0,005	0,02	0,01	0,01	0,04	0	1	0	5	0
Kromi, Cr	0,02	440,0	8,7	1,3	0,5	84	10	14	70	2
Kupari, Cu	0,02	1,20	0,09	0,05	2	0	50	0	100	0
Elohopea, Hg	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	2	0,2	0	2	0
Molybdeeni, Mo	0,07	17,0	4,1	4,0	0,5	106	10	1	30	0
Nikkeli, Ni	0,01	0,1	0,02	0,01	0,4	0	10	0	40	0
Lyijy, Pb	0,005	58,0	1,2	0,1	0,5	26	10	2	50	1
Antimoni, Sb	0,01	0,12	0,02	0,01	0,06	5	0,7	0	5	0
Seleen, Se	0,01	1,3	0,32	0,24	0,1	86	0,5	16	7	0
Vanadiini, V	0,01	1,4	0,2	0,05			-		-	
Sinkki, Zn	0,02	938	16	0,3	4	20	50	3	200	2
Kloridi, Cl <sup>-</sup>	53	13 000	2 459	1 860	800	78	15 000	0	25 000	0
Fluoridi, F <sup>-</sup>	0,5	101	11	9	10	38	150	0	500	0
Sulfaatti, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	110	82 775	16 452	16 000	1 000	97	20 000	39	50 000	2
Fenoli-indeksi					1		-		-	
DOC	7	540	105	89	500	1	800	0	1 000	0
TDS	6 400	360 935	59 945	42 000	4 000	73	60 000	27	100 000	6



Taulukko 17. Metallien pitoisuudet hankkeessa tarkastelun kohteena olleissa pohjatuhkanäytteissä verrattuna lannoitekäytön raja-arvoihin. Pohjatuhkanäytteet olivat laitosten normaalissa toiminnassa otettuja kokoomanäytteitä turvetta ja puuta polttavilta laitoksilta.

Alkuaine	Analysoitujen näytteen lukumäärä	Pitoisuus tuhkanäytteissä mg/kg ka.				Tuhkalannoitteet			
		min	max	ka.	med	Muu käyttö		Metsätalous	
						Raja-arvo mg/kg ka.	Yli-tykset, kpl	Raja-arvo mg/kg ka.	Yli-tykset, kpl
Arseeni	49	3	81	14	5	25	8	40	4
Elohopea	48	0,01	0,42	0,08	0,04	1,0	0	1,0	0
Kadmium	49	0,2	9	1	0,8	2,5	0	25	0
Kromi	49	8	360	44	25	300	1	300	1
Kupari	48	10	290	71	44	600	0	700	0
Lyijy	49	2	220	13	5	100	1	150	1
Nikkeli	48	5	360	32	14	100	2	150	2
Sinkki	49	36	2100	429	290	1500	3	4500	0



Taulukko 18. Yhteenvedo pohjatuhkanäytteiden liukoisuusominaisuuksista ja vertailu MARA-asetuksen raja-arvoihin. Pohjatuhkanäytteitä oli mukana tarkastelussa 96 kpl.

Haitallinen aine	Liukoisuus tuhkanäytteistä, mg/kg ka.				Liukoisuusraja-arvo maarakentamiskohteessa, mg/kg ka. (L/S 10) ja ylittävien näytteiden lukumäärä, kpl											
					Väylä				Kenttä,				Teollisuus- ja varasto-rakennuksen pohjarakenne		Tuhka-mursketie	
	min	max	ka.	med.	Peitetty		Päällystetty		Peitetty		Päällystetty		Raja-arvo	Ylitykset	Raja-arvo	Ylitykset
					Raja-arvo	Ylitykset	Raja-arvo	Ylitykset	Raja-arvo	Ylitykset	Raja-arvo	Ylitykset				
Sb	0,01	0,30	0,02	0,01	0,7	0	0,7	0	0,3	0	0,7	0	0,7	0	0,7	0
As	0,01	0,21	0,04	0,02	1	0	2	0	0,5	0	1,5	0	2	0	2	0
Ba	0	155	7	3	40	4	100	1	20	5	60	2	100	1	80	1
Cd	0,001	0,02	0,01	0,01	0,04	0	0,06	0	0,04	0	0,06	0	0,06	0	0,06	0
Cr	0,01	1,3	0,2	0,1	2	0	10	0	0,5	9	5	0	10	0	5	0
Cu	0,02	0,2	0,1	0,1	10	0	10	0	2	0	10	0	10	0	10	0
Pb	0,01	1,2	0,03	0,01	0,5	1	2	0	0,5	1	2	0	2	0	1	1
Mo	0,03	3,6	0,4	0,2	1,5	2	6	0	0,5	23	6	0	6	0	2	1
Ni	0,01	0,1	0,02	0,01	2	0	2	0	0,4	0	1,2	0	2	0	2	0
Se	0,02	0,5	0,1	0,04	1	0	1	0	0,4	1	1	0	1	0	1	0
Zn	0,02	20	0,4	0,05	15	1	15	1	4	2	12	1	15	1	15	1
V	0,01	2,8	0,4	0,2	2	1	3	0	2	1	3	0	3	0	3	0
Hg	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03	0	0,03	0	0,01	0	0,03	0	0,03	0	0,03	0
Cl <sup>-</sup>	25	670	101	51	3 200	0	11 000	0	800	0	2 400	0	11 000	0	4 700	0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	50	52 000	4 357	1 265	5 900	24	18 000	2	1 200	49	10 000	16	18 000	2	6 500	24
F <sup>-</sup>	1	15	6	5	50	0	150	0	10	1	50	0	150	0	100	0
DOC	13	580	70	50	500	1	500	1	500	1	500	1	500	1	500	1

