

The VTT logo consists of the letters 'VTT' in a bold, white, sans-serif font, centered within a solid black square.

# Kiinteiden biopolttoaineiden tuhkien laatu

Energia-alan tutkimusseminaari 7.2.2023

Kirsi Korpijärvi,  
Timo Leino, Margareta Wahlström

02/02/2023 VTT – beyond the obvious

# Lähtökohta ja tavoite

Tietojen keräys

Laatuhaasteiden tunnistaminen

Laatuun vaikuttavat tekijät

Ratkaisuehdotukset

# VTT toteutti LAATUTUHKA –projektin Ympäristöpoolin toimeksiannosta

## Lähtökohta

- Kiinteät biopolttoaineet, etenkin puupolttoaineet korvaavat entistä enemmän kivihiilen ja turpeen käyttöä lämpö- ja voimalaitoksissa.
- Biopolttoaineiden osuuden kasvun on havaittu vaikuttavan muodostuvien tuhkien laatuun (kokonaispitoisuudet & liukoisuudet) ja edelleen hyötykäyttömahdollisuuksiin.
- Polttoainemuutosten vaikutusta tuhkien laatuun ei tunneta riittävästi, jotta laatua voitaisiin hallita.



# LAATUTUHKA -projektin tavoitteet olivat

- Tuottaa ja jakaa tietoa toiminnanharjoittajille kiinteiden biopolttoaineiden käytön vaikutuksesta muodostuvien tuhkien laatuun sekä mahdollisuuksista laadunhallintaan.
- Vaikuttavina tekijöinä tarkastella mm. biopolttolajeja & niiden osuuksia, polttotekniikkaa, kuormatasoa.
- Tunnistaa mahdolliset kriittiset aineet, jotka aiheuttavat haasteita tuhkien hyötykäytölle.
- Esittää ratkaisuja tuhkien laadun hallintaan ja hyötykäyttömahdollisuuksien parantamiseen.

**LAATU** tässä tutkimuksessa

=

kokonaispitoisuudet & liukoisuudet,  
ei tekninen soveltuvuus



Lähtökohta ja tavoite

# Tietojen keräys

Laatuaasteiden  
tunnistaminen

Laatuun vaikuttavat tekijät

Ratkaisuehdotukset

# Tutkimusta varten tietoja kerättiin yli 20:ltä puupolttoaineita ja turvetta polttavalta laitokselta

- Laitosten kokoluokka vaihteli 2,5 – 400 MW<sub>pa</sub>
- Kaikki kattilatyypit edustettuina (CFB, BFB, Arina, PF)

CFB	BFB	Arina
<ul style="list-style-type: none"><li>• 3 isoa laitosta</li><li>• sama teknologia</li><li>• hieman eroa polttoaineissa</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• 2 isoa, 2 keskikokoista ja 3 pienehköä laitosta</li><li>• polttoaine-erot</li><li>• rikinsyötön vaikutus</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• 2 laitosta,</li><li>• polttoaine-erot</li></ul>

Lisätietojen keräys valituilta laitoksilta

- Yli 200 tuhka-analyysitodistusta
  - 103 lentotuhkaa
  - 5 kattila- tai seostuhkaa
  - 96 pohjatuhkaa
- Polttoainetietoja
- Kattilatietoja
- Näytteenottotietoja

# Kuinka näkemys tilanteesta mukana olleilla laitoksilla muodostettiin?

- Laitokset toimittivat tutkimusta varten **omassa normaalissa laadunseurannassa** otettujen ja analysoitujen tuhkanäytteiden tuloksia
  - Kokoomanäytteitä, kunkin laitoksen tavanomaisten käytäntöjen mukaisesti.
  - Joiltakin laitoksilta yksi, toisilta useampia analyysituloksia eri ajankohdista.
  - Analyysit oli tehty eri laboratorioissa hyötykäyttökelpoisuuden (MARA tai lannoite) ja kaatopaikkakelpoisuuden määrittämiseksi asianmukaisilla menetelmillä.
- Laatuarviointi tehtiin vertaamalla analyysituloksia (kokonaispitoisuudet & liukoisuudet) lannoitelainsäädännön, maarakentamisen (MARA-asetus) ja kaatopaikkakelpoisuuden raja-arvoihin.

