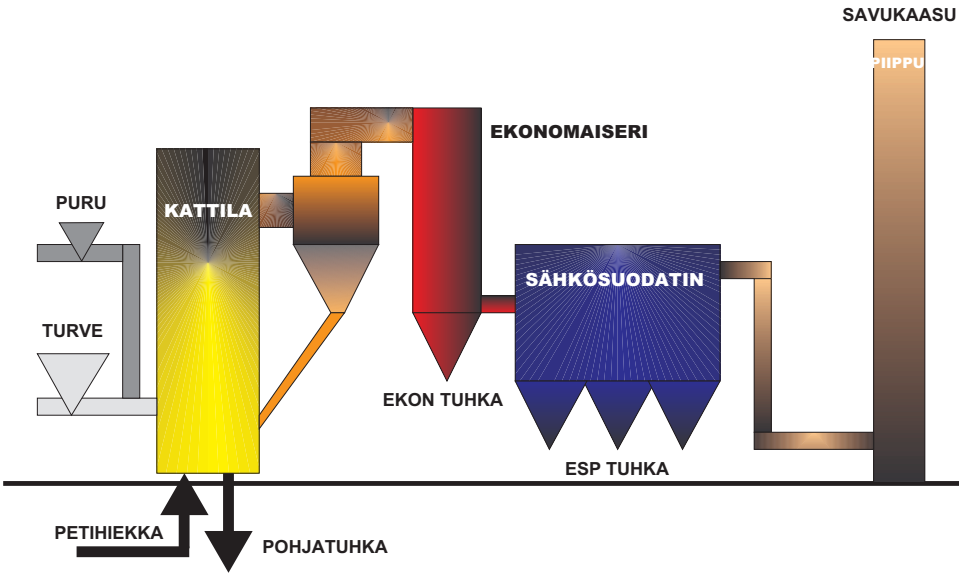
2073

VTT TIEDOTTEITA

VTT TIEDOTTEITA

Tiina Harju, Merja Tolvanen, Margareta Wahlström, Miina Pihlajaniemi, Jouko Helenius, Pia Salokoski, Leena Siltaloppi & Jaakko Lehtovaara

Turvevoimalaitoksen raskasmetallitase ja tuhkan sijoituskelpoisuus



VALTION TEKNILLINEN TUTKIMUSKESKUS ESPOO 2001

VTT TIEDOTTEITA – MEDDELANDEN – RESEARCH NOTES 2073

Turvevoimalaitoksen raskasmetallitase ja tuhkan sijoituskelpoisuus

Tiina Harju, Merja Tolvanen, Margareta Wahlström & Miina Pihlajaniemi

VTT Kemiantekniikka

Jouko Helenius & Pia Salokoski

IVO T&K

Leena Siltaloppi & Jaakko Lehtovaara

Vapo Oy

VALTION TEKNILLINEN TUTKIMUSKESKUS
ESPOO 2001

ISBN 951–38–5775–1 (nid.)
ISSN 1235–0605 (nid.)

ISBN 951–38–5776–X (URL: http://www.inf.vtt.fi/pdf/)
ISSN 1455–0865 (URL: http://www.inf.vtt.fi/pdf/)

Copyright © Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT) 2001

JULKAISIJA – UTGIVARE – PUBLISHER

Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT), Vuorimiehentie 5, PL 2000, 02044 VTT
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 456 4374

Statens tekniska forskningscentral (VTT), Bergsmansvägen 5, PB 2000, 02044 VTT
tel. växel (09) 4561, fax (09) 456 4374

Technical Research Centre of Finland (VTT), Vuorimiehentie 5, P.O.Box 2000, FIN–02044 VTT, Finland
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 456 4374

VTT Kemiantekniikka, Prosessit ja Ympäristö, Biologinkuja 7, PL 1401, 02044 VTT
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 456 7026

VTT Kemiteknik, Processer och miljö, Biologigränden 7, PB 1401, 02044 VTT
tel. växel (09) 4561, fax (09) 456 7026

VTT Chemical Technology, Processes and Environment,
Biologinkuja 7, P.O.Box 1401, FIN–02044 VTT, Finland
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 456 7026

Toimitus Kerttu Tirronen

Otamedia Oy, Espoo 2001

Harju, Tiina, Tolvanen, Merja, Wahlström, Margareta, Pihlajaniemi, Miina, Helenius, Jouko, Salokoski, Pia, Siltaloppi, Leena & Lehtovaara, Jaakko. Turvevoimalaitoksen raskasmetallitase ja tuhkan sijoituskelpoisuus [Mass balance studies of trace metals at a peat-fired power plant and utilisation of fly ash]. Espoo 2001, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT Tiedotteita – Meddelanden – Research Notes 2073. 67 s. + liitt. 2 s.

Avainsanat power plants, peat, wood, wood fuels, sawdust, circulating fluidized beds, ashes, chemical composition, heavy metals, environmental impacts, storage

Tiivistelmä

Tutkimuksen tavoitteena oli määrittää kokeellisesti, kuinka purun lisäys vaikuttaa turvepolton hivenainetaseeseen voimalaitoksella, jossa on kiertoleijupetikattila. Tutkittaviksi komponenteiksi valittiin ympäristövaikutusten kannalta merkittävät As, Cd, Cr, Hg, Mn, Mo, Ni ja Pb. Lisäksi tutkittiin lentotuhkan liukoisuusominaisuuksia tuhkan hyötykäyttömahdollisuuksien arvioimiseksi.

Sekapoltossa polttoaineiden Cr-, Ni- ja Pb-pitoisuudet laskivat verrattuna turveajoihin. Sekapolttoaineen Cd-, Hg- ja Mo-pitoisuuksissa ei havaittu selkeää muutosta. Turpeen poltossa ja sekapoltossa savukaasun Hg esiintyy pääsääntöisesti höyryfaasissa. Mn esiintyy pääosin savukaasujen hiukkasfaasissa sekä turpeen poltossa että turpeen ja purun sekapoltossa.

Purun lisäyksellä turvevoimalaitoksella ei todettu olevan vaikutusta savukaasujen kokonaishiukkaspitoisuuteen. Sen sijaan hiukkasfaasin Mn- ja Ni-pitoisuudet kasvoivat ja Pb-pitoisuus pieneni hieman samoin kuin höyryfaasin Cr- ja Hg-pitoisuudet. Sekapolton vaikutuksesta As-, Cr-, Ni- ja Pb-virrat pienentyivät ja Mn-virrat kasvoivat.

As-, Cr-, Mn-, Ni-, Pb-taseiden sulkeminen onnistui sekä pelkkää turvetta poltettaessa että purun sekapolton aikana. Massataseiden perusteella havaittiin haitallisten hivenaineiden poistuvan pääosin sähkösuodattimen erottamana lentotuhkassa.

Tulosten mukaan tuhkista liukeni lähinnä molybdeeniä ja seleeniä. Eri tuhkien molybdeenin liukoisuus CEN-pikaravistelutestissä ja kolonnitestissä vaihteli.

Tuhkanäytteiden molybdeenipitoisuudet kolonnitesteissä ylittivät selvästi hollantilaisen ohjearvon. Joistain tuhkanäytteistä liukeni myös merkittäviä määriä seleeniä. Muiden tutkittujen metallien liukoisuudet olivat pieniä.

Tutkimuksen mukaan yleisiä ohjeita sekapolton tuhkan sijoituskelpoisuudesta maanrakentamisessa ei voida tällä hetkellä antaa. Sekapolton tuhkan käyttöön maarakentamisessa tarvitaan tapauskohtainen riskitarkastelu.

Harju, Tiina, Tolvanen, Merja, Wahlström, Margareta, Pihlajaniemi, Miina, Helenius, Jouko, Salokoski, Pia, Siltaloppi, Leena & Lehtovaara, Jaakko. Turvevoimalaitoksen raskasmetallitase ja tuhkan sijoituskelpoisuus [Mass balance studies of trace metals at a peat-fired power plant and utilisation of fly ash]. Espoo 2001, Technical Research Centre of Finland, VTT Tiedotteita – Meddelanden – Research Notes 2073. 67 p. + app. 2 p.

Avainsanat power plants, peat, wood, wood fuels, sawdust, circulating fluidized beds, ashes, chemical composition, heavy metals, environmental impacts, storage

Abstract

The aim of the study was to determine experimentally the mass balances of trace elements at a peat-fired power plant equipped with a circulating fluidized bed burning pure peat and a mixture of peat and sawdust. The trace elements As, Cd, Cr, Hg, Mn, Mo, Ni and Pb were chosen for the mass balance studies due to their detrimental environmental effects. In 1998 both experimental mass balance determinations and the leaching behaviour of fly ashes were studied. The leaching studies were conducted to collect information about the possibility of utilizing fly ash.

The concentrations of Cr, Ni and Pb for the mixure of peat and sawdust were lower compared to peat, no evident difference was found in the concentrations of Cd, Hg and Mo. Mn appears mainly in the particulate phase of the flue gases and Hg appears mainly in the vaporous phase of the flue gases burning peat or a mixture of peat and sawdust.

As a conclusion of co-combustion studies at the peat-fired power plant, it was also discovered that the mixed fuel had no effect on total particle concentration in flue gases. The concentrations of Mn and Ni in the particulate fraction of the flue gas increased and the concentration of Pb decreased slightly. The concentrations of Cr and Hg in the vaporous fraction of the flue gas decreased also during co-combustion. The mass flows of As, Cr, Ni and Pb were lower and the flows of Mn were higher during co-combustion compared with peat combustion.

The mass balances converge well for As, Cr, Mn, Ni and Pb burning peat or a mixture of peat and sawdust. The mass balance studies show that most of these trace elements are removed at the plant in the fly ash which is separated by the electrostatic precipitator.

Only Mo and Se were leached in significant amounts from some ash samples. The correlation between the leaching of Mo in different ash samples in the CEN-test and the column test was poor according to the results.

The leached amounts of Mo from the ash samples were significantly higher in the column test than the Dutch standard value. The leached amount of Se was also

significant from a few ash samples. The leachiability of other studied elements were low.

According to that study general guidelines for the utility of fly ash from the co-combustion of peat and sawdust in soil construction is not possible to give at the moment. It is needed a case-specific risk inspection to assess the suitability of fly ash from the co-combustion of peat and sawdust in soil construction.

Alkusanat

Tämä tutkimus on tehty vuonna 1998 SIHTI-tutkimusohjelman projektissa 516 T Sekapolton vaikutus turvevoimalaitoksen ainevirtoihin – tuhkan sijoituskelpoisuus. Tutkimus koostuu kahdesta osasta, jotka ovat turvevoimalaitoksen hivenainetase ja tuhkan sijoituskelpoisuus. Tutkimuksessa määritettiin puhtaan turvepolton sekä turpeen ja purun seospolton että myös turpeen, purun, kuoren ja kutterinpurun sekapolton hivenainetaseet. Lisäksi tutkittiin muodostuneen tuhkan liukoisuusominaisuuksia.

Tutkimuksen rahoittivat IVO T&K ja PVO OY yhdessä PVO-Lämpövoima Oy:n, Seinäjoen Voimalaitos Oy:n kanssa, Vapo Oy ja VTT Kemiantekniikka. Projektin vastuullinen johtaja oli Merja Tolvanen, VTT Kemiantekniikka ja projektipäällikkö Tiina Harju, VTT Kemiantekniikka. Tutkimusryhmässä olivat mukana Tuomo Salmikangas, Sulo Piepponen, Margareta Wahlström ja Miina Pihlajaniemi VTT Kemiantekniikasta sekä VTT Kemiantekniikan päästömittaus- ja analytiikkaryhmä, Jouko Helenius, Pia Salokoski ja Eliisa Hatanpää IVO T&K, Leena Siltaloppi ja Jaakko Lehtovaara Vapo Oy sekä Matti Tiilikka, Juha Hiipakka ja Unto Lappeteläinen, Seinäjoen Voimalaitos Oy. VTT Kemiantekniikan päästömittaajat tekivät kenttämittaukset. Näytteitä analysoivat IVO T&K ja Vapo Oy, VTT Kemiantekniikka sekä tilaustyönä VTT Energia. Tiedotteessa käytetään laboratorioista lyhenteitä lab 1, lab 2, lab 3 ja lab 4 yllä mainitussa järjestyksessä.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä 3

Abstract 4

Alkusanat 6

1. Tausta 9

2. Turvevoimalaitoksen kiertoleijupetikattilan tasemittaus 10
   2.1 Laitoksen kuvaus 10
   2.2 Näytteenotto 10
      2.2.1 Laitoksen toimintaparametrit kokeiden aikana 10
      2.2.2 Savukaasujen peruskaasujen mittausmenetelmät 13
      2.2.3 Savukaasunäytteenotto 14
      2.2.4 Kiinteiden näytteiden näytteenotto 15
      2.2.5 Massavirtojen määrittäminen 17
   2.3 Savukaasunäytteiden käsittely ja analyysimenetelmät 19
   2.4 Kiinteiden näytteiden käsittely ja analysointi 21
   2.5 Kiinteiden näytteiden analyysitulokset 25

3. Turvevoimalaitoksen taseet ja niiden tarkastelu 32

4. Yhteenveto kolmen turvevoimalaitoksen ja kuorikattilan tuloksista 37

5. Tuhkan ympäristökelpoisuuden tutkiminen 44
   5.1 Kelpoisuusarvioinnissa tutkittavat ominaisuudet ja soveltuvat sijoituskriteerit 44
   5.2 Aikaisemmat tutkimustulokset 45
   5.3 Casetutkimus 46
      5.3.1 Tutkitut näytteet 46
      5.3.2 Testiohjelma 48
      5.3.3 Liukoisuustutkimusten tulokset 50
      5.3.4 Suositus sekapolton tuhkan sijoitukselle 62

6. Tuhkan ympäristökelpoisuuden jatkotutkimustarpeet 64

Lähdeluettelo 65

LIITTEET
Liite A: Polttoaineiden esikäsittely
Liite B: Hollantilaiset ympäristökelpoisuuskriteerit

1. Tausta

Tässä julkaisussa raportoitu projekti on jatkoa voimalaitosten tutkimusprojekteille, joissa on määritetty hivenainetaseet puolikuivalla rikinpoistolla ja low-NOx-polttimilla varustetuille kivihiilivoimalaitoksille (Tolvanen et al., 1995; Aunela-Tapola et al., 1998) sekä märällä rikinpoistolla, low-NOx-polttimilla ja katalyyttisellä typenpoistolla varustetulle kivihiilivoimalaitokselle (Hatanpää et al., 1997) ja kahdelle turvevoimalaitokselle, joista toisessa on kupliva leijupetikattila ja toisessa kiertopetikattila (Harju et al., 1998) sekä leijupedillä varustetulle kuorikattilalle (Tolvanen et al., 1998). Tässä projektissa on hyödynnetty näissä aiemmissa projekteissa luotuja näytteenotto- ja analyysimenetelmiä.

Projektissa on tutkittu myös voimalaitoksessa syntyneen tuhkan soveltuvuutta maanrakennukseen ja kaatopaikkasijoitukseen. Turvevoimalaitoksissa muodostuneen tuhkan ominaisuuksia ei tunneta niin hyvin kuin kivihiilivoimalaitoksissa muodostuneen tuhkan ominaisuuksia, joita on tutkittu ja tutkitaan edelleen kansallisten ja EU-projektien yhteydessä.

Tutkittaviksi ympäristölle haitallisiksi komponenteiksi on valittu As, Cd, Cr, Hg, Mn, Mo, Ni ja Pb, jotka on määritelty myrkyllisiksi päästökomponenteiksi Yhdysvaltojen Clean Air Act Amendments -laissa. Laki määrittelee 189 myrkyllistä päästökomponenttia, joiden päästöjen vähentämiseksi määritellään todellisia toimenpiteitä. Näihin komponentteihin kuuluu monen hivenaineen ja niiden yhdisteiden lisäksi useita orgaanisia yhdisteitä. Molybdeenipitoisuudet on tutkittu turvepoltossa syntyneen tuhkan hyötykäyttömahdollisuuksia silmällä pitäen. Tuhkaan sitoutunut molybdeeni on liukenevassa muodossa (ks. 5.3.3 Liukoisuustutkimuksen tulokset), joten tuhkan molybdeenipitoisuus on hyvä tietää mietittäessä tuhkan hyötykäyttösovelluksia.

Raskasmetallitaseita on kokeellisesti määritetty maailmalla lähinnä hiilivoimalaitoksille, esimerkiksi Klein et al. (1975), Meij (1989), Maier et al. (1990) ja Maier (1992). Leijupetikattilalla varustetun turvevoimalaitoksen raskasmetallipitoisuuksia polttoaineessa, lentotuhkassa ja savukaasuissa on raportoitu mm. Mannisen (1996) ja Vesterisen (1997) tutkimuksissa.

2. Turvevoimalaitoksen kiertoleijupetikattilan tasemittaus

2.1 Laitoksen kuvaus

Tutkimuksen kohteena oli kiertoleijupetikattilalla varustettu turvevoimalaitos, jonka kattilateho on 299 MW. Tässä julkaisussa voimalaitoksesta käytetään tunnistetta VB. Voimalaitos on tyypiltään turvetta käyttävä väliottolauhdutusvoimalaitos. Sen nettosähköteho on 125 MW ja se toimittaa kaukolämpöä maksimissaan 100 MW. Kattila tuottaa korkeapainehöyryä 111 kg/s (157 bar). Kattilassa voidaan käyttää erilaisia polttoaineita. Tyypillisiä polttoaineyhdistelmiä ovat turve sekä turpeen + purun, kuoren ja kutterinpurun seos. Jälkimmäisellä yhdistelmällä rajoitetaan rikkipäästöjä, jolloin laitoksella ei ole tarvetta käyttää esimerkiksi kalkkia rikkipäästöjen rajoittamiseksi. Normaaliajotilanteessa laitoksen tuotetusta tehosta tuotetaan 5 % purun, kuoren ja kutterinpurun seoksella. Öljyä käytetään polttoaineena ainoastaan käynnistys- ja häiriötilanteissa. Kokeiden aikana kattilassa poltettiin turvetta sekä turpeen ja purun seosta. Kattilan savukaasut puhdistetaan LUVOn jälkeen sähkösuodattimella (2x4 kenttää).