Taulukko 19. Yhteenvedo tutkimuksessa mukana olleiden pohjatuhkanäytteiden liukoisuusominaisuuksista verrattuna kaatopaikkakelpoisuuden raja-arvoihin. Pohjatuhkanäytteitä oli mukana tarkastelussa 96 kpl, mutta TDS-määrittelytulokset olivat käytettävissä 56:sta näytteestä.

Aine	Liukoisuus tuhkanäytteistä, mg/kg ka.				Kaatopaikkakelpoisuuden raja-arvo, mg/kg ka. (L/S 10) ja ylittävien näytteiden lukumäärä, kpl.					
	min	max	ka.	med.	Jätteen kelpoisuus pysyvän jätteen kaatopaikalle		Jätteen kelpoisuus tavomaisen jätteen kaatopaikalle		Jätteen kelpoisuus vaarallisen jätteen kaatopaikalle	
					Raja-arvo	Ylitykset	Raja-arvo	Ylitykset	Raja-arvo	Ylitykset
Arseeni, As	0,01	0,21	0,04	0,02	0,5	0	2	0	25	0
Barium, Ba	0	155	7	3	20	5	100	1	300	0
Kadmium, Cd	0,001	0,02	0,01	0,01	0,04	0	1	0	5	0
Kromi, Cr	0,01	1,3	0,2	0,1	0,5	9	10	0	70	0
Kupari, Cu	0,02	0,2	0,1	0,1	2	0	50	0	100	0
Elohopea, Hg	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0	0,2	0	2	0
Molybdeeni, Mo	0,03	3,6	0,4	0,2	0,5	23	10	0	30	0
Nikkeli, Ni	0,01	0,1	0,02	0,01	0,4	0	10	0	40	0
Lyijy, Pb	0,01	1,2	0,03	0,01	0,5	1	10	0	50	0
Antimoni, Sb	0,01	0,30	0,02	0,01	0,06	4	0,7	0	5	0
Seleen, Se	0,02	0,5	0,1	0,04	0,1	8	0,5	0	7	0
Vanadiini, V	0,01	2,8	0,4	0,2			-		-	
Sinkki, Zn	0,02	20	0,4	0,05	4	2	50	0	200	0
Kloridi, Cl <sup>-</sup>	25	670	101	51	800	0	15 000	0	25 000	0
Fluoridi, F <sup>-</sup>	1	15	6	5	10	1	150	0	500	0
Sulfaatti, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	50	52 000	4 357	1 265	1 000	55	20 000	2	50 000	1
Fenoli-indeksi					1		-		-	
DOC	13	580	70	50	500	1	800	0	1 000	0
TDS	320	88 000	12 324	7 225	4 000	36	60 000	1	100 000	0

Taulukko 20. Yhteenvedo tutkimuksessa mukana olleiden tuhkanäytteiden orgaanisten haitta-aineiden pitoisuuksista ja vertailu MARA-asetuksen raja-arvoihin.