# Laatuarvioinnissa käytetyt keskeiset raja-arvot Lannoite- ja maarakennuskelpoisuus

## Lannoiteasetus MMMa 24/2011

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 varastorakennuksen pohjarakenne, jätteen kerrospaksuus ≤ 1,5 m	Tuhka- mursketie, jätteen kerrospaksuus ≤ 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

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

Haitallinen aine tai yhdiste	Pitoisuusraja-arvo maarakentamiskohteessa, mg/kg ka.					
	Väylä, jätteen kerrospaksuus ≤ 1,5 m		Kenttä, jätteen kerrospaksuus ≤ 1,5 m		Teollisuus- ja varastorakennuksen 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
Oljyhilivedyt C10-C40	500	500	500	500	300	500

Asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa  
Vna 843/2017



# Laatuarvioinnissa käytetyt keskeiset raja-arvot

## Kaatopaikkakelpoisuus

Aine	Kaatopaikkakelpoisuuden raja-arvo, mg/kg ka. (L/S 10)		
	Jätteen kelpoisuus pysyvän jätteen kaatopaikalle	Jätteen kelpoisuus tavanomaisen 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
Seleen, Se	0,1	0,5	7
Vanadiini, V		-	-
Sinkki, Zn	4	50	200
Kloridi, Cl	800	15 000	25 000
Fluoridi, F	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

Valtioneuvoston asetus kaatopaikoista, Vna 331/2013

Lähtökohta ja tavoite

Tietojen keräys

# Laatuhaasteiden tunnistaminen

Laatuun vaikuttavat tekijät

Ratkaisuehdotukset

# Yleiskuvan muodostaminen laadusta, esimerkkinä leijupolton lentotuhkat

	Ei sovellu
	Soveltuu
	Ei tutkittu
	Ravinnevaatimukset eivät täyty
	Täyttää tiukemmat vaatimukset

Rivi taulukossa = 1 tuhkanäyte

CFB, 34 tuhkanäytettä kolmelta eri laitokselta

Lannoitevalmiste		Maarakentaminen						Kaatopaikkakelpoisuus		
Muu kuin metsäkäyttö	Metsälannoite	Väylä peitetty	Väylä päälystetty	Kenttä peitetty	Kenttä päälystetty	Rakennuksen pohjarakenne	Tuhka-murskete	Pysyvä jäte	Tavanomaisen jäte	Vaarallinen jäte

BFB, 62 tuhkanäytettä kymmeneltä eri laitokselta

Lannoitevalmiste		Maarakentaminen						Kaatopaikkakelpoisuus		
Muu kuin metsäkäyttö	Metsälannoite	Väylä peitetty	Väylä päälystetty	Kenttä peitetty	Kenttä päälystetty	Rakennuksen pohjarakenne	Tuhka-murskete	Pysyvä jäte	Tavanomaisen jäte	Vaarallinen jäte

# Yhteenvedo lentotuhkanäytteiden liukoisuusominaisuuksista, näytteitä 108 kpl

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

Musta luku = ko. raja-arvon ylittäneiden näytteiden lukumäärä

# Yhteenvedo havaituista laatuhaasteista

- **Sulfaattien liukoisuus** on merkittävin tuhkien maarakennuskäyttöä rajoittava tekijä.
  - Sulfaatteja liukenee eniten leijukerrospolton lentotuhkista
  - Sulfaattien liukoisuus rajoittaa myös pohjatuhkien maarakennuskäyttöä.
- Sulfaattien lisäksi tuhkista liukenee etenkin **molybdeeniä, kromia, klorideja, seleeniä, sinkkiä ja lyijyä**.
- Yhdestäkään tarkastellusta tuhkanäytteestä ei liuennut MARA-asetuksen raja-arvoja ylittävää määrää antimonia, arseenia, kadmiumia, kuparia tai nikkeliä.
- Lannoitekäyttöä rajoittaa yleisimmin raja-arvoja korkeampi **kadmiumin tai arseenin** pitoisuus. Etenkin arinapolton tuhkissa havaittiin myös muita raskasmetalleja.
- Tuhkanäytteissä havaittiin myös maarakentamisen raja-arvoja ylittäviä pitoisuuksia **bentseeniä ja naftaleenia**.