2.2 Näytteenotto

2.2.1 Laitoksen toimintaparametrit kokeiden aikana

Helmikuussa 1998 voimalaitoksen kiertoleijupetikattilassa tehtiin viikon mittaiset (9.–13.2.1998) laajat mittaukset, joiden tulosten perusteella määritettiin ympäristölle haitallisten komponenttien, raskasmetallien, ainetaseet sekä tutkittiin muodostuneen tuhkan hyötökäyttömahdollisuudet maanrakentamiseen ja kaatopaikkasijoitukseen. Kaksi koejaksoa 1 ja 2 (mittauspäivät 10.–11.2.1998) tehtiin syötettäessä pelkkää turvetta ja seuraavat kaksi koejaksoa 3 ja 4 (12.–13.2.1998) tehtiin syötettäessä turvetta ja purua siten, että purulla tuotettiin 25 % laitoksen tuottamasta tehosta. Tällöin purun osuus syötetystä kosteasta polttoainevirrasta oli noin 30 % (purun osuus kosteasta polttoainevirrasta 32 % ja kuivasta polttoainevirrasta 27 %). Lisäksi otettiin polttoaine- ja tuhkanäytteet koejaksoilta 5 ja 6 (1.–8.2.1998 ja 16.–28.2.1998), jolloin ajettiin laitoksen normaalilla polttoainesyötöllä eli syötettiin turvetta + purun, kuoren ja kutterinpurun seosta tuottaen jälkimmäisellä polttoaineyhdistelmällä 3 % laitoksen tuottamasta tehosta 1.–8.2.1998 (polttoaineen painotettu keskimääräinen kosteus 44,8 %) ja 5 % (purun, kuoren ja kutterinpurun seassa myös ratapölkkyhaketta) laitoksen tuottamasta tehosta 16.–28.2.1998 (polttoaineen painotettu keskimääräinen kosteus 45,9 %).

Taulukossa 1 a) on laitoksen tilaa kuvaavia prosessiarvoja ja polttoaineiden ominaisuuksia tasemittausten aikana. Taulukossa 1 b) on tuhkien palamattomien analyysituloksia.

Näytteenottojakso oli päivittäin 6 tuntia. Näytteet otettiin samanaikaisesti kaikista kiertoleijupetikattilaan sisään menevistä ja ulostulevista ainevirroista (projektiryhmä otti pohjatuhkanäytteet ja voimalaitoksen henkilökunta otti polttoaine- sekä muut tuhkanäytteet). Savukaasuista määritettiin lisäksi peruskaasut ja hiukkaspitoisuus, jotka mitattiin savupiipusta 36 metrin korkeudesta. Määritettyä hiukkaspitoisuutta voidaan pitää vain suuntaa antavana, sillä mittaus tehtiin yhdestä pisteestä normaalin verkkohiukkasmittauksen sijasta. Hiukkaspitoisuus saatiin punnitsemalla raskasmetallipitoisuusmäärityksiä varten käytetty tasosuodatin, joka oli kuumennettu ja punnittu ennen mittauksia. Käytetty menetelmä poikkeaa VTT:n akkreditoidusta hiukkaspitoisuusmittausmenetelmästä (KET3401695) siten, että nyt tasosuodattimia ei kuumennettu mittausten jälkeen kosteuden poistamiseksi, koska pyrittiin välttämään raskasmetallien haihtuminen (erityisesti elohopean) kuumennuksen aikana. Suodattimet kuivattiin ainoastaan eksikaattorissa.

Taulukko 1 a) Kiertoleijupetikattilan prosessiarvoja tasemittausten aikana. Päivittäinen näytteenottoaika kokeissa 1–4 oli 6 h paitsi 13.2.1998 se oli 5 h 40 min.

Koe nro	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Pvm	10.2.1998	11.2.1998	12.2.1998	13.2.1998	1.–8.2. 1998	16.–28.2. 1998
Turpeen syöttö, t/h (kuivaa p.a.)	64,1	64,4	49,4	49,5		
Purun syöttö, t/h (kuivaa p.a.)	0	0	18,2	17,7		
Polttoaineteho•, MW	331	332	333	334	-	-
Turpeen tehollinen lämpöarvo, MJ/kg, kuiva-aine	20,25	20,22	20,25	20,31	-	-
Purun tehollinen lämpöarvo, MJ/kg, kuiva-aine	-	-	19,30	19,19	-	-
Polttoaineseoksen tehollinen lämpöarvo, MJ/kg, kuiva-aine	-	-	-	-	20,63	20,28
Turpeen rikkipitoisuus, %	0,14	0,14	0,14	0,14	-	-
Purun rikkipitoisuus, %	-	-	0,03	0,03	-	-
Turpeen tuhkapitoisuus, %	3,8	4,3	3,6	3,3	-	-
Purun tuhkapitoisuus, %	-	-	0,2	0,3	-	
Polttoaineseoksen tuhkapitoisuus, %	-	-	-	-	3,5	3,7
Turpeen haihtuvat aineet, %	70,1	68,7	69,4	69,4	-	-
Purun haihtuvat aineet, %	-	-	86,7	85,8		
Polttoaineseoksen haihtuvat aineet, %	-	-	-	-	70,3	70,4
Savukaasuvirtaus, m^3/s *),	127	132	133	129(132)x	-	-
Savukaasun hiukkaspitoisuus, mg/m^3 *) (VTT)	5,3 5,3°)	5,5 5,7°)	5,2 8,1°)	6,0 5,1°)	-	-
SO_2, mg/m^3 *)	345	367	272	280(278)x	-	-
NO_x, mg/m^3 *)	235	205	204	206(216)x	-	-
CO-pitoisuus, ppm, kuiva (laitos)	3	6	4	4	-	-
O_2-pitoisuus, %, kuiva	6,4	6,3	6,3	6,4(6,5)x	-	-
Savukaasun lämpötila, °C	135	135	135	135(134)x	-	-
kosteus, til.-%	17,1	17,0	19,8	19,5	-	-

• Laitoksen hyötysuhde on noin 90 %. Taulukossa % ovat massaprosentteja kuiva-aineessa.

*) Savukaasuvirtaus ja sen hiukkaspitoisuus sekä SO_2- ja NO_2-pitoisuudet on ilmoitettu kuivaa kaasua kohden normitilassa (NTP) eli 0 °C ja 101,325 kPa.

x Sulkeissa mainittu luku oli voimassa näytteenoton ensimmäisen puolen tunnin aikana, minkä jälkeen mittaus keskeytettiin neljäksi tunniksi purun loppuessa. Näytteenotto jatkui keskeytyksen jälkeen 5 h, jolloin oli voimassa ensin mainittu luku (sulkeiden ulkopuolella).
HUOM! Taulukossa 4. Polttoaineiden ominaisuuksia on kuvattu määritysmenetelmien periaatteet.

°) Laitoksen jatkuvatoimisen hiukkasanalysaattorin (Sick RM 200) tulos koejakson aikana.

Taulukko 1 b) Tuhkien palamattomien osuus.

Koe nro	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Pvm	10.2.1998	11.2.1998	12.2.1998	13.2.1998	1.–8.2.1998	16.–28.2.1998
Lentotuh-kanäyte, %	0,11	0,17	0,19	0,21	0,20	0,27
Pohjatuh-kanäyte, %	0	0	0	0	0	0

Palamattomat (palamattoman polttoaineen jäännös tuhkassa) on määritetty gravimetrisesti tuhkistamalla esikäsitelty näyte 815 °C:ssa (DIN51719). Pohjatuhkanäytteet seulottiin ennen analyysia, jolloin > 2 mm:n ylite (kivet) poistettiin näytteistä.

Taulukosta 1 a) voidaan todeta, että hiukkaspitoisuus oli noin 5,5 mg/m^3, kun poltettiin pelkkää turvetta. Sekapolton aikana hiukkaspitoisuus vaihteli 5–6 mg/m^3. Sekapoltolla ei ole nähtävissä selvää vaikutusta savukaasun hiukkaspitoisuuteen, sen sijaan SO_2- ja NOx-pitoisuudet ovat hieman alhaisempia sekapolton aikana, mikä selittyy purun alhaisella rikki- ja typpipitoisuudella. Erittäin alhainen häkäpitoisuus kertoo tasaisesta palamisesta.

2.2.2 Savukaasujen peruskaasujen mittausmenetelmät

Savukaasumittaukset tehtiin laitoksen savupiipussa 36 metrin korkeudessa. Tasanteella oli samalla korkeudella 1,25–2,9 metrin välein yhteensä kuusi kappaletta kolmen tuuman yhteitä. Raskasmetallinäytteenotto oli yhdessä yhteessä, peruskaasujen näytteenottosondi oli toisessa yhteessä ja kolmannesta yhteestä mitattiin savukaasun nopeutta L-tyypin Pitot-putkella kerran päivässä ja S-tyypin Pitot-putkella seurattiin nopeuden vaihtelua näytteenoton jälkeen ja aikana. Tuloksien laskennassa on käytetty keskiarvoa virtaukselle ja kaasumaisille päästökomponenteille.

Mittauksissa käytettiin seuraavia jatkuvatoimisia savukaasuanalysaattoreita ja näytteenkäsittelymenetelmiä:

O_2: PPM 902D-analysaattori, sähkökemiallinen kenno, alue 0–25 %, kalibrointi; 0-piste N_2 5.0 (99,999 %), ilma 20,9 % O2. Mittaustulos on % kuivissa kaasuissa.

NOx: Thermo-Electron Model 10 A, kemiluminesenssiin perustuva analysaattori, alueet 0–10, 0–25, 0–100, 0–250, 0–1000, 0–2500, 0–10000 ppm, käytetty 0–250 ppm. Mittaustulos on ppm kosteissa kaasuissa.

SO_2: Thermo electron Model 43 H, UV-fluoresenssiin perustuva analysaattori, alueet 1, 2, 5, 10 ja 20 ppm. Näytteenkäsittely EPM-laimennussondilla. Mittaustulos on ppm kosteissa kaasuissa.

Hiukkaspitoisuus määritettiin laitoksen omalla jatkuvatoimisella hiukkaspitoisuusanalysaattorilla: Sick RM 200, ja raskasmetallinäytteenottolinjan suodattimella (kvartsikuitutuinen tasosuodatin, halkaisija 47 mm). Raskasmetallilinjan näytteenotto tapahtui yhdestä näytteenottopisteestä. Ennen näytteenottoa suodattimet kuumennettiin 200 °C:ssa yön yli ja annettiin jäähtyä muutamia tunteja eksikaattorissa ennen punnitusta. Mittauksen jälkeen suodattimia ei kuivattu lämpökaapissa ennen punnitusta, jottei suodattimelta määritettävät raskasmetallit haihtuneet, vaan ne kuivattiin muutaman tunnin ajan eksikaattorissa.

Savukaasun nopeus mitattiin L-tyypin Pitot-putkella ennen puhaltimia. Pyöreän savupiipun halkaisija oli 3,5 m. Referenssinopeuden mittaamiseen käytettiin S-tyypin Pitot-putkea (seuranta koko päivän). Näitä arvoja käytettiin savukaasujen tilavuusvirtojen määrittämiseen. Lämpötila mitattiin K-tyypin termoelementillä ja tulos savukaasun kosteudelle saatiin lauhdutusmenetelmällä raskasmetallinäytteenoton yhteydessä.

Mittaustulosten tiedonkeruu tapahtui tietokoneen ja dataloggerin avulla (HRSOFT versio 1.10 tiedonkeruuohjelma). Varmuudeksi mittausdata tallennettiin mittausten aikana piirturipaperille (Yokogawa HR 1300 piirturi).

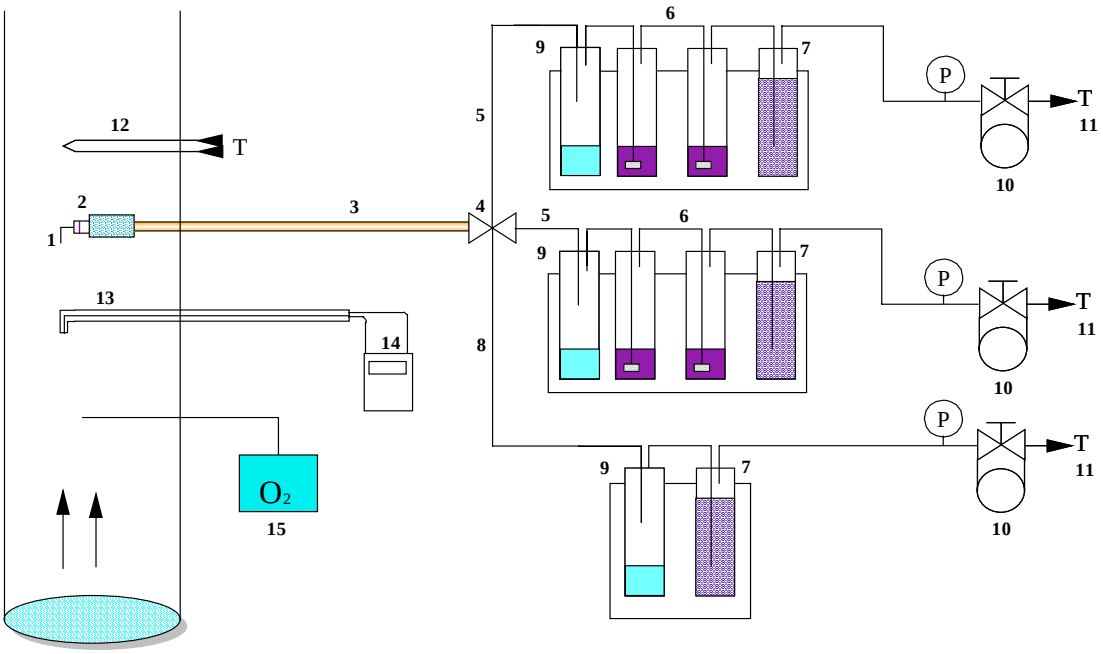
2.2.3 Savukaasunäytteenotto

Savukaasunäytteenotossa näytteenottopisteet hivenaineiden määrittämistä varten sijaitsivat savupiipussa. Käytetty näytteenottolaitteisto on kuvassa 1. Savukaasunäytteet otettiin päivittäin kuuden tunnin ajan klo 9–15. Poikkeuksena on koe 4, jolloin näytteenotto tapahtui seuraavina aikoina klo 8.45–9.20 ja 13.30–18.25 (näytteenotto jouduttiin keskeyttämään purun loppumisen vuoksi).

Näytteet otettiin imemällä isokineettisesti savukaasua näytteenottolinjan läpi. Savukaasun sisältämät hiukkaset erotettiin näytevirrasta kvartsikuitutasosuodattimilla. Suodattimista määritettiin myöhemmin hiukkasmaisten hivenaineiden pitoisuudet, joita käytettiin päästöjen laskemiseen taseen määrittämiseksi. Suodattimen jälkeen näytevirta jakautui kondenssi- ja absorptiopulloille, joiden hivenainepitoisuudet määritettiin erikseen.

Imetty näytevirta jakautui suodattimen jälkeen näytelinjojen absorptiopulloille ja sivuvirtaukseen. Viimeksi mainitun linjan avulla näyte saadaan imettyä isokineettisesti. Elohopean näytteenottoon käytettiin 4 p-% $K_2Cr_2O_7$/20 p-% HNO_3 -absorptioliuosta. Muiden raskasmetallien näytteenottoon käytettiin 38 p-% HNO_3:H_2O -absorptioliuosta. Liuoksista määritettiin myöhemmin höyrymäisten hivenaineiden pitoisuudet, joita käytettiin päästöjen laskemiseen taseen määrittämiseksi.

Absorptioliuosten kenttänollat otettiin kokeiden aloittamista edeltävänä päivänä (9.2.1998). Kenttänollaliuosten arvot vähennettiin näytteistä, jos kenttänollien pitoisuus oli yli määritysrajan. Jos kenttänollista määritettävän metallin pitoisuus oli alle määritysrajan, kenttänollien pitoisuudet jätettiin huomioimatta näytteiden pitoisuuksissa.



1. Sondin kärki
2. Lämmitetty suodatinkotelo
3. Lämmitetty sondi
4. Lämmitetty jakokappale
5. PTFE letku
6. Absorptioyksikkö
7. Silikageeli
8. Sivulinja
9. Kondenssivesi
10. Kaasutiivis pumppu
11. Kaasukellon lämpötilamittaus
12. Savukaasun lämpötilamittaus
13. L-tyypin Pitot-putki
14. Mikromanometri
15. Happimittari

P. Alipainemittari

Kuva 1. Savukaasunäytteiden hivenaine- ja elohopeanäytteitä otettaessa käytetty näytteenottolaitteisto.

2.2.4 Kiinteiden näytteiden näytteenotto

2.2.4.1 Kiinteiden näytteiden näytteenotto lyhyillä koejaksoilla (koe 1–4)

Kiinteät näytteet (polttoaine- ja tuhkanäytteet) otettiin kustakin näytteenottopaikasta tunnin välein kuuden tunnin ajan (paitsi kokeessa 4 viiden tunnin ajan) klo 7.30–13.30 välisenä aikana, paitsi kokeen 4 kohdalla klo 7 ja klo 12–16. Osanäytteet yhdistettiin päivittäisiksi kokoomanäytteiksi. Kiinteät näytteet otettiin muovisella kauhalla. Poikkeuksena oli sähkösuodattimen alitteen näytteet, jotka otettiin teräksisellä kauhalla.

Polttoaine- ja tuhkanäytteiden ottotavat pitkillä näytteenkeräysjaksoilla (1–8.2.1998 ja 16.–28.2.1998) kuvataan tämän kappaleen lopussa.

Laitoksen henkilökunta otti turvenäytteet polttoaineen siirtohihnan kattilan puoleisesta päästä turveajojen aikana (10.–11.2.1998 kokeet 1 ja 2). Sekapolttoajojen aikana (12.–13.2.1998 kokeet 3 ja 4) turvenäyte otettiin varastosiilon jälkeen hihnalta. Turvenäytettä otettiin päivittäin yhteensä 28 l.

Laitoksen henkilökunta otti sahanpurunäytteen varastosiilon jälkeen pudotuskohdasta sekapolttoajojen aikana (12.–13.2.1998 kokeet 3 ja 4) yhteensä 28 l päivässä.

Pohjatuhkanäytteet otettiin tuhkan siirtolavalle pudottavan suppilon alaosasta tunnin välein. Päivittäinen kokoomanäyte oli noin 7 l. Laitoksen henkilökunta otti ekonomaiserin tuhkanäytteet ekonomaiserin suppilosta (vain toisesta suppilosta, tunnukseltaan numero 1) myös tunnin välein päivittäin, jolloin päivittäistä kokoomanäytettä tuli noin 0,7 dl.

Sähkösuodatin koostui 2x4 sähkösuodatinkentistä. Sähkösuodattimien alitteet otettiin vain toisesta suppilosarjasta (tunnukseltaan numero 1). Kustakin suppilosta otettiin näyte tunnin välein ja yhdistettiin jokaista kenttää vastaavaksi päivittäiseksi kokoomanäytteeksi. Päivittäiset kokoomanäytemäärät olivat 1. kentässä ja 2. kentässä 3,5 l turveajojen aikana ja sekapolttoajojen aikana 7 l ja 6 l, 3. kentässä ja 4. kentässä turve- ja ensimmäisen sekapolttoajon aikana 0,7 l sekä toisen sekapolttoajon aikana 0,6 l. Sähkösuodattimen alitteet eli lentotuhkanäytteet otti laitoksen henkilökunta.

Kiertoleijupetikattilan hiekasta ei otettu näytettä, sillä petiin ei lisätty hiekkaa koejaksojen aikana.