Haitallinen aine tai yhdiste	Analysoitujen näytteiden lukumäärä	Pitoisuus tuhkanäytteissä, mg/kg ka.				Pitoisuusraja-arvo maarakentamiskohteessa, mg/kg ka. ja ylittävien näytteiden lukumäärä, kpl.								Teollisuus- ja varasto-rakennuksen pohjarakenne, jätteen kerrospaksuus ≤ 1,5 m		Tuhka-mursketie, jätteen kerrospaksuus ≤ 0,2 m	
						Väylä, jätteen kerrospaksuus ≤ 1,5 m				Kenttä, jätteen kerrospaksuus ≤ 1,5 m							
		min	max	ka.	med	Peitetty		Päällystetty		Peitetty		Päällystetty		Raja-arvo	Ylitykset	Raja-arvo	Ylitykset
						Raja-arvo	Ylitykset	Raja-arvo	Ylitykset	Raja-arvo	Ylitykset	Raja-arvo	Ylitykset				
<b>Lentotuhkanäytteet</b>																	
Bentseeni	30	0,01	16	1,24	0,05	0,2	8	0,2	8	0,02	16	0,2	8	0,02	16	0,2	8
Naftaleeni	104	0,01	69	2	0,1	5	9	5	9	5	9	5	9	5	9	5	9
PAH-yhdisteet	108	0,08	200	6	0,5	30	4	30	4	30	4	30	4	30	4	30	4
<b>Pohjatuhkanäytteet</b>																	
Bentseeni	25	0,01	4	0,17	0,02	0,2	1	0,2	1	0,02	4	0,2	1	0,02	4	0,2	1
Naftaleeni	95	0,01	7	0,2	0,02	5	1	5	1	5	1	5	1	5	1	5	1
PAH-yhdisteet	95	0,01	7	0,5	0,2	30	0	30	0	30	0	30	0	30	0	30	0

**Certificate Of Completion**

Envelope Id: 90AAAA51D1264510A70D7F45F2558E7E	Status: Completed
Subject: Please Sign: VTT-CR-00704-22.pdf	
Source Envelope:	
Document Pages: 43	Signatures: 1
Certificate Pages: 1	Initials: 0
AutoNav: Enabled	Envelope Originator:
Envelopeld Stamping: Enabled	Christina Vähävaara
Time Zone: (UTC+02:00) Helsinki, Kyiv, Riga, Sofia, Tallinn, Vilnius	Vuorimiehentie 3, Espoo, .., . P.O Box1000,FI-02044 Christina.Vahavaara@vtt.fi IP Address: 130.188.17.16

**Record Tracking**

Status: Original	Holder: Christina Vähävaara	Location: DocuSign
02 September 2022   09:43	Christina.Vahavaara@vtt.fi	

**Signer Events**

Janne Kärki  
Janne.Karki@vtt.fi  
Research Team Leader  
Security Level: Email, Account Authentication (None), Authentication

**Signature**

DocuSigned by:  
  
24500E2D08A648F...  
Signature Adoption: Pre-selected Style  
Using IP Address: 130.188.17.16

**Timestamp**

Sent: 02 September 2022 | 09:46  
Viewed: 02 September 2022 | 10:57  
Signed: 02 September 2022 | 10:59

**Authentication Details**

SMS Auth:  
Transaction: 660BF4CEEB8404049195550F552A3DAF  
Result: passed  
Vendor ID: TeleSign  
Type: SMSAuth  
Performed: 02 September 2022 | 10:56  
Phone: +358 40 7510053

**Electronic Record and Signature Disclosure:**  
Not Offered via DocuSign

In Person Signer Events	Signature	Timestamp
<b>Editor Delivery Events</b>	<b>Status</b>	<b>Timestamp</b>
<b>Agent Delivery Events</b>	<b>Status</b>	<b>Timestamp</b>
<b>Intermediary Delivery Events</b>	<b>Status</b>	<b>Timestamp</b>
<b>Certified Delivery Events</b>	<b>Status</b>	<b>Timestamp</b>
<b>Carbon Copy Events</b>	<b>Status</b>	<b>Timestamp</b>
<b>Witness Events</b>	<b>Signature</b>	<b>Timestamp</b>
<b>Notary Events</b>	<b>Signature</b>	<b>Timestamp</b>
<b>Envelope Summary Events</b>	<b>Status</b>	<b>Timestamps</b>
Envelope Sent	Hashed/Encrypted	02 September 2022   09:46
Certified Delivered	Security Checked	02 September 2022   10:57
Signing Complete	Security Checked	02 September 2022   10:59
Completed	Security Checked	02 September 2022   10:59
<b>Payment Events</b>	<b>Status</b>	<b>Timestamps</b>