Lähtökohta ja tavoite

Tietojen keräys

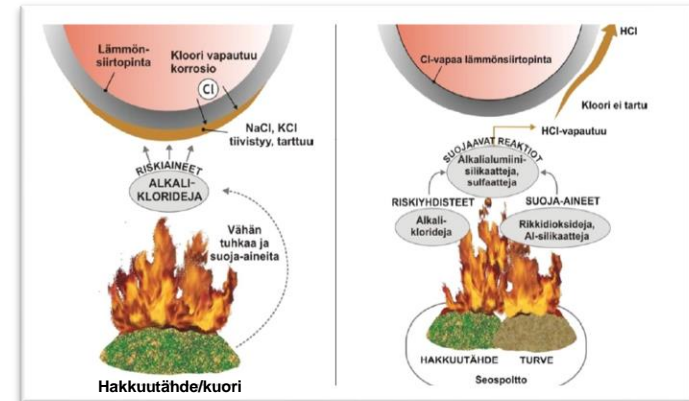
Laatuhaasteiden tunnistaminen

# Laatuun vaikuttavat tekijät

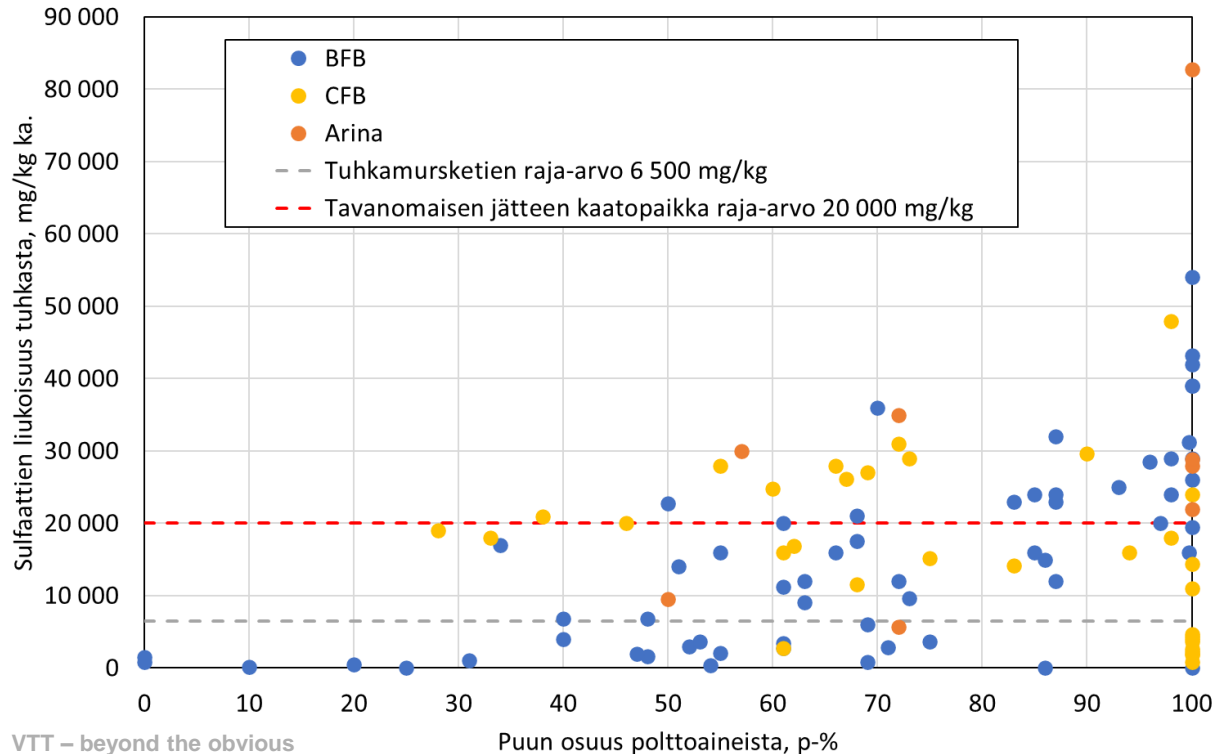
Ratkaisuehdotukset

# Mistä sulfaatit muodostuvat ja miksi niitä liukenee?

- Polttoaineiden rikkipitoisuus oleellinen sekä päästöjen ( $\text{SO}_2$ ), että tuhkakemian näkökulmasta
  - Tulistimien likaantumisen ja kuumakorroosion riski kasvavat poltettaessa klooria ja alkaleja
  - Rikki muodostaa alkalien kanssa sulfaatteja ja estää täten korroosiota ja likaantumista aiheuttavan KCl:n muodostumisen, ja Cl poistuu prosessista kaasumaisena HCl:na
  - Rikki voi tulla prosessiin polttoaineiden mukana tai sitä voidaan syöttää esim. alkuainerikkinä
  - Polttoturpeen rikkipitoisuus on tyypillisesti 0,05 – 0,3 p-% ja puupolttoaineiden < 0,05 p-%
- Liukoisia sulfaatteja muodostavat kirjallisuuden mukaan  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  &  $\text{Al}^{3+}$ 
  - Puupolttoaineissa paljon kaliumia
    - Sahanpuru 0,02 – 0,15 %
    - Kuori 0,1 – 0,5 %
    - Hakkuutähdehake 0,1 – 0,4 %
    - Vanerimurske 0,7 %
    - Polttoturve 0,02 %
  - Tuhkista liukenee etenkin  $\text{K}_2\text{SO}_4$