2.2.4.2 Kiinteiden näytteiden näytteenotto pitkillä koejaksoilla (koe 5–6)

Polttoaine- ja tuhkanäytteet otettiin alla kuvatulla tavalla pitkillä näytteenkeräysjaksoilla eli 1.–8.2.1998 ja 16.–28.2.1998. Laitoksen henkilökunta otti kaikki näytteet.

Turvenäytteet otettiin laitoksen omalla automaattisella näytteenottosysteemillä (jokaisesta kuormasta otetaan näyte) ja laitoksen edustaja otti puru- (pääosin purua), kuori- ja kutterinpurunäytteet kuormasta, minkä jälkeen laitoksella tehtiin niistä (normaali esikäsittely) kokoomanäytteet vastaamaan todellisia ajo-olosuhteita.

Automaattinen näytteenotin otti kahdeksan litran näytteen joka kuormasta ja keräsi ne kunkin toimittajan säiliöön. VAPO:n toimittaman turpeen keruunäytteet käsiteltiin (sekoitetaan kahteen 2 l pussiin) kerran vuorossa kummankin linjan näyte erikseen eli 6

näytettä/vrk. Vaskiluodon Voiman toimittaman turpeen näytteet käsiteltiin kerran vuorokaudessa kummankin linjan näyte erikseen eli 2 näytettä/vrk. Muiden toimittajien linjanäytteet yhdistettiin ja kullekin tehtiin 1 näyte /vrk. Näin saaduista kahden litran näytteistä määritettiin kosteuspitoisuus (kaksi määritystä/pussi).

Kuivatuista näytteistä kerättiin viikkonäyte lämpöarvomääritystä varten, VAPO:n toimittamasta turpeesta kerättiin kauhallinen näytettä (n. 50 g) 10 kuormaa kohti. Muiden toimittajien turpeesta kerättiin kauhallinen näytettä jokaisesta kuormasta, koska niiden vuorokautinen kuormamäärä pysyi kutakuinkin vakiona.

Tällöin muodostui kaikkiaan 2 kpl seospolttoainenäytteitä (yksi näyte ajalta 1.–8.2.1998 ja toinen näyte ajalta 16.–28.2.1998). Kuivaamaton ja kuivattu kokoomanäyte lähettiin (osanäyte 2 l) laboratorioon 3 elohopean analysointia varten. Kuivatusta kokoomanäytteestä laitoksen edustaja lähetti kahden litran näytteen toiseen laboratorioon 2 muita hivenaineanalyyseja varten.

Ekonomaiserin tuhkanäyte otettiin kolme kertaa vuorokaudessa eli aamu-, ilta ja yövuorossa. Näytettä otettiin yhtä paljon jokaisen näytteenottokerran yhteydessä (0,1 l eli vuorokaudessa 0,3 l) ja lisättiin samaan sankoon saman näytteenottojakson aikana kerätyt osanäytteet. Tällöin ekonomaiserin tuhkanäytteitä tuli 1 kpl ajanjaksolta 1.–8.2.1998 ja 1 kpl ajanjaksolta 16.–28.2.1998. (Näytteenotossa huomioitiin 8 h:n viive murskaamolta.)

Sähkösuodattimen alitteiden näytteet otettiin jokaisesta kentästä erikseen omiin astioihin kolme kertaa vuorokaudessa eli aamu-, ilta- ja yövuorossa. Jokaisesta kentästä otettiin osanäytteitä (0,5 l/kerta eli vuorokaudessa 1,5 l). Sähkösuodattimen alitteiden näytteitä tuli 1 kpl jokaisesta kentästä 1. kentästä, 2. kentästä, 3. kentästä ja 4. kentästä ajanjaksolla 1.–8.2.1998 ja samoin myös ajanjaksolla 16.–28.2.1998 eli näytteitä tuli kaikkiaan 2 kpl jokaisesta kentästä.

2.2.5 Massavirtojen määrittäminen

Savukaasun mukana kulkevien hivenaineiden massavirrat saatiin määrittämällä savukaasujen hiukkas- ja kaasufaasin sisältämien hivenaineiden pitoisuudet ja kertomalla nämä pitoisuudet mitatuilla savukaasun tilavuusvirroilla.

Savukaasun nopeus määritettiin L-tyypin Pitot-putkella ja mikromanometrilla ennen ja jälkeen koejakson mittauksia ennen savukaasupuhaltimia. Savukaasun lämpötila mitattiin K-tyypin termoelementillä. Mitattu savukaasuvirtaus vastaa teoreettista savukaasuvirtausta (SFS 5624).

Polttoaineen massavirta täytyi laskea, koska laitoksella ei ollut polttoaineen massavirran mittausta. Kokeissa 1 ja 2 polttoaineen massavirta laskettiin laitoksen korkeapainehöyrystä lasketun polttoainetehon ja turpeen tehollisen lämpöarvon (saapumistila) avulla. Kokeissa 3 ja 4 massavirta laskettiin laitoksen korkeapainehöyrystä lasketun polttoainetehon, turpeen ja purun tehollisen lämpöarvon sekä polttoaineiden rikkipitoisuuksien ja mitattujen rikkidioksidipäästöjen avulla. Laskennassa huomioitiin myös lentotuhkaan sulfaattina sitoutuneen rikin osuus. Kun rikkitase oli kohdallaan, arvioitiin laskelmien perusteella syötetyssä polttoainevirrassa (saapumistila) olevan 32 % purua ja 68 %. Tällöin kuivassa polttoainevirrassa purun osuus oli 27 % ja turpeen osuus 73 %, jolloin laitoksen tuottamasta tehosta tuotettiin purulla noin 25 %. Purun osuutta arvioitaessa sekapolton eli kokeiden 3 ja 4 aikana käytettiin apuna myös laitoksella tehtyjä laskelmia, jotka perustuivat purun kokonaismäärään ja ruuvin kiertonopeuteen aikavälillä 11.2.1998 iltapäivä (turveajo loppui) ja 13.2.1998 noin 9.30 eli ensimmäinen sekapolttokoe. Tällä aikavälillä tiedettiin tarkalleen laitokselle ajetun purun määrä, sillä turveajon loputtua purun syöttö aloitettiin (aloitettaessa laitoksella ei ollut yhtään purua siiloissa) ja se loppui kesken jälkimmäisen sekapolttokokeen alussa.

Seospolttoaineita ei analysoitu lainkaan (seospolttoaine näyte otettiin kokeen 3 aikana), sillä näytteenoton aikana havaittiin, että seospolttoaineesta ei saada käytetyllä näytteenottomenetelmällä edustavaa näytettä. Tällöin ei siis voitu myöskään hyödyntää seospolttoaineen rikkipitoisuutta määritettäessä polttoaineen massavirtoja. Purun ja turpeen oikeat seossuhteet haettiin iteroimalla.

Kokeen aikana muodostuneen pohjatuhkan massavirta määritettiin tyhjentämällä ja punnitsemalla pohjatuhkalava koejakson alussa ja lopussa tai tyhjentämällä ja punnitsemalla pohjatuhkalava koejakson aikana. Punnitustulosten perusteella pohjatuhkaa muodostui turveajon aikana lähes kaksinkertainen määrä verrattuna sekapolttoajoon verrattuna (noin 850 kg/h ja 450 kg/h).

Lentotuhkavirran ja ekonomaiserin tuhkavirran määrittämistä varten laitoksella tehtiin esikokeita, joiden mukaan ekontuhkan ja sähkösuodattimen alitteiden osuudet syntyneessä lentotuhkassa olivat seuraavanlaiset: 0,3 tilavuusprosenttia ekontuhkaa, 67 tilavuusprosenttia ESP1, 29 tilavuusprosenttia ESP2, 3,5 tilavuusprosenttia ESP3 ja 0,2 tilavuusprosenttia ESP4. Vastaavassa suhteessa ekontuhkan ja sähkösuodattimen alitteiden näytteet yhdistettiin kokoomalentotuhkanäytteeksi. Muodostuneen lentotuhkamäärän laskennassa käytettiin avuksi lentotuhkasiilon punnitustuloksia (jotka ovat vain viitteellisiä, muttei totuudenmukaisia punnitustuloksia), tuhkan kostutukseen käytettyä vesimäärää sekä lentotuhkasiilon tyhjäyksen yhteydessä merkittyjä punnitustuloksia. Turveajojen aikana lentotuhkaa syntyi hiukan vähemmän kuin sekapolttoajon aikana. Rinnakkaisissa turveajoissa muodostui saman verran lentotuhkaa eli 1,76 t/h, kun taas rinnakkaisissa sekapolttoajoissa lentotuhkaa muodostui 2,1 t/h ja 1,9 t/h. Määritettyyn

lentotuhkamäärään kokeen 4 aikana on saattanut aiheuttaa virhettä se, että kokeen 4 aikana puru loppui kesken, jolloin koe jouduttiin keskeyttämään neljäksi tunniksi. Laskelmissa ei ehkä ole pystytty huomioimaan riittävällä tarkkuudella keskeytyksen aiheuttamaa vaikutusta muodostuneeseen lentotuhkamäärään.

Polttoaineesta muodostuneen kokonaistuhkan teoreettinen määrä saatiin kertomalla polttoaineen massavirta polttoaineen tuhkapitoisuudella. Tämä tuhkamäärä vastasi koejaksojen aikana muodostunutta tuhkamäärää.

2.3 Savukaasunäytteiden käsittely ja analyysimenetelmät

Näytteitä analysoitiin neljässä eri laboratoriossa, joista käytetään seuraavia lyhenteitä: lab 1 (laboratorio 1), lab 2 (laboratorio 2), lab 3 (laboratorio 3) ja lab 4 (laboratorio 4). Mukana olevat laboratoriot olivat IVO T&K, Vapo Oy, VTT Kemiantekniikka ja tilaustyönä VTT Energia numerojärjestyksessä.

Kvartsikuitutasosuodattimet, joihin yhdistettiin suodatinkotelon huuhteet, esikäsiteltiin keittämällä 50 ml:ssa 3 M suolahapon ja 3 M typpihapon seoksessa laboratoriossa 3. Keiton jälkeen liuokset laimennettiin 100 ml:ksi. Liuotetuista näytteistä analysoitiin As, Cd, Cr, Mo, Ni ja Pb grafiittiuuniatomiabsorptiospektrometrillä. Mangaani on mitattu varsinaisten kokeiden näytteistä liekkimenetelmällä, mutta muista näytteistä grafiittiuunilla (esim. nollakokeet). Elohopeapitoisuudet analysoitiin atomiabsorptiospektrometrisesti kylmähöyrytekniikalla ($SnCl_2$ pelkistimenä).

Jokaisen näytteenottolinjan kondenssivesi analysoitiin erikseen. Näytelinjojen huuhteluliuosten ja hivenaineiden näytteenotossa käytettyjen absorptioliuosten ja kondenssiveden hivenainepitoisuudet paitsi Hg, joka analysoitiin atomiabsorptiospektrometrisesti kylmähöyrytekniikalla, määritettiin grafiittiuuniatomiabsorptiospektrometrisesti.

Savukaasun höyrymäisen elohopean näytteenotossa käytettyjen $K_2Cr_2O_7/HNO_3$-liuosten ja linjojen huuhteluissa käytettyjen 5 p-% HNO_3-liuosten elohopeapitoisuudet analysoitiin atomiabsorptiospektrometrisesti kylmähöyrytekniikalla.

Epävarmuusarviot perustuvat asiantuntija-arvion lisäksi kalibroinnista, analyysin toistettavuudesta ja saantokokeista saatujen epävarmuustekijöiden huomioon ottamiseen. Epävarmuusarviot on esitetty ns. laajennettuna epävarmuutena ($U=2\ u_c$), mikä vastaa 95 %:n luotettavuusväliä. Savukaasunäytteiden analyysitulosten epävarmuusarvio ($U=2\ u_c$, 2 RSD %) oli 20–30 % määritettävän metallin mukaan, paitsi Hg-pitoisuuden määritykselle $K_2Cr_2O_7/HNO_3$-absorptioliuoksesta, jolloin analyysitulosten epävarmuusarvio ($U=2\ u_c$, 2 RSD %) oli 15 %.

Kaikki savukaasunäytteet analysoitiin laboratoriossa 3. Savukaasun hivenainepitoisuudet hiukkas- ja höyryfaasissa sekä hiukkas- ja höyryfaasi yhteen laskettuna on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Savukaasun a) hiukkas- ja b) höyryfaasin hivenainepitoisuudet tasemittausten aikana sekä c) hiukkas- ja höyryfaasi yhteenlaskettuna (µg/m^3, kuivaa kaasua NTP).

2 a) Savukaasun hiukkasfaasi

Koe n:o	Pvm	Labora-torio	As (µg/m³)	Cd (µg/m³)	Cr (µg/m³)	Hg (µg/m³)	Mn (µg/m³)	Mo (µg/m³)	Ni (µg/m³)	Pb (µg/m³)
1	10.2.1998	lab 3	0,97	0,06	0,99	< 0,02	13,6	0,15	1,2	2,1
2	11.2.1998	lab 3	0,88	0,05	0,95	< 0,02	12,4	0,15	1,2	1,5
3	12.2.1998	lab 3	0,86	0,05	1,01	< 0,02	16,9	0,15	1,8	1,3
4	13.2.1998	lab 3	0,77	0,06	1,13	< 0,02	20,3	0,18	1,2	1,3

b) Savukaasun höyryfaasi

Koe n:o	Pvm	Labora-torio	As (µg/m³)	Cd (µg/m³)	Cr (µg/m³)	Hg (µg/m³)	Mn (µg/m³)	Mo (µg/m³)	Ni (µg/m³)	Pb (µg/m³)
1	10.2.1998	lab 3	< 1,64	< 0,32	4,40	2,87	< 0,92	< 1,85	< 1,87	< 1,38
2	11.2.1998	lab 3	< 1,59	< 0,32	6,85	2,76	< 0,56	< 1,78	< 1,78	< 1,33
3	12.2.1998	lab 3	< 1,80	< 0,34	0,31	2,30	< 0,68	< 2,06	< 2,06	< 1,55
4	13.2.1998	lab 3	< 1,91	< 0,37	0,48	2,29	< 0,73	< 2,16	< 2,16	< 1,62

c) Savukaasun hiukkas- ja höyryfaasi yhteenlaskettuna

Koe n:o	Pvm	Labora-torio	As (µg/m³)	Cd (µg/m³)	Cr (µg/m³)	Hg (µg/m³)	Mn (µg/m³)	Mo (µg/m³)	Ni (µg/m³)	Pb (µg/m³)
1	10.2.1998	lab 3	< 2,61	< 0,39	5,40	2,89	13,6	< 2,00	< 3,05	< 3,48
2	11.2.1998	lab 3	< 2,47	< 0,37	7,80	2,78	12,4	< 1,93	< 3,01	< 2,82
3	12.2.1998	lab 3	< 2,66	< 0,40	1,32	2,32	16,9	< 2,21	< 3,86	< 2,84
4	13.2.1998	lab 3	< 2,68	< 0,43	1,60	2,30	20,3	< 2,33	< 3,31	< 2,91

Hivenainepitoisuuksia tarkasteltaessa on syytä huomioida, että kokeen 4 aikana näytteenotto jouduttiin keskeyttämään neljäksi tunniksi, koska laitokselta loppui puru. Tämän vaikutus on nähtävissä lähinnä kromin kokonaispitoisuudessa ja hiukkasten mangaanipitoisuudessa. Savukaasun hiukkasfaasissa Mn-pitoisuus kasvaa ja Pb-pitoisuus näyttäisi pienenevän sekapolton vaikutuksesta. Höyryfaasissa Cr- ja Hg-pitoisuudet puolestaan pienenevät sekapolton vaikutuksesta. Muissa tutkituissa hivenaineiden pitoisuuksissa ei löydy merkittäviä eroja.

2.4 Kiinteiden näytteiden käsittely ja analysointi

Polttoainenäytteiden esikäsittely on kuvattu liitteessä A (lab 2). Tuhkanäytteiden esikäsittely pohjatuhkaa lukuun ottamatta on kuvattu myöhemmin laboratorio1:n kohdalla. Pohjatuhkanäytteet seulottiin (lab 3) ennen esikäsittelyä raekokoihin: yli 4 mm, 2–4 mm ja alle 2 mm. Pohjatuhkanäytteistä analysoitiin vain alle 2 mm:n raekoko, jonka osuus pohjatuhkasta oli eri päivinä 10–25 %. Yli 2 mm:n jakeet koostuvat pääasiassa turpeen mukana tulevista kivistä, joten ne jätettiin analysoinnin ulkopuolelle. Seulotut pohjatuhkanäytteet jauhettiin (lab 2) ennen analysointia.

Polttoainenäytteiden päivittäiset kokoomanäytteet (turve, puru) esikäsiteltiin seuraavasti. Näytteet sekoitettiin (VAPO JNS 60) ja niistä otettiin näytteet kosteusmääritystä varten. Tietty osa näytteistä ilmakuivattiin puhaltimella varustetussa kaapissa huoneenlämpötilassa (4–6 vrk). Ilmakuivatut näytteet esijauhettiin (turvenäytteet: Retsch SK1, 1 mm seula ja purunäytteet: Retsch SM1, 10 mm seula). Näytteensekoitin ja mylly ovat ruostumatonta terästä. Esijauhatuksen jälkeen näytteet jaettiin neljään osaan (turvenäytteet: Retsch PT, kahdeksanpaikkainen pyörivä jakolaite ja purunäytteet: rihlajakaja) ja jauhettiin analyyseja ja säilytystä varten (turvenäytteet: Retsch ZM 100; 0,5 mm seula; roottori, seula ja astia titaania ja kansi teflonia sekä purunäytteet: Retsch SK1, 2 mm seula + Retsch ZM100, 0,5 mm seula).

Polttoaineseosnäytteet esikäsiteltiin turvelaitoksen omalla näytteenkäsittelymenetelmällä, kun he tekivät turpeesta, purusta, kuoresta ja kutterinpurusta pitkillä ajanjaksoilla (1.–8.2.1998 ja 16.–28.2.1998) ajettua olosuhteita vastaavat polttoaineseosnäytteet. Näytteet sekoitettiin ja kuivattiin 105 °C:ssa 12–16 tuntia, jonka jälkeen näytteet muodostettiin polttoaineentoimittajien tuomien kuormien suhteessa. Tämän jälkeen näytteet jauhettiin Retsch ZM100-myllyllä käyttäen 0,5 mm:n seulaa. Hg-analyyseja varten laitoksella tehtiin kosteat näytteet, jolloin kokoomanäytteet vain sekoitettiin näytteenottolaitteen yhteydessä olevalla sekoittimella (ei ilmakuivausta eikä jauhamista).

Tuhkanäytteet kerättiin ekonomaiserilta (EKO), sähkösuodattimen neljästä peräkkäisestä suppilosta 1–4 (ESP1, ESP2, ESP3 ja ESP 4) (ks. s.16–17). Tuhkanäytteitä otettiin kaikkiaan kuudessa erässä.

Näytteiden saavuttua laboratorioon 1 kunkin yksittäisen tuhkanäytteen homogeenisyys varmistettiin levittämällä näyte paperin päälle ja jakamalla näyte neliöihin ja taas yhdistämällä näyte. Tämän jälkeen varsinainen kokoomanäyte valmistettiin kunkin koejakson näytteistä. Kokoomanäytteessä oli kutakin osanäytettä laitoksen toimittamissa tuhkan kertymäsuhteessa, joka on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Lentotuhkan erottuminen ekonomaiserilla ja sähkösuodattimilla.

Kohde	Kertymä dm^3/d	Tiheys kg/ dm^3	Kertymä kg/d	p-%-osuus
EKO	305	1,35	411,8	0,7
ESP1	68,608	0,54	37048,3	66,7
ESP2	29,696	0,54	16035,8	28,9
ESP3	3,630	0,54	1960,2	3,5
ESP4	198	0,52	103,0	0,2

Kokoomanäytteitä valmistettiin seuraavasti:

Koe 1 ja 2	EKO	17,5 g
	ESP1	1667,5 g
	ESP2	722,5 g
	ESP3	87,5 g
	ESP4	5,0 g

Näistä näytteistä toimitettiin laboratorio 3:een liukoisuuskokeisiin 2 kg ja loput jaettiin tasan neljäksi näytteeksi, jotka toimitettiin laboratorio 1:een, laboratorio 2:een, laboratorio 3:een ja yksi jäi varanäytteeksi.

Koe 3	EKO	35 g
	ESP1	3335 g
	ESP2	1445 g
	ESP3	175 g
	ESP4	10 g

Näistä näytteistä toimitettiin laboratorio 3:een liukoisuuskokeisiin 2,5 kg, laboratorio 1:een 2,0 kg liukoisuuskokeisiin ja loput jaettiin tasan neljäksi näytteeksi, jotka toimitettiin laboratorio 1:een, laboratorio 2:een, laboratorio 3:een ja yksi jäi varanäytteeksi.

Koe 4	EKO	22 g
	ESP1	2100 g
	ESP2	910 g
	ESP3	110 g
	ESP4	6,3 g

Näistä näytteistä toimitettiin laboratorio 3:een liukoisuuskokeisiin 2,1 kg, laboratorio 1:een 0,5 kg liukoisuuskokeisiin ja loput jaettiin tasan neljäksi näytteeksi, jotka toimitettiin laboratorio 1:een, laboratorio 2:een, laboratorio 3:een ja yksi jäi varanäytteeksi.

Koe 5 ja 6	EKO	21 g
	ESP1	2001 g
	ESP2	867 g
	ESP3	105 g
	ESP4	6 g

Näistä näytteistä toimitettiin laboratorio 3:een liukoisuuskokeisiin 2,5 kg ja loput jaettiin tasan neljäksi näytteeksi, jotka toimitettiin laboratorio 1:een, laboratorio 2:een, laboratorio 3:een ja yksi jäi varanäytteeksi.

Kaikista alkuperäisistä tuhkanäytteistä toimitettiin yksi pieni näyte laboratorio 3:een ja loput alkuperäiset näytteet ovat laboratorio 1:ssa.

Laboratorio 1 (lab 1)

Laboratoriossa 1 määritettiin tuhkanäytteiden (pohja- ja lentotuhka) kosteuspitoisuudet kuivaamalla näytteitä 2 tuntia 105 °C typpiatmosfäärissä.

Hivenainemäärityksiä varten tuhkanäytettä punnittiin n. 0,2 g mikroaaltouunin hajotuspommeihin, minkä jälkeen näytteisiin lisättiin hajotushapposeosta (HNO_3-HF; 10 ml + 1 ml) ja astiat suljettiin sen jälkeen kun näytteet olivat hetken reagoineet happoseoksen kanssa. Näytteet hajotettiin mikroaaltouunissa, jäähdytettiin ja niihin lisättiin kylläistä H_3BO_3-liuosta (10 ml). Liuos laimennettiin 100 ml:aan milli-Q vedellä. K-, Na- ja Ca-pitoisuuksien määrittämistä varten tehtiin sulate litiumtetraboraatilla (nämä metallit analysoitu tuhkan liukoisuustestejä varten). Hivenaineet määritettiin atomiabsorptiospektrometrisesti grafiittiuuni- tai liekkimenetelmillä.

Tuhkista tehtiin Na_2CO_3-sulate, josta määritettiin Cl ionikromatografilla ja F potentiometrillä.

Kokeen 3 eli sekapolton tuhkan sulfiitti- (SO_3^{2-}) ja sulfaattipitoisuudet (SO_4^{2-}) määritettiin seuraavasti: kokonaisrikki (KokS) määritettiin Lecon induktiouunilla CS125, sulfiittipitoisuus määritettiin titraamalla, joka laskettiin rikiksi (S). Sulfaatti laskettiin KokS - (SO_3^{2-}) - S erotuksesta, ja tämä rikkierotus laskettiin sulfaatiksi.

Kokonaistyppi (KokN) määritettiin Kjeldalpoltolla. Ammonium (NH_4^+) määritettiin siten, että ensin näyte vesihöyrytislattiin ja vesihöyrytisleestä määritettiin NH_4^+ potentiometrisesti. NH_4^+ laskettiin typeksi (N). KokN - (NH_4^+) - N erotuksesta laskettiin jäljelle jäävä typpi nitraatiksi (NO_3^-).

Kolonni- ja ravistelukoeliuoksista (tarkemmin raportin osassa, jossa tarkastellaan tuhkan sijoituskelpoisuutta) hivenaineet määritettiin joko FAAS tai GFAAS:lla ja anionit ionikromatografisesti ja jotkin fluoridit potentiometrisesti.

Tuhkanäytteille tehtiin polarisaatiovalomikroskoopilla yleistarkastelu. Jauhemaisia näytteitä tarkasteltiin Leitz Laborlux 12 POL-mikroskoopilla immersioöljyä apuna käyttäen. Näytteistä tehtiin taulukon 9 mukaisia havaintoja kiinnittäen huomiota eri faaseihin ja niiden määrään sekä raemuotoon ja raekokoon.

Laboratorio 2 (lab 2)

Polttoaineen kosteuspitoisuus määritettiin kuivaamalla näytettä 16 tuntia 105 ±2 °C (DIN 51718/ISO 589, Method C). Polttoaineiden ominaisuuksien määritysmenetelmien periaatteet on kuvattu taulukon 4 lopussa.

Polttoainenäytettä punnittiin n. 0,5 g ja tuhkanäytettä n. 0,3 g hajotusastiaan, hivenainemääritystä varten. Hajotusastiaan lisättiin 10 ml hajotushapposeosta (5 ml HNO_3 + 4,5 ml H_2O + 0,5 ml HF). Näytteet hajotettiin mikroaaltouunissa, jäähdytettiin ja huuhdeltiin 50 ml:n mittapulloon. Polttoaineiden hivenaineiden pitoisuudet määritettiin atomiabsorptiospektrometrisesti grafiittiuunimenetelmillä paitsi mangaanin pitoisuus, joka määritettiin liekkimenetelmällä. Pohjatuhkanäytteiden Cr- ja Mn-pitoisuudet määritettiin atomiabsorptiospektrometrisesti liekkimenetelmällä ja muut hivenaineet grafiittiuunimenetelmillä. Lentotuhkanäytteiden As-, Cd-, Mo- ja Pb-pitoisuudet määritettiin grafiittiuunimenetelmällä ja muut hivenaineet (Cr, Ni, Mn) liekkimenetelmällä.

Laboratorio 3 (lab 3)

Polttoainenäytteet (0,5 g näytettä) ja tuhkanäytteet (0,3 g näytettä) saatettiin liuokseen happokeitolla (6 ml HNO_3+2 ml H_2O_2+1 ml HF) mikroaaltouunissa. Hajotuksen jälkeen liuokseen lisättiin 10 ml H_3BO_3:a, jonka jälkeen liuos laimennettiin 50 ml:ksi. Näytteiden elohopeapitoisuudet määritettiin atomiabsorptiospektrometrisesti kylmähöyrytekniikalla.

Epävarmuusarviot perustuvat asiantuntija-arvion lisäksi kalibroinnista, analyysin toistettavuudesta ja saantokokeista saatujen epävarmuustekijöiden huomioon ottamiseen. Epävarmuusarviot on esitetty ns. laajennettuna epävarmuutena ($U=2\ u_c$), mikä vastaa 95 %:n luotettavuusväliä. Tutkittujen näytteiden erilaisuudesta johtuen kullekin näytetyypille on arvioitu epävarmuudet erikseen: turve- ja purunäytteet s epävarmuusarvio ($U=2\ u_c$, 2 RSD %) 30 % ja tuhkanäytteille epävarmuusarvio ($U=2\ u_c$, 2 RSD %) 25 %.

Laboratorio (lab 4)

Lentotuhkien ja pohjatuhkien palamattomat määritettiin gravimetrisesti tuhkistamalla näyte 815 °C:ssa (DIN51719). Tulokset on esitetty taulukossa 1 b). Pohjatuhkanäytteiden palamattomat määritettiin alle 2 mm:n raekoosta.

2.5 Kiinteiden näytteiden analyysitulokset

Polttoaineiden ominaisuuksia on esitetty taulukossa 4 (analysoinut lab 2). Laboratorioiden 1–3 määrittämät hivenainepitoisuudet polttoaineille, pohjatuhkille, lentotuhkille ja kokeiden 2 (turve) ja 3 (turve ja puru) ESP1:lle ja ESP2:lle on esitetty taulukoissa 5–7 sekä tuhkien ominaisuuksia taulukoissa 8 ja 9.

Polttoaineille on annettu kaksi Mo-analyysitulosta. Ensimmäisessä sarakkeessa (taulukko 5) on esitetty luotettavat analyysitulokset (pienempi kuin arvoja). Jälkimmäisessä sarakkeessa on esitetty näytteistä havaittuja arvoja, jotka ovat luotettavan määritysrajan alapuolella sisältäen suuren epävarmuuden.

Taulukko 4. Polttoaineiden ominaisuuksia.

koe	poltto-aine	kosteus p-%	tuhka[1)] p-% k-a.	haihtuvat[2)] p-% k-a.	Teholl. lämpöarvo kuiva-ain.[3)] MJ/kg	Teholl. lämpöarvo saap.til. MJ/kg	rikki[4)] p-% k-a.	typpi[5)] p-% k-a.	kloori[6)] p-% k-a.
1	turve	40,2	3,8	70,1	20,25	11,13	0,14	1,2	0,03
2	turve	40,1	4,3	68,7	20,22	11,13	0,14	1,3	0,03
3	turve	43,8	3,6	69,4	20,25	10,31	0,14	1,3	0,03[x]
4	turve	41,8	3,3	69,6	20,31	10,80	0,14	1,3	0,03
3	puru	55,8	0,2	86,7	19,30	7,17	0,03	0,07	< 0,01[x]
4	puru	56,8	0,3	85,8	19,19	6,91	0,03	0,06	< 0,01
5	seos		3,5	70,3	20,63		0,16	1,3	0,02
6	seos		3,7	70,4	20,28		0,15	1,2	0,02

1) Muhveliuunissa kuiva-aineelle 815 ± 10 °C (DIN 51719 ja ISO 1171).
2) Muhveliuunissa kuiva-aineelle 900 °C 7 min (DIN 5172 ja ISO 562).
3) Näytteestä puristettu tabletti poltetaan pommikalorimetrissa happiatmosfäärissä ja täydellisestä palamisesta vapautunut lämpö mitataan, LECO AC300- ja IKA C4000-kalorimetreillä (DIN 51900 ja ISO 1928).
4) Näyte poltetaan putkiuunissa korkeassa lämpötilassa happiatmosfäärissä, missä näytteessä oleva rikki hapettuu rikkidioksidiksi, joka mitataan kaasumaisena infrapunadetektorilla LECO SC-132 –analysaattorilla kuiva-aineelle (ASTM D 4239, Method C).
5) Typpipitoisuus määritetään modifioidulla Kjeldahl-menetelmällä. Näyte hajotetaan rikkihapon ja vetyperoksidin avulla Hach-polttolaitteessa, jonka jälkeen näyte tislataan (vapautuva ammoniakki tislataan boorihappoliuokseen) ja tisleestä määritetään typpi titraamalla rikkihapolla.
6) Kloorin ja fluorin määrittäminen: Näyte poltetaan kalorimetripommissa happiatmosfäärissä. Poltettaessa näytteen kloori- ja fluorihöyryt absorboituvat pommiin lisättyyn absorptioliuokseen. Liuoksesta määritetään kloori- ja fluori ionikromatografilla.
* k-a. = kuiva-aineesta
x Laboratorio 1:n määrittämä klooripitoisuus turpeelle oli 0,04 p-% ja purulle < 0,01 p-%.

Taulukko 5. a) Polttoaineiden (koe 1–2: turve, koe 3–4: turve+puru) hivenainepitoisuudet (mg/kg, kuiva-ainetta kohti) tasemittausten aikana sekä b) polttoaineseoksen hivenainepitoisuudet pitkillä ajanjaksoilla (1.–8.2.1998 ja 16.–28.2.1998).

a)

Koe	Pvm	Laboratorio	**As** (mg/kg)		**Cd** (mg/kg)		**Cr** (mg/kg)		**Hg** (mg/kg)		**Mn** (mg/kg)	
			turve	puru	turve	puru	turve	puru	turve	puru	turve	puru
1	10.2.1998	lab 2	0,86		0,08		3,9				31	
		lab 3							0,04			
		Taselas.	**0,86**		**0,08**		**3,9**		**0,04**		**31**	
2	11.2.1998	lab 2	0,93		0,08		4,3				39	
		lab 3							0,04			
		Taselas.	**0,93**		**0,08**		**4,3**		**0,04**		**39**	
3	12.2.1998	lab 2	0,90	< 0,5	0,08	0,11	4,0	< 1			38	79
		lab 3							0,07	< 0,04		
		Taselas.	**0,90**	**< 0,5**	**0,08**	**0,11**	**4,0**	**< 1**	**0,07**	**< 0,04**	**38**	**79**
4	13.2.1998	lab 2	0,89	< 0,5	0,07	0,11	3,8	< 1			33	83
		lab 3							0,04	0,04		
		Taselas.	**0,89**	**< 0,5**	**0,07**	**0,11**	**3,8**	**< 1**	**0,04**	**0,04**	**33**	**83**

[1)] havaittuja arvoja, joilla suuri epävarmuus (ks. 2.5 Kiinteiden näytteiden analyysitulokset)

b) Kokeiden 5 ja 6 polttoaineseoksen analyysitulokset (vain seos analysoitiin eikä turvetta ja purua erikseen).

Koe	Pvm	Laboratorio	**As**	**Cd**	**Cr**	**Hg**	**Mn** (mg/kg)	**Mo**	**Mo[1)]**	**Ni**	**Pb**
5	1.8.2.1998	lab 2	1,7	0,11	3,9		64	< 0,5	0,46	3,4	4,0
		lab 3				0,05					
		Anal.tulos	**1,7**	**0,11**	**3,9**		**64**	**< 0,5**	**0,46**	**3,4**	**4,0**
6	16.–28.2.1998	lab 2	1,6	0,12	3,4		57	< 0,5	0,36	2,8	5,2
		lab 3				0,06					
		Anal.tulos	**1,6**	**0,12**	**3,9**		**57**	**< 0,5**	**0,36**	**2,8**	**5,2**

[1)] havaittuja arvoja, joilla suuri epävarmuus (ks. 2.5 Kiinteiden näytteiden analyysitulokset)

Taulukko 6. Pohjatuhkan hivenainepitoisuudet (mg/kg, kuiva-ainetta kohti) tasemittausten aikana.

Koe	Pvm	Laboratorio	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Mo (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)
1	10.2.1998	lab 2	< 1	0,04	31	-	250	< 0,5	20	16
		lab 3				< 0,06				
		Taselask.	**< 1**	**0,04**	**31**	**< 0,06**	**250**	**< 0,5**	**20**	**16**
2	11.2.1998	lab 2	< 1	0,05	28	-	240	< 0,5	21	14
		lab 3				< 0,06				
		Taselask.	**< 1**	**0,05**	**28**	**< 0,06**	**240**	**< 0,5**	**21**	**14**
3	12.2.1998	lab 2	< 1	0,06	28		290	< 0,5	19	15
		lab 3				< 0,06				
		Taselask.	**< 1**	**0,06**	**28**	**< 0,06**	**290**	**< 0,5**	**19**	**15**
4	13.2.1998	lab 2	< 1	0,06	32	-	320	< 0,5	21	14
		lab 3				< 0,06				
		Taselask.	**< 1**	**0,06**	**32**	**< 0,06**	**320**	**< 0,5**	**21**	**14**
5	1.–8.2.1998	lab 2	-	-	-		-	-	-	-
		lab 3				-				
		Anal.tul.								
6	16.–28.2.98	lab 2	-	-	-		-	-	-	-
		lab 3				-				
		Anal.tul.								

Mo-tulokset suuntaa antavia määritysten suuren hajonnan vuoksi.
As-pitoisuus (GRAAF) peittyi näytematriisista aiheutuvan taustan alle, joten pitoisuudet voitiin vain arvioida < 1 mg/kg.
- = näytteitä ei ole otettu eikä analysoitu

Taulukko 7. Hivenainepitoisuudet a) lentotuhkalle tasemittausten aikana ja pitkillä näytteenottojaksoilla (koe 5 ja 6) ja b) ESP1:lle ja ESP2:lle kokeissa 2 ja 3 tasemittausten aikana (mg/kg, kuiva-ainetta kohti).

a) Lentotuhkan hivenainepitoisuudet (EKO, ESP1, ESP2, ESP3, ESP4).

Koe	Pvm	Laboratorio	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Mo (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)
1	10.2.1998	lab 2	31	2,2	95		1050	6,6	78	103
		lab 3				0,18				
		Taselask.	**31**	**2,2**	**95**	**0,18**	**1050**	**6,6**	**78**	**103**
2	11.2.1998	lab 2	31	2,0	110		1160	6,8	89	76
		lab 3				0,18				
		Taselask.	**31**	**2,0**	**110**	**0,18**	**1160**	**6,8**	**89**	**76**
3	12.2.1998	*lab 1*	*25*	*1,9*	*85*	*0,10*	*1200*	*8,2*[*]	*87*	*57*
		lab 2	19	1,7	92		1340	5,1[**]	69	55
		lab 3				0,13				
		Taselask.	**19**	**1,7**	**92**	**0,13**	**1340**	**5,1**	**69**	**55**
4	13.2.1998	lab 2	22	1,9	102		1510	5,8	78	63
		lab 3				0,15				
		Taselask.	**22**	**1,9**	**102**	**0,15**	**1510**	**5,8**	**78**	**63**
5	1.–8.2.1998	lab 2	46	2,5	87		1840	6,4	62	109
		lab 3				0,23				
		Anal.tul.	**46**	**2,5**	**87**	**0,23**	**1840**	**6,4**	**62**	**109**
6	16.–28.2.98	lab 2	45	2,9	80		1550	7,1	54	136
		lab 3				0,37				
		Anal.tul.	**45**	**2,9**	**80**	**0,37**	**1550**	**7,1**	**54**	**136**

Mo-tulokset ovat suuntaa antavia määritysten suuren hajonnan vuoksi.