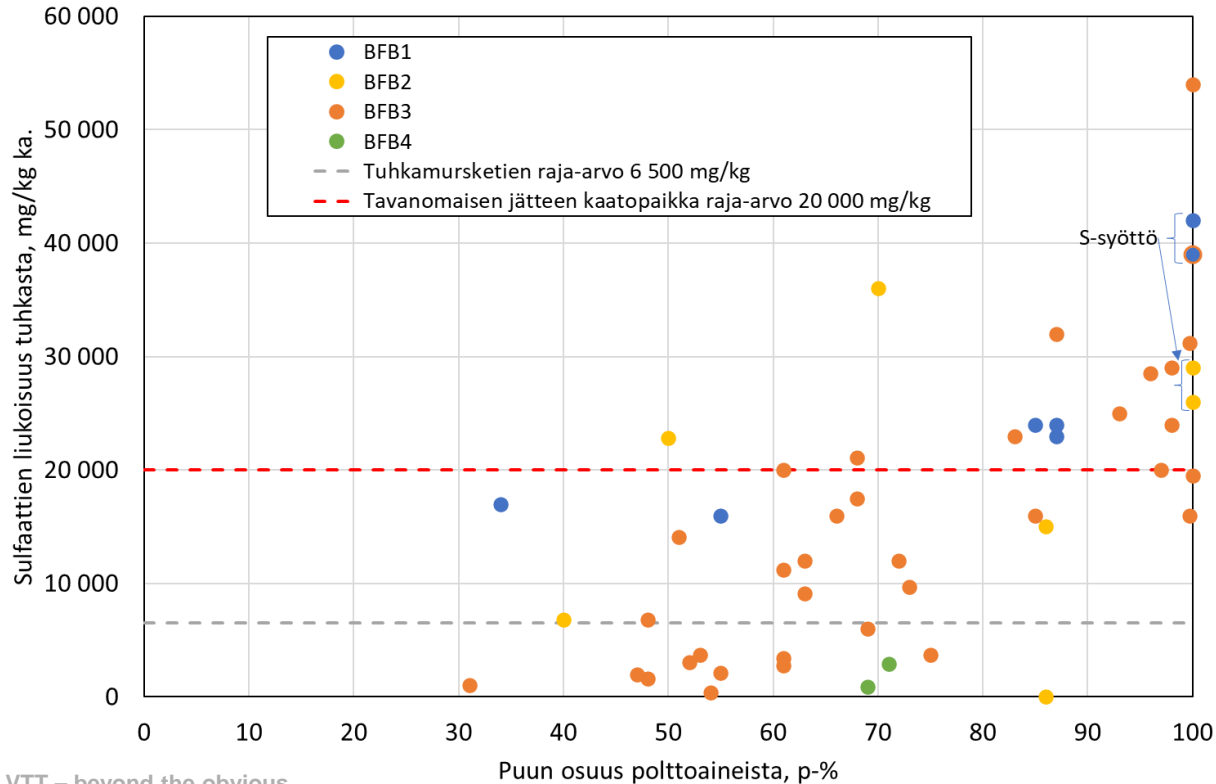


# Puun/turpeen polttoaineosuuden vaikutus sulfaattien liukoisuuteen lentotuhkanäytteistä





# Puun/turpeen polttoaineosuuden ja rikin syötön vaikutus sulfaattien liukoisuuteen BFB-lentotuhkanäytteistä



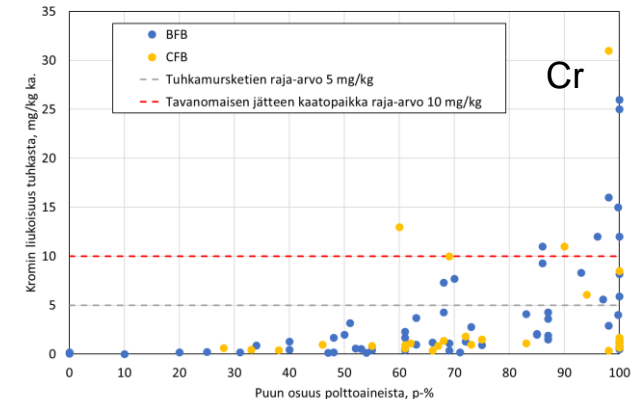
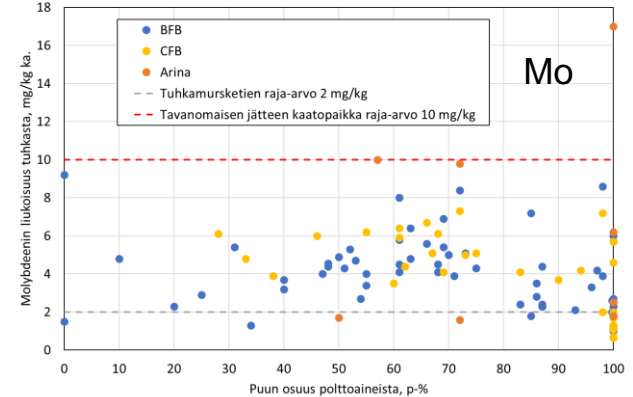
# Muita lentotuhkanäytteiden liukoisuushaasteita

## ■ Molybdeeni, Seleenin ja Sinkki

- Kasveille, eläimille ja ihmisille välttämättömiä hivenaineita
- Mo ja Se pitoisuudet pieniä, mutta liukenevat emäksissä olosuhteissa
- Zn-pitoisuus maaperässä vaihtelee, useat yhdisteet vesiliukoisia
- Zn höyrystyy poltossa ja konsentroituu lentotuhkaan

## ■ Kromi

- Suuria vaihteluita tuhkanäytteistä mitatuissa pitoisuuksissa
- Mahdollisesti epäpuhtautena kierrätyspuun joukossa
- Liukenee emäksisissä olosuhteissa
- Liukoisuus kasvaa puun polttoaineosuuden kasvaessa



# Muut tuhkien laatuun vaikuttavat tekijät

Puun polttoaineosuuden lisäksi tuhkien liukoisuusominaisuuksiin havaittiin tai tiedetään olevan vaikutusta:

- Kattilatekniikalla, esim. CFB vs. BFB
- Yksittäisillä kattiloilla, esim. CFB1 vs. CFB2
- Rikinsyötöllä
- Tuhkan pH:lla
- Eri puupolttoainelajeilla (teoreettinen tarkastelu)
- Tuhkanäytteenotolla ja näytteiden säilytyksellä
- Käytetyillä analyysimenetelmillä



Lähtökohta ja tavoite

Tietojen keräys

Laatuhaasteiden tunnistaminen

Laatuun vaikuttavat tekijät

**Ratkaisuehdotukset**

# Kuinka hallita sulfaattien liukoisuutta?

- Polttoon ohjautuvan kaliumin määrään ei juuri voida vaikuttaa, tarkoittaisi lähinnä turpeen käytön lisäystä.
- Tuhkakemian hallinta lisäaineilla – ei selkeää ratkaisua.
- Karkeamman tuhkejakeen erottaminen lentotuhkan talteenottovaiheessa – ei ehkä ratkaise ongelmaa.

Lisäaine	Vaikutusmekanismi	+/-
<b>Dolomiitti</b> $\text{CaMg}_2(\text{CO}_3)_2$	Kalsinoituu tulipesässä <u>CaO:ksi</u> ja <u>MgO:ksi</u> , jotka kilpailevat tulipesässä $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ :sta K-yhdisteiden kanssa.	+ Halpa ja helposti saatavilla - Ei varmuutta, että $\text{K}_2\text{SO}_4$ osuus laskee. - Riski, että <u>KCl</u> nousee ja aiheuttaa likaantumista/korroosiota.
<b>Kalkkikivi</b> $\text{CaCO}_3$	Kalsinoituu tulipesässä ja <u>CaO</u> kilpailee $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ :sta K-yhdisteiden kanssa.	+ Halpa ja helposti saatavilla - Ei varmuutta, että $\text{K}_2\text{SO}_4$ osuus laskee. - Riski, että <u>KCl</u> nousee ja aiheuttaa likaantumista/korroosiota.
<b>Kaoliini</b> $\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{OH})_4$	Kaoliini sitoo kaliumia, jolloin enemmän $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ :sta sitoutuu kalsiumin kanssa $\text{CaSO}_4$ :ksi	+ <u>KCl</u> -pitoisuus saadaan hallittua - Hinta (kallis) - Vaikutukset sulfaatin liukoisuuteen olleet tutkimuksissa pieniä.
<b>Rikki S</b>	Rikin palaessa syntyy $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ :sta. <u>KCl</u> reagoi $\text{SO}_3$ :n kanssa muodostaen $\text{K}_2\text{SO}_4$ :sta. Osa muodostuvasta $\text{SO}_2$ sitoutuu mm. osittain tuhkan <u>CaO:een</u>	- Lisää $\text{SO}_2$ -päästöjä - Lisää tuhkasta liukenevaa $\text{SO}_4$ :a

# Muut mahdollisuudet tuhkien hyödyntämiseen, joista sulfaattien liukoisuus on korkea

- Hyödynnetään ravinnepitoiset tuhkat lannoitevalmisteina tai niiden raaka-aineina
  - Edellyttää tarkkaa polttoaineiden ja tuhkien laadun, etenkin raskasmetallipitoisuuksien seurantaa.
  - Erilaisten jalostusmenetelmien hyödyntäminen, esim. pesut.
- Tuhkien sijoittaminen merialueiden läheisyyteen, johon on annettu mahdollisuus jo nykyisessä MARA-asetuksessa.



# Kiitos!

**Tuhkan laatu kiinteiden biopolttoaineiden poltossa –raportti:**  
[https://energia.fi/files/7355/VTT-CR-00704-22\\_signed.pdf](https://energia.fi/files/7355/VTT-CR-00704-22_signed.pdf)



# bey<sup>0</sup>nd

## the obvious

Kirsi Korpijärvi  
kirsi.korpijarvi@vtt.fi  
+358 40 529 8464

@VTTFinland

[www.vttresearch.com](http://www.vttresearch.com)