[*] lab 1 on tehnyt sekä hajotuksen liuosmuotoon että analysoinut liuoksen. Kun lab 3 analysoi liuoksen, jonka näytteen hajotuksen liuosmuotoon oli tehnyt lab 1, pitoisuus oli 9,2–9,6.

[**] lab 2 on tehnyt sekä hajotuksen liuosmuotoon että analysoinut liuoksen. Kun lab 3 analysoi liuoksen, jonka näytteen hajotuksen liuosmuotoon oli tehnyt lab 2, pitoisuus oli 5,0.

→ käytetyllä näytteen hajotusmenetelmällä on vaikutus määritettyyn Mo-pitoisuuteen.

b) Kokeiden 2 ja 3 ESP1:n ja ESP2:n hivenainepitoisuudet tasemittausten aikana (mg/kg, kuiva-ainetta kohti). (lab 2)

Koe	Pvm	Kenttä	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Mo (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)
2	11.2.1998	ESP1	25	1,5	105	-	1040	6,2	81	61
		ESP2	40	2,5	124	-	1290	9,7	102	91
3	12.2.1998	ESP1	14	1,2	80	-	1130	4,0	57	44
		ESP2	26	2,2	113	-	1660	7,6	87	72

Turpeen ja purun hivenainepitoisuudet ovat olleet melko tasaiset kokeiden aikana. Mangaanipitoisuus on vaihdellut eri päivinä. Ensimmäisen turveajon ja toisen sekapolttoajon aikana turpeen Mn-pitoisuus on ollut noin 20 % pienempi kuin toisen turveajon ja ensimmäisen sekapolttoajon aikana. Turpeen molybdeenipitoisuudessa on hiu-

kan vaihtelua eri päivinä ja turpeen Pb-pitoisuus on poikkeuksellisen suuri ensimmäisen turveajon aikana verrattuna muihin kokeisiin.

Purun hivenainepitoisuudet ovat niin alhaisia, että tässä määritetyille metalleille vain kadmiumille ja mangaanille on saatu havaittu analyysitulos, jotka ovat hyvin samansuuruisia rinnakkaisten sekapolttoajojen aikana.

Taselaskuissa on käytetty taulukossa tunnuksella **Taselas.**-merkittyjä arvoja.

Turve- ja sekapolttoajojen **pohjatuhkan** hivenainepitoisuudet ovat hyvin samansuuruiset. Ainoa poikkeus on Mn-pitoisuus, jonka pitoisuus kasvaa sekapolton vaikutuksesta.

Lentotuhkan (EKO ja sähkösuodattimen alitteet: ESP1, ESP2, ESP3) hivenainepitoisuudet analysoitiin yhtä tuhkaa lukuun ottamatta vain laboratorio 2:ssa. Laboratorio 1 analysoi kokeen 3 eli ensimmäisen sekapolttoajon aikana muodostuneen tuhkan laboratorio 2:n lisäksi. Laboratorio 1:n määrittämät As-, Mo- ja Ni-pitoisuudet ovat suurempia kuin laboratorio 2:n. As-pitoisuus on 30 %, Mo-pitoisuus on 60 % ja Ni-pitoisuus on 25 % suurempi kuin laboratorio 1:n analyysitulos. Taselaskuissa on kuitenkin käytetty laboratorio 2:n analyysituloksia, koska laboratorio 1 on analysoinut vain yhden tuhkan. Molybdeenitaseen määritys ei onnistunut (ks. taulukko 10–12), sillä molybdeenin ulos ja sisään menevän virran suhde on noin 0,5 lukuun ottamatta jälkimmäistä sekapolttoa, jolloin suhde on 0,7. Jos taselaskuissa käytettäisiin laboratorio 1:n kokeen 3 mukaista analyysitulosta, tase sulkeutuisi hyvin, jolloin ulos ja sisään menevän virran suhde olisi 0,86.

Kaikkien määritettyjen hivenaineiden pitoisuudet ovat suurempia ESP2:n tuhkassa, mikä on odotettavaa, sillä hivenaineet rikastuvat pieniin hiukkasiin. Kokeen 1 eli ensimmäisen turvekokeen turpeen Pb-pitoisuus on huomattavasti suurempi kuin toisen turvekokeen turpeen Pb-pitoisuus.

Sekapolton vaikutusta ei ole nähtävissä Cr-pitoisuudessa. Selkeää vaikutusta ei nähdä myöskään Ni-pitoisuudessa, joka hiukan kuitenkin näyttäisi laskevan sekapolton vaikutuksesta. As-, Cd-, Hg-, Mo- ja Pb-pitoisuudet pienenevät ja Mn-pitoisuus kasvaa sekapolton aikana. Tulokset ovat hyvin loogisia, sillä turpeen määritettyjen hivenaineiden pitoisuudet ovat suurempia kuin purun paitsi mangaanin, jonka pitoisuus on suurempi purussa kuin turpeessa.

Turveajon ESP1:n ja ESP2:n (koe2) määritetyt hivenainepitoisuudet ovat suurempia kuin sekapolttoajon (koe 3) vastaavien ESP1:n ja ESP2:n hivenainepitoisuudet lukuun ottamatta mangaania, joka on hiukan pienempi turveajon tuhkassa verrattuna sekapoltto-

ajon tuhkaan. Tulokset ovat hyvin loogisia, sillä turpeen hivenainepitoisuudet ovat suurempia kuin purun paitsi mangaanin, jonka pitoisuus on suurempi purussa kuin turpeessa. Lisäksi määritetyn lentotuhkan (EKO, ESP1, ESP2, ESP3, ESP4) hivenainepitoisuudet ovat ESP1:n ja ESP2:n hivenainepitoisuuksien välissä. Näin tulee ollakin, sillä lentotuhkasta on 67 tilavuusprosenttia ESP1 ja 29 tilavuusprosenttia ESP2 (laitos itse määrittänyt).

Kokeiden 5 ja 6 lentotuhkien Cr- ja Ni-pitoisuudet ovat pienempiä kuin turve- ja sekapolttoajojen aikana (kokeet 3 ja 4), jolloin purua on syötetty enemmän kuin kokeiden 5 ja 6 aikana. Vastaavasti kokeiden 5 ja 6 As-, Cd-, Hg-, Mn- ja Pb-pitoisuudet ovat suurempia kuin turve- ja sekapolttoajoissa, joissa purun osuus on ollut suurempi kuin kokeissa 5 ja 6.

Taulukko 8. Lentotuhkien analyysituloksia (lab 1).

		Koe 1	**Koe 2**	**Koe 3**	**Koe 4**	**Koe 5**	**Koe 6**
Kosteus	p-%	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Kok.Cl	p-%	0,03	0,03	0,04	0,05	0,03	0,03
Kok. F	p-%	0,02	0,03	0,01	0,01	0,02	0,02
Kok. S	p-%	0,3	0,35	0,32	0,36	0,51	0,43
SO_3^{2-}	p-%	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
SO_4^{2-}	p-%	0,9	1,1	1,2	1,1	1,5	1,3
Kok.N	mg/kg	<30	<30	<30	< 30	< 30	< 30
NH_4^+	mg/kg	2	1,1	1,2	< 0,5	3,1	3,9
NO_3^-	mg/kg	< 130	< 130	< 130	< 135	< 125	< 120

Sekapolton vaikutuksesta klooripitoisuus kasvoi ja fluoripitoisuus pieneni. Ammoniumpitoisuudessa havaittiin hajontaa. Kokonaisrikin, sulfiitin, sulfaatin, kokonaistypen ja nitraatin pitoisuudessa ei havaittu muutoksia sekapolton vaikutuksesta verrattuna turveajoihin.

Lentotuhkan jauhemaisia näytteitä tarkasteltiin Leitz Laborlux 12 POL -mikroskoopilla immersioöljyä apuna käyttäen. Näytteistä tehtiin taulukon 9 mukaisia havaintoja kiinnittäen huomiota eri faaseihin ja niiden määrään sekä raemuotoon ja raekokoon.

Kaikissa näytteissä tavattiin kolmea eri pääfaasia, jotka luokiteltiin taulukossa esitetyllä tavalla. Silikaatti- tai lasimaiset partikkelit ovat pääosin vaihtelevan muotoisia ja pallomaisia lasipartikkeleita tavattiin vain vähäisessä määrin. Opaakit (=läpinäkymättömät, metallipitoiset) koostuvat likimain 1/3:n osalta pallomaisista tai pyöreämuotoisista rakeista ja loput 2/3 epämääräisen muotoisista rakeista. Kuitumaiseksi on nimitetty pitkänomaisia, lähinnä köydenpätkiä muistuttavia, eri asentoihin taipuneita, optisesti läpikuultavia, ruskehtavia partikkeleita. Tähän ryhmään on laskettu mukaan myös kaikki muut epämääräisen muotoiset partikkelit, joiden optinen luonne on samankaltainen kuin kuitumaisilla partikkeleilla. Näiden lisäksi jokaisessa näytteessä on mukana muutamia

karvamaisia kuituja, jotka ovat ilmeisesti kontaminaation seurausta näytteiden jakovaiheesta, jolloin ne levitettiin suodatinpaperille.

Taulukko 9. Lentotuhkien mikroskooppisen yleistarkastelun tulos.

Koe nro Pvmo	Silikaatti-/lasimaiset partikkelit	Opaakit	Kuitumaiset ja muut partikkelit	Huom.
Koe 1 10.2.1998	- määrä luokkaa 10–20 tilavuus-% - max. ∅ 0,20 mm, tyypillisesti 0,05–0,10 mm	- määrä luokkaa 30–40 tilavuus-% - pallomaisten max. ∅ 0,11 mm, tyypilliset pallot ∅ 0,01–0,05 mm	- yhteismäärä luokkaa 50–60 tilavuus-%, kuitumaisia < 5 til.-% - kuitumaisten max. paksuus 0,07 mm ja max. pituus 0,40 mm	
Koe 2 11.2.1998	- määrä 10–20 til.-% - max. ∅ 0,20 mm, tyypill. 0,05–0,10 mm	- määrä 30–40 til.-% - max. pallo ∅ 0,12 mm, tyypill. 0,01–0,03 mm	- määrä 50–60 til.-%, kuitumaisia 5–10 til.-% - max.kuitu paksuus 0,10 mm ja pituus 0,40 mm	
Koe 3 12.2.1998	- määrä 20–30 til.-% - max. ∅ 0,20 mm, tyypill. 0,10–0,15 mm	- määrä 20–30 til.-% - max. pallo ∅ 0,13 mm, tyypill. 0,01–0,05 mm	- määrä 40–50 til.-%, kuitumaisia < 5 til.-% - max. kuitu paksuus 0,07 mm ja pituus 0,40 mm	
Koe 4 13.2.1998	- määrä 20–30 til.-% - max. ∅ 0,19 mm, tyypill. 0,10–0,15 mm	- määrä 20–30 til.-% - max. pallo ∅ 0,13 mm, tyypill. 0,01–0,05 mm	- määrä 40–50 til.-%, kuitumaisia 10 til.-% - max. kuitu paksuus 0,06 mm ja pituus 0,25 mm	silikaatti-/lasi karkeampana kuin muissa
Koe 5 1.–8.2.1998	- määrä 10–20 til.-% - max. ∅ 0.20 mm, tyypill. 0,05–0,10 mm	- määrä 20–30 til.-% - max. pallo ∅ 0,12 mm, tyypill. 0,01–0,05 mm	- määrä 50–60 til.-%, kuitumaisia < 5 til.-% - max.kuitu paksuus 0,08 mm ja pituus 0,40 mm	
Koe 6 16.–28.2.1998	- määrä 20–30 til.-% - max. ∅ 0,23 mm, tyypill. 0,05–0,10 mm	- määrä 20–30 til.-% - max. pallo ∅ 0,13 mm, tyypill. 0,01–0,05 mm	- määrä 40–50 til.-%, kuitumaiset käytännöllisesti katsoen puuttuvat	kuitumaiset puuttuvat

3. Turvevoimalaitoksen taseet ja niiden tarkastelu

Taulukoissa 10–13 on esitetty päivittäiset hivenainetaseet.

Tuloksia tarkasteltaessa on syytä huomioida kokeen 4 (toinen sekapolttoajo) aikana savukaasunäytteenoton ja kiinteiden näytteiden näytteenoton keskeytys neljäksi tunniksi, sillä kokeen aikana purun syöttö keskeytyi purun loppumisen vuoksi. Saattaa olla, että prosessi ei ollut vielä stabiloitunut, kun näytteenottoja jatkettiin. Kokeen 1 eli ensimmäisen turveajon aikana kattilaan meni purua, mutta vain muutaman minuutin ajan, joten sillä ei pitäisi olla vaikutusta tuloksiin.

Kokeiden 3–4 eli sekapolton taseet on laskettu turpeen ja purun hivenainepitoisuuksilla, sillä seospolttoainenäytettä ei analysoitu lainkaan (kokeen 3 aikana seospolttoainenäyte otettiin, muttei analysoitu epäedustavuutensa vuoksi, kokeen 4 aikana seospolttoainenäytettä ei otettu lainkaan). Kokeiden 5 ja 6 aikana ei tehty tasemittauksia.

Taulukko 10. Hivenainetase turveajossa kokeessa 1 (10.2.1998).

	Massa-virta		As	Cd	Cr	Hg	Mn	Mo	Mo(1)	Ni	Pb
Sisään			(mg/h)	(mg/h)	(mg/h)	(mg/h)	(mg/h)	(mg/h)	(mg/h)	(mg/h)	(mg/h)
turve	64,1	t/h	55106	5126	249901	2563	1986394	< 32039	**21786**	211455	205047
puru	0	t/h	-	-	-	-	-	-		-	-
Yhteensä	**64,1**		**55106**	**5126**	**249901**	**2563**	**1986394**	**< 32039**	**21786**	**211455**	**205047**
Ulos											
Pohjatuhka	0,87	t/h	< 872	35	27032	< 52	218000	< 436	< 436	17440	13952
Lentotuhka (=EKO+ESP:t)	1,76	t/h	54653	3879	167485	317	1851150	11636	11636	137514	181589
Savukaasu (hiukkaset)	456480	m³/h	442	28	453	< 8	6190	68	68	537	956
Savukaasu (kaasufaasi)	456480	m³/h	< 748	< 148	2011	1311	< 421	< 845	< 845	< 855	< 631
Yhteensä			**55095**	**3942**	**196980**	**1629**	**2075340**	**11704**	**11704**	**155491**	**196497**
Ulos/Sisään			***1,00***	**0,77**	***0,79***	***0,64***	***1,04***	**-**	***0,54***	***0,74***	***0,96***

(1) Sarakkeessa havaittuja Mo-arvoja, joilla suuri epävarmuus (ks. 2.5 Kiinteiden näytteiden analyysitulokset)

Taulukko 11. Hivenainetase turveajossa kokeessa 2 (11.2.1998).

	Massa-virta		As	Cd	Cr	Hg	Mn	Mo	Mo[(1)]	Ni	Pb
Sisään			(mg/h)	(mg/h)	(mg/h)	(mg/h)	(mg/h)	(mg/h)	(mg/h)	(mg/h)	(mg/h)
turve	64,4	t/h	59852	5149	276734	2574	2509916	< 32178	25743	231685	167328
puru	0	t/h	-	-	-	-	-	-		-	-
Yhteensä	**64,4**		**59852**	**5149**	**276734**	**2574**	**2509916**	**< 32178**	**25743**	**231685**	**167328**
Ulos											
Pohjatuhka	0,87	t/h	< 872	44	24416	< 52	209280	< 436	< 436	18312	12208
Lentotuhka (=EKO+ESP:t)	1,76	t/h	54653	3526	193930	317	2045080	11988	11988	156907	133988
Savukaasu (hiukkaset)	475920	m³/h	418	24	450	< 8	5881	70	70	586	706
Savukaasu (kaasufaasi)	475920	m³/h	< 755	< 151	3260	1316	< 269	< 848	< 848	< 848	< 635
Yhteensä			**55071**	**3594**	**221996**	**1694**	**2260241**	**12059**	**12059**	**175805**	**146902**
Ulos/Sisään			**0,92**	**0,70**	**0,80**	**0,66**	**0,90**	**-**	**0,47**	**0,76**	**0,88**

[(1)]Sarakkeessa havaittuja Mo-arvoja, joilla suuri epävarmuus (ks. 2.5 Kiinteiden näytteiden analyysitulokset)

Taulukko 12. Hivenainetase sekapolttoajossa kokeessa 3 (12.2.1998).

	Massa-virta		As	Cd	Cr	Hg	Mn	Mo	Mo[(1)]	Ni	Pb
Sisään			(mg/h)	(mg/h)	(mg/h)	(mg/h)	(mg/h)	(mg/h)	(mg/h)	(mg/h)	(mg/h)
turve	49,4	t/h	44427	3949	187582	3455	1875822	< 24682	19745	182646	108600
puru	18,1	t/h	< 9070	1995	< 18140	< 726	1433035	< 9070	< 4535	< 9070	< 9070
Yhteensä	**67,5**	**t/h**	**44427**	**5944**	**187582**	**3455**	**3308856**	< 33752	**19745**	**182646**	**108600**
Ulos											
Pohjatuhka	0,46	t/h	< 455	27	12740	< 27	131950	< 228	< 228	8645	6825
Lentotuhka (=EKO+ESP:t)	2,07	t/h	39273	3514	190164	269	2769780	10542	10542	142623	113685
Savukaasu (hiukkaset)	480240	m³/h	413	25	486	< 8	8123	72	72	862	622
Savukaasu (kaasufaasi)	480240	m³/h	< 866	< 166	149	1105	< 328	< 991	< 991	< 991	< 743
Yhteensä			**39686**	**3566**	**203540**	**1374**	**2909853**	**10614**	**10614**	**152130**	**121132**
Ulos/Sisään			**0,89**	**0,60**	**1,09**	**0,40**	**0,88**	**-**	**0,54**	**0,83**	**1,12**

(1) Sarakkeessa havaittuja Mo-arvoja, joilla suuri epävarmuus (ks. 2.5 Kiinteiden näytteiden analyysitulokset)

Taulukko 13. Hivenainetase sekapolttoajossa kokeessa 4 (13.2.1998).

	Massa-virta		As	Cd	Cr	Hg	Mn	Mo	Mo[(1)]	Ni	Pb
Sisään			(mg/h)	(mg/h)	(mg/h)	(mg/h)	(mg/h)	(mg/h)	(mg/h)	(mg/h)	(mg/h)
turve	49,5	t/h	44035	3463	188013	1979	1632740	< 24738	15338	178117	108849
puru	17,7	t/h	< 8865	1950	< 17729	709	1471530	< 8865	< 4432	< 8865	< 8865
Yhteensä	**67,2**	**t/h**	44035	**5414**	**188013**	**2688**	**3104271**	**< 33603**	**15338**	**178117**	**108849**
Ulos											
Pohjatuhka	0,46	t/h	< 455	27	14560	< 27	145600	< 228	< 228	9555	6370,0
Lentotuhka (=EKO+ESP:t)	1,83	t/h	40216	3473	186456	274	2760280	10602	10602	142584	115164
Savukaasu (hiukkaset)	464760	m³/h	358,8	27	523	< 9	9424	82	82	538	600
Savukaasu (kaasufaasi)	464760	m³/h	< 886	< 171	222	1062	< 338	< 1002	< 1002	< 1002	< 752
Yhteensä			**40575**	**3528**	**201761**	**1337**	**2915304**	**10684**	**10684**	**152677**	**122134**
Ulos/Sisään			**0,92**	**0,65**	**1,07**	**0,50**	**0,94**	**-**	**0,70**	**0,86**	**1,12**

[(1)] Sarakkeessa havaittuja Mo-arvoja, joilla suuri epävarmuus (ks. 2.5 Kiinteiden näytteiden analyysitulokset)

Kun ulostulevien hivenainevirtojen kokonaismäärät eroavat sisään menevien virtojen kokonaismääristä alle 30 %, tase on onnistuttu sulkemaan kokeellisesti.

Turpeen poltossa sisään menevä As-virta on ollut noin 60 g/h. Tase on sulkeutunut hyvin.

Turpeen poltossa sisään menevä Cd-virta on ollut noin 5 g/h. Tase on sulkeutunut hyvin kokeessa 1, jolloin lentotuhkan Cd-virta on hiukan suurempi kuin kokeessa 2.

Turpeen poltossa sisään menevä Cr-virta on ollut 250–270 g/h. Tase on sulkeutunut.

Turpeen polton Hg-virta on ollut noin 2,6 g/h. Taseet eivät ole sulkeutuneet. Tämä johtunee turpeen analyysiepävarmuudesta.

Turpeen polton Mn-virta on ollut kokeessa 1 2 kg/h ja kokeessa 2 2,5 kg/h. Tase on sulkeutunut hyvin kokeessa 1. Mangaanin määritys on yleensä ongelmatonta, jolloin myös sen tase sulkeutuu normaalisti hyvin ulos ja sisään menevän Mn-virran suhteen ollessa 1. Nyt kokeen 2 ulos ja sisään menevän Mn-virran suhde oli 0,9 mikä ei ole kovin hyvä mangaanille. Mangaanipitoisuus on vaihdellut eri päivinä. Ensimmäisen turveajon ja toisen sekapolttoajon aikana turpeen Mn-pitoisuus on ollut noin 20 % pienempi kuin toisen turveajon ja ensimmäisen sekapolttoajon aikana.

Turpeen polton sisään menevä Mo-virta on ollut 22–26 g/h laskettaessa hyvin epäluotettavilla analyysituloksilla ja ulostuleva virta 12 g/h. Syy saattaa olla turpeen tai sen tuhkan molybdeenipitoisuuden määrityksessä. Laboratorio 1:n määrittämä lentotuhkan Mo-pitoisuus on 60 % suurempi kuin laboratorio 2:n. Taselaskuissa on kuitenkin käytetty laboratorio 2:n analyysituloksia, koska laboratorio 1 on analysoinut vain yhden tuhkan. Molybdeenitaseen määritys ei onnistunut, sillä molybdeenin ulos ja sisään menevän virran suhde on noin 0,5 lukuun ottamatta jälkimmäistä sekapolttoa, jolloin suhde on 0,7. Jos taselaskuissa käytettäisiin laboratorio 1:n kokeen 3 mukaista analyysitulosta (taulukko 7 a), tase sulkeutuisi hyvin, jolloin ulos ja sisään menevän virran suhde olisi 0,86.

Turpeen polton Ni-virta on 210–230 g/h. Tase sulkeutuu, mutta ei erityisen hyvin. Turpeen polton sisään menevä Pb-virta on 170–205 g/h. Tase on sulkeutunut molemmissa kokeissa, erityisen hyvin kokeessa 1, jossa turpeen Pb-pitoisuus on poikkeuksellisen suuri muihin kokeisiin verrattuna. Kokeen 1 turpeen Pb-pitoisuus on 3,2 mg/kg, kun kokeen 2 turpeen Pb-pitoisuus on 2,6 mg/kg.

Sekapoltossa sisään menevä As-virta on noin 44 g/h. Tase on sulkeutunut. Sekapoltossa As-virta on pienentynyt hieman kaikissa virroissa verrattuna turvepolttoon.

Sekapoltossa sisään menevä Cd-virta on 5,4–5,9 g/h. Savukaasupäästöissä ei ole havaittavissa sekapolton vaikutusta.

Sekapoltossa sisään menevä Cr-virta on noin 190 g/h ja ulostuleva noin 200 g/h. Sisään menevä Cr-virta on pienentynyt sekapoltossa. Tase on sulkeutunut, vaikka ulostuleva Cr-virta on hiukan suurempi kuin sisään menevä. Savukaasun hiukkasfaasin Cr-virta on kasvanut hiukan ja höyryfaasin Cr-virta on laskenut sekapoltossa noin kymmenenteen osaan verrattuna turvepolttoon.

Sekapoltossa sisään menevä Hg-virta on noin 2,7–3,5 g/h. Taseet eivät ole sulkeutuneet. Savukaasun höyryfaasin Hg-virta on hiukan alhaisempi sekapoltossa kuin turvepoltossa.

Sekapoltossa sisään menevä Mn-virta on noin 3 kg/h, mikä on selvästi suurempi kuin turvepoltossa. Mn-tase sulkeutuu paremmin kokeessa 4 kuin kokeessa 3. Lentotuhkan Mn-virta on suurempi sekapoltossa ja savukaasun hiukkasfaasin Mn-virrat ovat lähes 1,5-kertaiset sekapoltossa verrattuna turvepolttoon.

Sekapoltossa sisään menevä Mo-virta on 15–20 g/h. Tase ei sulkeudu kokeessa 3, mutta kokeessa neljä se sulkeutuu, vaikkakaan ei kovin hyvin. Mo-taseen sulkeutumattomuus

saattaa johtua Mo-määritykseen liittyvistä analyyttisista ongelmista. Sekapoltolla ei ole merkittävää vaikutusta savukaasun hiukkasfaasin Mo-virtaan, joka saattaa hiukan nousta sekapolton vaikutuksesta (katso selitys turvepoltossa).

Ni-virta sekapoltossa on noin 180 g/h. Ni-tase sulkeutuu. Ni-virroissa sekapolton vaikutusta ei ole havaittavissa. Kokeen 3 savukaasun Ni-virta on paljon suurempi kuin kokeen 4. Kahden tuloksen perusteella ei voi päätellä, kumpi tuloksista on totuudenmukaisempi. Kokeen 3 savukaasunäytteen analyysitulos on ilmeisesti todellisuutta korkeampi, sillä turpeen Ni-pitoisuus on ollut samansuuruinen kaikissa neljässä kokeessa.

Sekapoltossa sisään menevä Pb-virta on noin 110 g/h, ulostuleva virta on hiukan suurempi eli 120 g/h. Syynä saattaa olla mahdolliset ongelmat purun lyijyanalytiikassa. Sekapoltossa sisään menevä Pb-virta on vain noin 60 % verrattuna turvepolttoon. Lentotuhkan ja savukaasun hiukkasfaasin Pb-virta pienenee sekapolton vaikutuksesta.

4. Yhteenveto kolmen turvevoimalaitoksen ja kuorikattilan tuloksista

SIHTI-tutkimusohjelman ”Voimalaitosten haitalliset ainevirrat” -projektisarjaan on kuulunut aiempina vuosina kaksi turvevoimalaitosta ja kuorikattila, joiden tulokset on raportoitu SIHTI-vuosikirjan lisäksi kirjallisuusviitteissä (Harju et al., 1998 ja Tolvanen et al., 1998).

Taulukossa 14 on kohdelaitosten toimintaparametrejä tasemittausten aikana. Laitokset RB, TB ja VB ovat turvevoimalaitoksia ja laitos UB sellutehtaan kuorikattila. Taulukossa 15 on esitetty kohdelaitosten hivenainepitoisuudet eri virroissa ja taulukossa 16 on esitetty kohdelaitosten hivenainetaseet. Laitosten massataseiden sulkeutuminen on esitetty kuvassa 2. Laitoksessa TB puutähde oli enimmäkseen sahanpurua.

Taulukko 14. Kohdelaitosten toimintaparametrejä tasemittausten aikana.

		UB		**RB**	**TB**		**VB**	
Leijupetikattila		kupliva		kupliva	kierto		kierto	
Sähkösuodatin		2 x 2		2 x 3	3 x 3		2 x 4	
Nimellisarvot								
Polttoaineteho	MW	119		295	314		332	
Hyötysuhde (%)	%	87,7		92	91,5		90,0	
Tasemittaukset								
Polttoaine (kuiva)	t/h	kuori:15	kuori:12	turve 48	turve:60	turve:43	turve:64	turve:49
- sekapoltto	t/h		liete:0,9			puutähde:18		puru:18
Polttoaineteho	MW	101	95	272	313	313	332	334
Kuorma	%	84,9	79,8	73,3	91,6	91,6	100	100
Polttoaine (kuiva-aineessa)								
LHV*	MJ/kg	20,8	20,4	20,4	21,1	20,8	20,2	20,0
Tuhkapitoisuus*	p-%	1,8	3,4	8,7	6,1	4,3	4,1	2,6
Haihtuvien osuus*	p-%	80	78	64	68	74	69	74
Rikkipitoisuus*	p-%	0,03	0,08	0,43	0,22	0,15	0,14	0,11
Savukaasut								
Virtaus, kuiva	1000 m^3/h	150	145	500	450	400	465	470
Lämpötila	^oC	177	178	121	140	140	135	135
Hiukkaspitoisuus	mg/m^3	14	13	47	25	29	5	6
SO_2, kuiva	ppm	< 5	7	390	180	170	122	94
NO_x, kuiva	ppm	73	87	190	106	89	107	100
CO, kuiva	ppm	307	157		70	134■	5	4
H_2O	til-%	18	22	20	19	26	17	20
CO_2, kuiva	til-%	13,5	13,5		15,6	16,2	13,5▲	13,5▲
O_2, kuiva	til-%	5,9	6,4	6,2	3,5	2,8	6,4	6,4

* kuiva-aineessa
■ kahden rinnakkaiskokeen keskiarvo; kolmannen rinnakkaiskokeen aikana > 441 ppm
▲ laskettuja arvoja

Taulukko 15. Hivenainepitoisuuksia laitosten UB, RB, TB, VB eri virroissa. Merkintä A) kuori (UB) tai turve (RB, TB, VB), B) kuori+liete (UB) tai turve+puutähde (TB) tai turve+puru (VB).

		As				Cd				Cr			
		UB	RB	TB	VB	UB	RB	TB	VB	UB	RB	TB	VB
Polttoaine [1]	A	< 0,1	14,4	1,4	0,93	0,37	0,22	0,10	0,08	0,80	9,9	9,0	4,1
	B	0,1	-	1,8	0,7	0,67	-	0,09	0,08	3,2	-	5,5	2,8
Merihiekka [1,2]		1,1	1,1	-	-	0,035	0,035	-	-	6,7	6,7	-	-
Pohjatuhka [1]	A	2,0	13,4	7,3	< 1	0,17	0,18	0,26	0,05	35	28	49	30
	B	1,9	-	6,7	< 1	0,10	-	0,39	0,06	38	-	50	30
EKOn tuhka [1]	A	1,4	-	7,3	xx)	2,3	-	0,33	xx)	30	-	68	xx)
	B	1,7	-	7,5	xx)	1,8	-	0,47	xx)	80	-	71	xx)
ESP tuhka [1]	A	5,0	138	18	31	18	2,3	0,9	2,1	50	98	102	101
	B	3,7	-	16	21	15	-	1,2	1,8	69	-	106	97
Savukaasu [3]	A	< 0,2	29	1,4	0,93	0,34	0,16	0,07	0,06	2,7	3,2	4,2	0,97
/hiukkaset	B	0,23	-	1,1	0,82	0,47	-	0,07	0,06	0,42	-	2,5	1,07
Savukaasu [3]	A	< 1,0	<1,3	< 2,9	< 1,6	0,05	0,26	0,17	< 0,32	0,53	1,1	0,75	5,6
/kaasufaasi	B	< 0,9	-	< 3,1	< 1,9	0,04	-	< 0,15	< 0,37	0,85	-	1,3	0,40

		Hg				Mn				Mo			
		UB	RB	TB	VB	UB	RB	TB	VB	UB	RB	TB	VB
Polttoaine [1]	A	0,02	0,29	0,03	0,04	430	51	103	35	-	-	0,61	< 0,5
	B	0,03	-	0,03	0,04	710	-	120	26	-	-	0,50	< 0,5
Merihiekka [1,2]		< 0,05	< 0,05	-	-	160	159	-	-	-	-	-	-
Pohjatuhka [1]	A	< 0,04	< 0,02	< 0,07	< 0,06	4500	284	605	245	-	-	< 0,5	< 0,5
	B	< 0,04	-	< 0,07	< 0,06	5080	-	670	310	-	-	< 0,5	< 0,5
EKOn tuhka [1]	A	< 0,04	-	< 0,07	xx)	5010	-	785	xx)	-	-	1,2	xx)
	B	< 0,04	-	< 0,07	xx)	14000	-	950	xx)	-	-	1,9	xx)
ESP tuhka [1]	A	0,16	0,38	0,13	0,18	19000	598	1170	1100	-	-	4,2	6,7
	B	0,18	-	0,18	0,14	21000	-	1550	1420	-	-	4,9	5,5
Savukaasu [3]	A	< 0,04	0,22	0,46	< 0,02	121	38	46	13	-	-	0,59	0,15
/hiukkaset	B	< 0,04	-	0,35	< 0,02	144	-	57	19	-	-	0,33	17
Savukaasu [3]	A	0,92	1,3	1,5	2,8	1,3	< 20	0,84	< 0,9	-	-	< 2,9	< 1,9
/kaasufaasi	B	1,5	-	2,4	2,3	4,3	-	1,44	< 0,7	-	-	< 3,0	< 0,7

UB		Ni				Pb			
		UB	RB	TB	VB	UB	RB	TB	VB
Polttoaine [1]	A	0,57	4,7	4,1	3,5	0,80	2,7	2,9	2,9
	B	2,3	-	3,1	2,7	1,3	-	1,9	1,6
Merihiekka [1,2]		5,0	5,0	-	-	7,1	7,1	-	-
Pohjatuhka [1]	A	20	16	20	21	7,5	18	13	15
	B	20	-	22	20	6,5	-	14	15
EKOn tuhka [1]	A	22	-	27	xx)	11	-	15	xx)
	B	71	-	32	xx)	6,9	-	18	xx)
ESP tuhka [1]	A	45	57	46	84	45	34	30	90
	B	64	-	52	74	30	-	37	59
Savukaasu [3]	A	3,6	< 30	2,0	1,2	2,3	11	1,6	1,8
/hiukkaset	B	0,98	-	2,2	1,5	1,6	-	1,7	1,3
Savukaasu [3]	A	0,37	1,0	< 3,0	< 1,9	0,77	< 3	< 3,0	< 1,4
/kaasufaasi	B	0,28	-	< 3,1	< 2,2	0,56	-	< 3,0	< 1,6

1) mg/kg kuiva-ainetta kohden, 2) analyysitulokset aiemmin tutkitun laitoksen analyysituloksia
3) µg/m^3 kuivaa kaasua kohden normitilassa, xx) yhdistetty ESP tuhkaan
Laitoksessa RB meriveden hivenainepitoisuudet (mg/l): As <0,001, Cd <0,0001, Cr 0,0005, Hg <0,0002, Mn 0,15, Ni 0,0008 ja Pb 0,0004.

Kolmen eri turvevoimalaitoksen käyttämien turpeiden hivenainepitoisuudet vaihtelivat. Vapo Oy on raportoinut turpeen keskimääräiset hivenainepitoisuudet Suomessa (Vapo Oy, 1996). Näissä kokeissa laitoksen RB käyttämän turpeen As- ja Hg-pitoisuudet olivat kymmenkertaiset verrattuna laitosten TB ja VB käyttämiin turpeisiin, joiden As-pitoisuus jäi alle polttoturpeen keskimääräisen As-pitoisuuden (2,2 mg/kg kuivaa turvetta). Laitoksen RB turpeen Cd-pitoisuus oli kaksinkertainen verrattuna laitosten TB ja VB turpeiden Cd-pitoisuuksiin, jotka olivat samaa suurusluokkaa polttoturpeen keskimääräinen Cd-pitoisuuden (0,12 mg/kg kuivaa turvetta) kanssa. Laitoksissa RB ja TB turpeen Cr-pitoisuus oli kaksinkertainen verrattuna laitoksen VB turpeen Cr-pitoisuuteen, joka oli pienempi kuin polttoturpeen keskimääräinen Cr-pitoisuus (5,9 mg/kg kuivaa turvetta). Puolestaan laitoksen TB turpeen Mn-pitoisuus oli kaksinkertainen verrattuna laitoksen RB ja kolminkertainen laitoksen VB turpeen Mn-pitoisuuteen. Turpeen keskimääräinen Mn-pitoisuus on noin 60 mg/kg kuivaa turvetta (Jaakko Lehtovaara, VAPO Oy suullinen tiedonanto), mikä on laitoksen TB turpeen Mn-pitoisuuden kanssa samaa suuruusluokkaa. Kaikissa kolmessa laitoksessa turpeen Ni- ja Pb-pitoisuudet ovat keskenään samansuuruisia. Turpeiden Ni-pitoisuudet vastasivat polttoturpeen keskimääräistä Ni-pitoisuutta (3,9 mg/kg kuivaa turvetta), kun turpeiden Pb-pitoisuudet olivat pienempiä kuin polttoturpeen keskimääräinen Pb-pitoisuus (4,6 mg/kg kuivaa turvetta). Laitoksen RB turpeen Mo-pitoisuutta ei analysoitu lainkaan. Laitoksessa TB turpeen Mo-pitoisuus oli samaa suuruusluokkaa kuin määritysraja, kun laitoksessa VB se jäi alle määritysrajan (< 0,5 mg/kg). VAPO Oy:n määritysten mukaan turpeen Mo-pitoisuus vaihtelee välillä <1-4,5 mg/kg (Jaakko Lehtovaara suullinen tiedonanto).

Sekapoltossa turvevoimalaitosten TB ja VB polttoaineiden Cr-, Ni- ja Pb-pitoisuudet laskivat verrattuna turveajoihin. Seospolttoaineen Cd-, Hg- ja Mo-pitoisuuksissa ei havaittu selkeää muutosta. Laitoksessa TB seospolttoaineen As- ja Mn-pitoisuudet kasvoivat verrattuna turpeen As- ja Mn-pitoisuuksiin, kun puolestaan laitoksessa VB As- ja Mn-pitoisuudet pienenivät verrattuna turpeen pitoisuuksiin.

Puupolttoaineen tyypillinen As-pitoisuus on 0,04–0,4 mg/kg, Cd-pitoisuus 0,1–0,4 mg/kg, Cr-pitoisuus 1–2 mg/kg ja Pb-pitoisuus 0,6–14 mg/kg (Taipale, 1996). Puupolttoaineen As- ja Cr-pitoisuudet ovat huomattavasti pienempiä verrattuna polttoturpeen keskimääräisiin pitoisuuksiin. Puupolttoaineen Cd-pitoisuus on samaa suuruusluokkaa tai jopa isompi kuin polttoturpeen keskimääräinen Cd-pitoisuus. Puupolttoaineen Pb-pitoisuus puolestaan vaihtelee hyvin paljon, jolloin polttoturpeen keskimääräinen Pb-pitoisuus jää vaihteluvälin sisään.

Kuoren hivenainepitoisuudet olivat pääasiassa pienempiä kuin turpeen hivenainepitoisuudet. Poikkeuksena oli kuoren Cd-pitoisuus, mikä oli kaksin- tai nelinkertainen verrattuna turpeiden pitoisuuksiin sekä kuoren Mn-pitoisuus, mikä oli moninkertainen verrattuna turpeiden Mn-pitoisuuksiin. Lisättäessä liete kuoren joukkoon sekapolttoaineen hivenainepitoisuudet kasvoivat verrattuna kuoren hivenainepitoisuuksiin.

Taulukko 16. Laitosten UB, RB, TB ja VB hivenainetaseet.
[1] massavirrat ovat yksikössä t/h paitsi savukaasuvirta 1000 m^3/h

Laitos UB **A = kuori** **B = kuori+liete**	**Massa-virta [1]**	**As**	**Cd**	**Cr**	**Hg**	**Mn**	**Ni**	**Pb**
Polttoaine A	15,3	< 1500	5600	12000	300	6600000	8800	12000
Polttoaine B	13,3	2600	8900	42000	360	9500000	30000	17000
Merihiekka A	0,09	100	3,3	630	< 4,7	15000	470	670
Merihiekka B	0,05	55	1,8	350	< 2,6	8200	260	370
Yhteensä sisään A		**< 1,6**	**5,6**	**12**	**0,31**	**6600**	**9,2**	**13**
(g/h) B		**2,6**	**8,9**	**43**	**0,36**	**9500**	**30**	**17**
Pohjatuhka A	0,11	220	18	3800	< 4,9	480000	2200	810
Pohjatuhka B	0,14	260	13	5100	< 8,5	680000	2700	860
Ekontuhka A	0,03	37	61	800	< 1,1	130000	600	290
Ekontuhka B	0,03	56	58	2600	< 2,1	470000	2400	230
ESP tuhka A	0,31	1500	5400	15000	48	5800000	14000	14000
ESP tuhka B	0,42	1600	6300	29000	76	8800000	27000	13000
Savukaasu/hiukkaset A	150	< 30	51	410	< 6,0	18000	540	340
Savukaasu/hiukkaset B	145	33	69	62	< 6,0	21000	140	230
Savukaasu/kaasufaasi A	150	< 150	6,3	79	140	190	56	110
Savukaasu/kaasufaasi B	145	< 130	5,2	120	210	640	41	80
Yhteensä ulos A		**1,8**	**5,7**	**20**	**0,18**	**6500**	**17**	**16**
(g/h) B		**1,9**	**6,5**	**37**	**0,29**	**10000**	**32**	**14**
Ulos/Sisään A		***-***	***1,01***	***1,67***	***0,59***	***0,98***	***1,89***	***1,22***
B		***0,62***	***0,75***	***0,87***	***0,86***	***1,05***	***1,07***	***0,82***

Laitos RB **Polttoaine = turve**	**Massa-virta [1]**	**As**	**Cd**	**Cr**	**Hg**	**Mn**	**Ni**	**Pb**
Polttoaine	48,1	695000	10600	477000	1470	2407000	230000	130000
Merihiekka	0,03	31	1,0	190	< 1,4	4500	142	201
Merivesi	90	< 0,09	< 0,009	0,05	< 0,02	13	0,08	0,04
Yhteensä sisään (g/h)		**700**	**11**	**480**	**1,5**	**2410**	**230**	**130**
Pohjatuhka	0,20	2570	35	5210	< 3,9	52770	3160	3540
Ekontuhka	-	-	-	-	-	-	-	-
ESP tuhka	4,4	611000	10180	434000	1680	2648000	252000	150500
Savukaasu/hiukkasfaasi	505	14880	83	1670	110	19430	< 15130	5640
Savukaasu/höyryfaasi	505	< 650	130	550	650	< 10090	< 495	< 1410
Yhteensä ulos (g/h)		**630**	**10**	**440**	**2,4**	**2720**	**260**	**160**
Ulos/sisään		***0,90***	***0,98***	***0,93***	***1,66***	***1,13***	***1,12***	***1,22***

jatkuu seur. s.

jatkuu ed. s:lta

Laitos TB **A = turve** **B = turve+puutähde**	**Massa-virta [1)]**	**As**	**Cd**	**Cr**	**Hg**	**Mn**	**Mo**	**Ni**	**Pb**
Polttoaine A	59,7	86000	6000	537000	2000	6180000	36200	245000	173000
Polttoaine B	61,4	11000	5700	339000	2100	7400000	<30700	187000	120000
Yhteensä sisään A		**86**	**6,0**	**540**	**2,0**	**6200**	**36**	**250**	**170**
(g/h) B		**110**	**5,7**	**340**	**2,0**	**7400**	**< 31**	**190**	**120**
Pohjatuhka A	0,75	5400	200	38500	< 52	458000	< 380	15200	9500
Pohjatuhka B	0,42	2800	170	21500	< 30	287000	< 210	9400	5800
Ekontuhka A	0,23	1700	77	15700	< 16	182000	290	6300	3500
Ekontuhka B	0,25	1900	120	17900	< 18	242000	470	8100	4600
ESP tuhka A	4,4	78600	3900	450000	560	5180000	18600	203000	134000
ESP tuhka B	4,8	76900	5700	511000	850	7620000	23800	253000	178000
Savukaasu /hiukkaset A	450	630	31	1900	200	20700	260	880	720
Savukaasu /hiukkaset B	400	440	30	2000	140	23100	130	880	690
Savukaasu /kaasufaasi A	450	<1320	< 78	340	660	380	< 1310	< 1330	< 1320
Savukaasu /kaasufaasi B	400	<1230	< 61	540	980	570	< 1220	< 1230	< 1320
Yhteensä ulos A		**86**	**4,2**	**510**	**1,4**	**5840**	**19**	**230**	**150**
(g/h) B		**82**	**6,0**	**550**	**2,0**	**8170**	**24**	**270**	**190**
Ulos/Sisään A		***1,01***	***0,71***	***0,94***	***0,72***	***0,95***	***0,53***	***0,92***	***0,85***
B		***0,75***	***1,05***	***1,63***	***0,96***	***1,10***	***-***	***1,45***	***1,58***

Kun ulostulevien hivenainevirtojen kokonaismäärät eroavat sisään menevien virtojen kokonaismääristä alle 30 %, tase on onnistuttu sulkemaan kokeellisesti.

Cd-, Mn-, Ni- ja Pb-taseiden sulkeminen onnistui laitoksessa UB sekä poltettaessa pelkkää kuorta että lietteen sekapolton aikana. Cr- ja Hg-taseet sulkeutuivat sekapolton aikana, kun pitoisuudet olivat suurempia verrattuna kuoren polttoon.

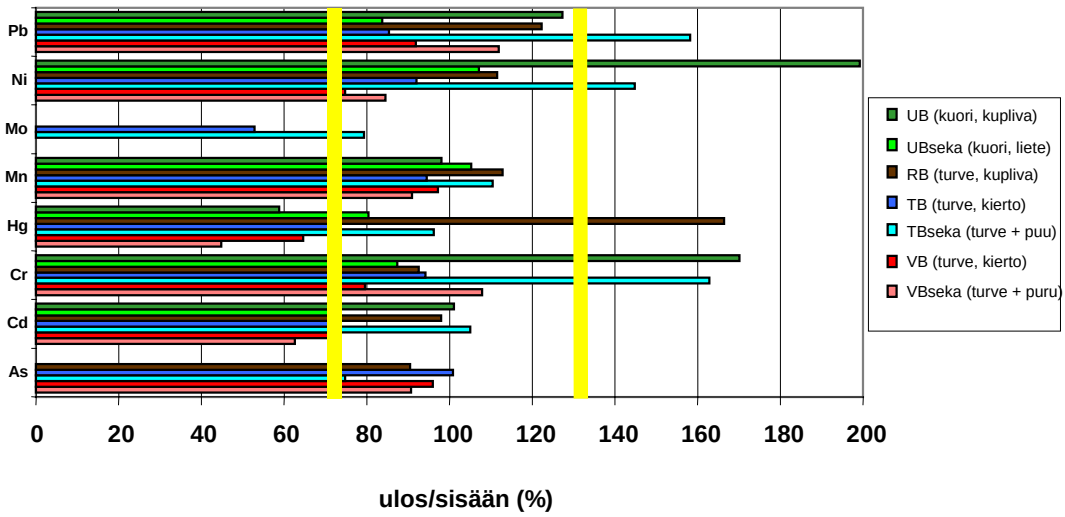
Laitoksessa RB hivenainetaseiden sulkeutuminen onnistui Hg-tasetta lukuun ottamatta. Ulostuleva Hg-virta oli noin 70 % suurempi kuin sisään menevä virta.

As-, Cd-, Hg- ja Mn-taseiden sulkeminen onnistui laitoksessa TB sekä poltettaessa pelkkää turvetta että puutähteen sekapolton aikana. Pelkkää turvetta poltettaessa myös Cr-, Ni- ja Pb-taseet sulkeutuivat, sen sijaan ulostulevat Cr-, Ni- ja Pb-virrat olivat noin 50 % suuremmat kuin sisään menevät virrat sekapolton aikana. Molybdeenitasetta ei saatu suljettua lainkaan.

Laitoksessa VB As-, Cr-, Mn-, Ni-, Pb-taseiden sulkeminen onnistui sekä poltettaessa pelkkää turvetta että purun sekapolton aikana. Pelkkää turvetta poltettaessa myös Cd-tase sulkeutui, sen sijaan ulostuleva Cd-virta oli vain 60 % sisään menevästä virrasta sekapolton aikana. Ulostuleva Hg-virta oli noin puolet sisään menevästä virrasta sekä turve- että sekapoltossa, kun Mo-tasetta ei saatu suljettua lainkaan kummassakaan poltossa. (Kuva 2.)

Laitos VB **A = turve** **B = turve+puru**	**Massa-virta** [1)]	**As**	**Cd**	**Cr**	**Hg**	**Mn**	**Mo**	**Ni**	**Pb**
Polttoaine A	64,2	57000	5100	260000	2600	2200000	<32000	220000	190000
Polttoaine B	67,4	44000	5700	190000	3100	3200000	<34000	180000	110000
Yhteensä sisään A		**57**	**5,1**	**260**	**2,6**	**2200**	**< 32**	**220**	**190**
(g/h) B		**44**	**5,7**	**190**	**3,1**	**3200**	**< 34**	**180**	**110**
Pohjatuhka A	0,88	< 870	39	26000	< 52	210000	< 440	18000	13000
Pohjatuhka B	0,46	< 460	27	14000	< 27	140000	< 230	9100	6600
ESP(+EKO) tuhka A	1,8	55000	3700	181000	320	2000000	12000	150000	160000
ESP(+EKO) tuhka B	1,9	40000	3500	188000	270	2800000	11000	140000	110000
Savukaasu /hiukkaset A	465	430	26	450	< 8	6000	70	560	830
Savukaasu /hiukkaset B	470	390	26	500	< 8	8800	80	700	610
Savukaasu /kaasufaasi A	465	< 750	< 150	2600	1300	< 350	< 850	< 850	< 630
Savukaasu /kaasufaasi B	470	< 880	< 170	190	1100	< 330	< 1000	< 1000	< 750
Yhteensä ulos A		**55**	**3,8**	**210**	**1,7**	**2200**	**12**	**170**	**170**
(g/h) B		**40**	**3,5**	**200**	**1,4**	**3000**	**11**	**150**	**120**
Ulos/Sisään A		***0,96***	***0,73***	***0,80***	***0,65***	***0,97***	***-***	***0,75***	***0,92***
B		***0,91***	***0,63***	***1,08***	***0,45***	***0,91***	***-***	***0,85***	***1,12***

Massataseiden perusteella voidaan todeta, että haitalliset hivenaineet poistuvat pääosin sähkösuodattimen erottamana lentotuhkassa. Laitoksen UB savukaasuissa Cd, Mn, Ni ja Pb ovat pääosin hiukkasfaasissa. Laitoksen RB savukaasuissa As, Cr, Mn ja Pb esiintyvät pääosin hiukkasfaasissa. Laitoksen TB savukaasuissa Cr ja Mn esiintyvät pääosin hiukkasfaasissa. Cd, Ni, ja Pb osalta on todettava, että niiden höyryfaasin määritysraja on samaa luokkaa tai suurempi kuin hiukkasfaasin analysoitu pitoisuus. Laitoksen VB savukaasuissa Mn esiintyy pääosin hiukkasfaasissa. Höyryfaasin määritysraja on jäänyt suuremmaksi kuin hiukkasfaasista analysoitu pitoisuus seuraaville hivenaineille: As, Cd, Mo, Ni ja Pb. Tämän vuoksi niiden osuudet savukaasun eri faaseissa ovat epäselviä. Turpeen poltossa ja sekapoltossa savukaasun Hg esiintyy pääsääntöisesti höyryfaasissa.



Kuva 2. Massataseiden sulkeutuminen eri voimalaitoksissa.

Lietteen lisäyksellä kuorikattilaan (laitos UB) ei ole vaikutusta savukaasujen kokonaishiukkaspitoisuuteen. Sen sijaan savukaasujen hiukkasfaasin Cr-, Ni- ja Pb-pitoisuudet pienenivät lisättäessä lietettä kuoren sekaan. Höyrymäisen kromin, elohopean ja mangaanin osuudet kasvoivat lietteen lisäyksen vaikutuksesta. Lietteen lisäys suurentaa merkittävästi sekä sisään meneviä että ulostulevia Cr-, Mn ja Ni-virtoja, esim. lentotuhkan Cr- ja Ni-pitoisuudet kasvavat kaksinkertaisiksi.

Puutähteen lisäyksellä ei ole merkittävää vaikutusta turvevoimalaitoksen (laitos TB) savukaasujen kokonaishiukkaspitoisuuteen eikä hiukkasfaasin hivenainepitoisuuksiin. Kuitenkin savukaasun hiukkasfaasissa As- ja Hg-pitoisuudet laskevat noin 25 % ja Mo-pitoisuus jopa 50 % sekapoltossa verrattuna turpeen polttoon. Sen sijaan tuhkien (pohjatuhka, ekonomaiserin tuhka, lentotuhka) hiveneinepitoisuudet kasvoivat hieman sekapoltossa.

Tarkasteltaessa purun lisäyksen vaikutusta turvevoimalaitoksella (laitos VB), voidaan todeta, että sillä ei ole vaikutusta savukaasujen kokonaishiukkaspitoisuuteen, sen sijaan hiukkasfaasin Mn- ja Ni-pitoisuudet kasvavat ja Pb-pitoisuus pienenee hieman samoin kuin pienenevät höyryfaasin Cr- ja Hg-pitoisuudet. Sekapolton vaikutuksesta As-, Cr-, Ni- ja Pb-virrat ovat pienentyneet sekä ja Mn-virrat kasvaneet. Sekapolton vaikutuksesta sisään menevä Hg-virta on kasvanut ja ulostuleva virta on pienentynyt (Hg-tase hankala määrittää).

5. Tuhkan ympäristökelpoisuuden tutkiminen

Tutkimuksen tavoitteena oli tutkia turvelentotuhkan liukoisuusominaisuuksia ja arvioida käsittelemättömän tuhkan ympäristökelpoisuutta tie- ja maarakentamisessa. Lisäksi selvitettiin laadunvalvontaan soveltuvaa pikatestiä ja sen korrelaatiota liukoisuustesteihin. Laadunvalvontatestillä seurataan tuhkan tasalaatuisuutta jatkossa, kun lentotuhkan sijoituskelpoisuus on ensin arvioitu perusteellisilla testeillä.

5.1 Kelpoisuusarvioinnissa tutkittavat ominaisuudet ja soveltuvat sijoituskriteerit

Sivutuotteiden ympäristökelpoisuuden arvioinnin yleiset periaatteet ovat seuraavat:

- Tarkastelun lähtökohtina ovat aina riittävät tiedot polttoprosesseista ja polttoaineista, minkä perusteella voidaan arvioida materiaalissa mahdollisesti esiintyvät haitta-aineet.
- Haitta-aineiden ominaisuudet arvioidaan. Mahdolliset riskit materiaalin käytössä tunnistetaan ja tarvittaessa tutkitaan soveltuvilla testeillä.
- Massat ovat tasalaatuisia ja niiden koostumusvaihtelut tunnetaan.

Sekapolton tuhkassa on jonkin verran metalleja. Metallipitoisuuksien merkitystä voi alustavasti arvioida vertaamalla pitoisuuksia saastuneen maan tavoitearvoihin tai kivihiilen lentotuhkan vastaavien aineiden pitoisuuksiin ja liukoisuusominaisuuksiin.

Merkittävistä metallipitoisuuksista on tarpeen selvittää metallien liukoisuutta. Metallien liukoisuutta tutkitaan liukoisuustesteillä. Kolonnitestillä simuloidaan sadeveden suotautumista materiaalikerroksen läpi ja diffuusiotestillä tutkitaan haitta-aineiden liukoisuutta kiinteytetystä materiaalista. Soveltuvat liukoisuustestit ja niiden tulkintasuositukset on esitetty VTT:n Tiedotteessa 1801 (Wahlström & Laine-Ylijoki 1996). Liukoisuustestien tulkintasuositukset ovat hollantilaisiin kriteereihin pohjautuvia sijoituskriteereitä, joissa esitetään ohjearvot eri sijoituspaikkaluokille (liite B). Näitä ohjearvoja suositellaan käytettäväksi ainakin niin kauan, kunnes on tutkimuksin arvioitu Suomen oloihin parhaiten soveltuvat sijoituskriteerit. Hollantilaisten kriteerien perusperiaatteena on, että materiaalista arvioidut päästöt sadan vuoden aikana saavat aiheuttaa korkeintaan yhden prosentin lisäyksen materiaalin alapuolella olevan metrin paksuisen maakerroksen haitta-ainepitoisuuksissa. Vertailuarvoina on käytetty hollantilaisia ns. puhtaalle maaperälle annettu tavoitearvoja.

5.2 Aikaisemmat tutkimustulokset

Puu- ja turvetuhkien kokonaispitoisuuksia on tutkittu Ruotsissa ja Suomessa. Turpeen ja puunpolton lentotuhkan pitoisuusvaihtelut kirjallisuuden mukaan on esitetty taulukossa 17. Taulukossa on myös ilmoitettu puunkuoren ja biolietteen polton lentotuhkan metallipitoisuudet. Taulukkoon 17 ei ole otettu mukaan orgaanisille aineille esitettyjä arvoja, koska tuhkissa ei ole merkittävästi orgaanisia haitta-aineita.

Analyysitulosten mukaan tuhkien sisältämien metallien pitoisuusvaihtelut ovat suuret sekä käytetyn polttotekniikan että polttoaineen alkuperän mukaan. Eri tuhkien välillä ei ole selviä eroja. Turve ja puutuhkat ovat kuitenkin usein alkalisia tuhkan suuren kalsiummäärän takia (oletus: kalsium esiintyy oksidina). Useiden metallien kokonaispitoisuudet ylittävät puhtaan maan tavoitearvot.

Verrattaessa turpeen ja puun lentotuhkan arvioituja kokonaispitoisuuksia maan saastuneisuuden arvioinnissa käytettäviin haitta-aineiden enimmäispitoisuusarvoihin havaitaan, että arvioidut kokonaispitoisuudet täyttävät yleensä raja-arvovaatimukset, joita sovelletaan esim. sellaisilla alueilla, joissa haitta-aineiden leviäminen ympäristöön voidaan estää ja joissa altistumista haitalliselle aineelle voidaan rajoittaa. Tällaisena paikkana voidaan pitää kaatopaikka-aluetta ja joissakin tapauksissa teollisuusalueita. Raja-arvoa tiukempi maankäytön ohjearvo osoittaa haitta-aineen sellaista pitoisuutta, jota pidetään ihmiselle ja ympäristölle vaarattomana. Maamassojen sijoittamiselle ei tällöin aseteta rajoituksia.

Taulukko 17. Kirjallisuudessa esitetyt tiedot turpeen ja puun tuhkan metallipitoisuuksista (mg/kg) (Nilsson et al. 1983, Isännäinen et al. 1994, Wahlström et al. 1987). Taulukkoon on myös koottu maan saastuneisuuden arviointia varten esitetyt ohje- ja raja-arvot (suluissa on esitetty uudet tavoite- ja raja-arvoehdotukset) (Assmuth 1997, Ympäristöministeriö 1994).

	Turpeen lentotuhka (pölypoltto, leijukerrospoltto)	**Puutuhka**	**Puunkuori-liete-lentotuhka[1)]**	**VERTAILU: Kivihiilen lentotuhkan koostumus-vaihtelut**	**Maaperälle annetut ohjearvot (tavoite-arvot) saastuneisuuden arviointia varten**	**SAMASE-raja-arvot (ns. toimenpideraja-arvot) maan saastuneisuudet arvioinnissa**
Arseeni	37–116	1–60	11–26	2,3–6300	10 (uusi 13)	50 (uusi 60)
Kadmium	0,5–5	6–40	3,7–14	0,1–130	0,5 (uusi 0,3)	10 (uusi 10)
Koboltti	10–50	3–200		40–100	50	50
Kromi	43–130	40–250	50–230	3,6–900	100 (uusi 80)	400 (uusi 500)
Kupari	60–160	200	52–85	14–2200	100 (uusi 32)	400 (uusi 400)
Elohopea	0,3–2	0,02–1	0,004–1,1	0,005–12	0,2 (uusi 0,2)	5 (uusi 5)
Molybdeeni	14–40	15		1,2–236	5	200
Nikkeli	30–700	20–100	38–89	1,8–43000	60 (uusi 40)	200 (300)
Lyijy	160–970	40–1000	34–72	3–2120	60 (uusi 38)	300 (uusi 300)
Seleeni	<10–26			0,2–134	1	10
Vanadiini	18–590	20–30		12–1180	50	500
Sinkki	48–540	500–10000	790–3700	14–3500	150 (uusi 90)	700 (uusi 700)

[1)] liete tarkoittaa biolietettä, jonka seassa on mahdollisesti kuorimo- ja kuitulietettä

Kivihiilen lentotuhkista on olemassa runsaasti tutkimustuloksia. Liukoisuustutkimuksissa on yleensä keskitytty vain arseenin, kromin, molybdeenin, seleenin ja vanadiinin liukoisuuksiin. Kivihiilen lentotuhkissa muiden metallien liukoisuudet on todettu hyvin pieniksi. Puutuhkassa on seurattu erityisesti kadmiumpitoisuutta, koska kadmiumin pitoisuustaso saattaa ylittää maanparannusaineille annetun ohjearvon. Turvetuhkista on tutkittu usein myös seleeniä.

5.3 Casetutkimus

5.3.1 Tutkitut näytteet

Näytteissä oli taulukon 18 mukaiset merkinnät. Kaikki tuhkanäytteet olivat vaaleanruskeita. Näytteet 300–305 ovat eri kenttien yhdistettyä tuhkaa. Näytteet 401 ja 402 ovat vain ensimmäisestä kentästä kerättyä tuhkaa ja niitä vastaavat lentotuhkan kokoomanäytteet ovat 301ja 302.

Taulukko 18. Tutkitut tuhkanäytteet ja niiden alkuperä (polttoaine).

Näyte (näytteenottoajankohta)	Polttoaine
300 (10.8.1998)	Turve
301 (11.2.1998)	Turve
302 (12.2.1998)	Turve + puru (n. 30 %)
303 (13.2.1998)	Turve + puru (n. 30 %)
304 (1.–8.2.1998)	Turve + puru (5%)
305 (16.–28.2.1998)	Turve + puru (5 %)
401 (11.2.1998)	Turve (ESP1) vrt. 301
402 (12.2.1998)	Turve + puru (n. 30 %) (ESP1) vrt. 302

Näytteiden metallien pitoisuudet on esitetty taulukossa 19. Metallimäärityksiä varten tuhkat esikäsiteltiin hapossa mikroaaltouunissa. Laboratorio 2 käytti happoseoksena HNO_3 ja HF. Laboratoriossa 1 happoseokseen lisättiin vielä mikroaaltouunikäsittelyn jälkeen H_3BO_3 ennen metallimääritystä. Liuosten metallipitoisuudet määritettiin atomiabsorptiospektrometrisesti grafiittiuunitekniikalla tai liekkitekniikalla. Pitoisuudet vastaavat turpeen lentotuhkassa todettuja pitoisuustasoja.

Taulukko 19. Kerättyjen tuhkien hehkutushäviöt ja metallien kokonaispitoisuudet (määritetty laboratoriossa 2 ellei toisin mainittu).

		Tuhka 300	Tuhka 301	Tuhka 302	Tuhka 303	Tuhka 304	Tuhka 305	Tuhka 401	Tuhka 402
pitoisuus, mg/kg	As	31	31	19	22	46	45	25	14
	Cd	2,2	2,0	1,7	1,9	2,5	2,9	1,5	1,2
	Cr	95	110	92	102	87	80	105	80
	Mn	1050	1160	1340	1510	1840	1550	1040	1130
	Mo (lab 1)	6,6	6,8	5,1	5,8	6,4	7,1	6,2	4,0
	Mo (lab 3) *)	7,5	8	5	6,2	7,3	6,9	6,6	3,9
	Mo (lab 2)			8,2					
	Mo (lab 3) **)			9,2–9,6					
	Ni	78	89	69	78	62	54	81	57
	Pb	103	76	55	63	109	136	61	44
	Zn	204	148	180	199	218	255	125	142
	Se (lab 3) *)	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
	Se (lab 3) **)			<10					
	V (lab 3) *)	120	130	100	120	130	120	120	86
	V (lab 3 **)			130					

*) laboratorio 3 on määrittänyt happoliuoksen pitoisuuden, näytteen hajotus suoritettu laboratoriossa 2
**) laboratorio 3 on määrittänyt happoliuoksen pitoisuuden, näytteen hajotus suoritettu laboratoriossa 1

5.3.2 Testiohjelma

Liukenevat aineet arvioitiin karkeasti kaikista tuhkanäytteistä CEN-pikaravistelutestillä. Testiä käytetään myös erityisesti laadunvalvonnassa, kun materiaalin ominaisuudet on jo perusteellisesti tutkittu muilla testeillä. Kolonnitesteillä selvitettiin metallien liukoisuuksia lyhyellä ja keskipitkällä aikavälillä. Kolonnitestin tuloksia käytetään sijoituskelpoisuuden arvioinnissa. Kolonnitesti tehtiin viidelle tuhkalle; tuhkanäytteelle 302 tehtiin myös rinnakkaistesti. Eri pH-olosuhteiden vaikutusta metallien liukoisuuteen tutkittiin pH-staattisella testillä yhdestä näytteestä (näyte 302), ja lisäksi tehtiin muutamia tarkistuksia toisesta näytteestä (näyte 304).

Jauhemaisten materiaalien liukoisuustestien tulokset raportoidaan yleensä liuenneen aineen pitoisuutena testissä käytettyä näytemäärää kohti (mg/kg). Eri liukoisuustestien tuloksia voidaan tulkita ja vertailla testissä käytetyn L/S-suhteen avulla. Ravistelutesteissä L/S-suhteella tarkoitetaan veden määrää (L) suhteessa kontaktissa olleen jätemateriaalin määrään (S). Sen sijaan kolonnitestissä L/S-suhteella tarkoitetaan testissä kerättyä vesimäärää (L), joka on ollut kontaktissa tietyn jätemateriaalimäärän (S) kanssa. L/S-suhteen ollessa suuri (esim. yli 10) ravistelutestien ja kolonnitestien L/S-suhteiden määritelmillä ei ole merkittäviä eroja, koska materiaalin itseensä imevä vesimäärä ei ole merkityksellinen suurissa L/S-suhteissa. L/S-suhteen perusteella voidaan karkeasti arvioida liukoisuutta eri aikaväleillä, kun sijoituskohteessa materiaalin kanssa kosketukseen joutuva vesimäärä tunnetaan.

Liukoisuustestien uuttovesien sulfaattipitoisuus tutkittiin ionikromatografisesti, fluoridipitoisuus ioniselektiivisellä elektrodilla ja vanadiinipitoisuus atomiabsorptiospektrometrisesti grafiittiuunitekniikalla ja metallipitoisuudet (As, Cd, Cr, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Zn) ICP-AES:lla. Saatujen tulosten perusteella valittiin analysoitavat komponentit.

Liukoisuustestit on suoritettu laboratoriossa 3, ellei tuloksissa ole toisin mainittu. Teollisuusjätteiden ja sivutuotteiden liukoisuustestit (kohdat 5.3.2.1, 5.3.2.2 ja 5.3.2.3) täyttävät standardien SFS-EN 45001 ja ISO/IEC Guide 25 vaatimukset.

Käytettyjen testien periaatteet ovat seuraavat:

5.3.2.1 CEN-pikaravistelutesti (prEN 12457)

Testeistä on neljä eri testivaihtoehtoa. Tässä työssä on lähinnä käytetty akkreditoitua (KET3600697) testiä, jossa materiaalia ravistellaan vedessä kahdessa vaiheessa. Ensimmäisessä ravistelussa materiaalia (100 g) ravistellaan kuusi tuntia L/S-suhteessa 2,

minkä jälkeen seos suodatetaan. Suodatuksen jälkeen kuivaamatonta materiaalia ravistellaan vielä 18 tuntia L/S-suhteessa 8. Muutamista näytteistä tehtiin myös yksivaiheinen testi, jossa materiaalia ravistellaan vedessä 24 tuntia L/S-suhteessa 10.

CEN-pikaravistelutesti on kehitetty EU:n kaatopaikkadirektiiviin liittyviksi laadunvalvontatesteiksi (kaikki neljä menetelmää ovat periaatteeltaan samoja, mutta testiolosuhteissa on jonkin verran eroja). Testissä saadaan arvio testioloissa liuenneiden aineiden määrästä. Tällä hetkellä testille ei ole esitetty tulkintakriteerejä.

CEN-pikaravistelutestiä, jossa on kaksi ravisteluvaihetta, voidaan pitää kolonnitestin pikamenetelmänä. Testi ei kuitenkaan korvaa kolonnitestiä ympäristövaikutustutkimuksessa, eikä vain pikamenetelmän perusteella voida antaa lausuntoa hyötykäyttömahdollisuuksista maarakentamisessa.

5.3.2.2 Kolonnitesti

Hollannissa on kehitetty granuloidulle materiaalille kolonnitesti (Nordtest ENVIR 002, joka vastaa pitkälti NEN 7343). Akkreditoidussa (KET3600297) testissä happamaksi tehtyä vettä (pH 4) pumpataan tutkittavalla näytteellä pakattuun kolonniin alakautta ja vesifraktiot kerätään kolonnin yläosasta. Testin aikana vesifraktiota kerätään tässä työssä L/S-suhteeseen 10 saakka. L/S-suhteella tarkoitetaan testissä kerätyn vesimäärän (L) suhdetta kiinteään materiaalin (S) määrään. Testiin kuluva aika riippuu kolonnissa käytetystä vesivirtauksesta. Kolonnitesti kestää vähintään 2–3 kuukautta.

Näytteelle 302 suoritettiin kolonnitesti kahdella eri kokoisella kolonnilla. Kolonnitestissä A käytettiin pientä kolonnia (näytettä noin 300 g) ja kolonnitestissä B suurta kolonnia (1300 g). Laboratorio 2 käytti kahta sarjassa kytkettyä kolonnia, johon mahtui yhteensä noin 700 g. Laboratorion 2 kolonnitestissä oli huomattavasti suurempi virtausnopeus.

Kolonnitestillä voidaan karkeasti arvioida eri materiaalien päästöt (yleensä mg metalleja / kg materiaalia) ympäristöön lyhyellä ja keskipitkällä aikavälillä. Testissä liukenevia ainemääriä (mg/kg) tulkitaan yleensä L/S-suhteen avulla huomioiden jätteen kanssa kosketuksessa olevan veden määrä. Kaatopaikoilla L/S-suhde 2 ei yleensä ylity. Täytöissä ja pengerrakenteissa ei ylity yleensä L/S-suhde 10. Hollannissa on esitetty alustavia ohjearvosuosituksia sekä hyötykäyttöä että kaatopaikkasijoitusta varten. Liukenevia päästöjä voi verrata myös esim. sopivien referenssimateriaalien vastaaviin päästöihin.

5.3.2.3 pH-staattiset testit

Testeissä näytteitä (noin 100 g) sekoitetaan 24 tuntia tislatussa vedessä L/S-suhteessa 10. Seoksen pH-arvo pidetään jatkuvasti halutussa tavoite-pH-arvossa happo- tai emäsliuoksella (HNO_3 tai NaOH) käyttäen automaattista titrauslaitteistoa. Testit tehdään ensin näytteiden omissa pH-arvoissa (L/S 10), minkä perusteella valitaan loput tavoite-pH-arvot. Yleensä tavoite-pH-arvot ovat alueella 4–12. Sekoituksen jälkeen seos suodatetaan ja haluttujen aineiden pitoisuudet suodoksissa määritetään. Lisäksi suodoksista mitataan pH-arvot, johtokyky ja redox-potentiaali (E_H).

pH-staattisia testejä käytetään erityisesti arvioitaessa pH-muutosten vaikutusta aineiden liukoisuuteen. Tietoa tarvitaan esimerkiksi, jos materiaalin vesiseoksen pH-arvo muuttuu happaman sadeveden vaikutuksesta.

5.3.3 Liukoisuustutkimusten tulokset

5.3.3.1 CEN-pikaravistelutestin ja kolonnitestin tulokset

Analyysitulokset on koottu taulukoihin 20–23. Taulukoissa on myös esitetty muutamien aineiden rinnakkaistestitulokset ja erään toisen laboratorion tulokset samasta tuhkasta. Tulokset on esitetty myös graafisesti kuvissa 3 ja 4.

CEN-pikaravistelutestin ja kolonnitestin uutteet olivat alkalisia pH-arvon ollessa yleensä yli 11. Näytteiden 304 ja 305 ensimmäisten kerättyjen vesiuutteiden pH-arvot olivat kuitenkin hieman alhaisempia: pH-arvot noin 9. Tämä saattoi johtua mahdollisesti tuhkapartikkelien pinnalle sorboituneista rikkiyhdisteistä, minkä on usein havaittu alentavan tuhkan emäksisyyttä. Näiden vesiuutteiden sulfaattipitoisuudet olivat muihin näytteisiin verrattuna merkittävästi suurempia.

CEN-pikaravistelutestissä liukeni hyvin pieniä pitoisuuksia seuraavia metalleja: As, Cd, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, V ja Zn. Ainoastaan molybdeeniä ja seleeniä liukeni merkittäviä määriä. Molybdeenin ja seleenin liukoisuus eri näytteistä vaihteli suuresti. Molybdeenin liukoisuuteen vaikuttaa erityisesti liuoksen pH-arvo. Usein liukoisuus pienenee, kun pH arvo on yli 11. Molybdeenin liukoisuus oli myös pienin näytteissä, joissa pH-arvot olivat molemmissa ravisteluissa yli 11,5. Tässä tapauksessa todettiin myös, että usein suurin osa tuhkan molybdeenisisällöstä oli liuennut liukoisuustestissä. Lisäksi molybdeenin liukoisuus ei korreloinut kokonaispitoisuuden kanssa.

Näytteistä 302 ja 305 tehtiin myös yksivaiheinen CEN-pikaravistelutesti. Näytteen 302 molybdeeni- ja seleenitulokset korreloivat huonosti kaksivaiheisen CEN-pikaravistelutestin tuloksiin. Näytteen 305 tulokset ovat taas vertailukelpoisia. Tässä tapauksessa testiolosuhteiden vaikutus oli ilmeisesti merkittävä, varsinkin pienten metallipitoisuuksien liukoisuustutkimuksissa.

Ravistelutestitulosten perusteella päätettiin tutkia vain Mo:n, Se:n, V:n ja Cr:n liukoisuus kolonnitestissä kerätyistä vesifraktioista. Taulukossa 23 on raportoitu kahden L/S-suhteen kumulatiiviset pitoisuudet, mitä voidaan karkeasti verrata ravistelutestien vastaavien L/S-suhteiden tuloksiin.

Tulosten perusteella kolonni- ja ravistelutestien tulokset korreloivat huonosti molybdeenin suhteen. Kolonnitestissä havaittiin huomattavasti suurempia molybdeenin liukoisuuksia. Eroavuudet johtunevat eroista kemiallisissa olosuhteissa (ravisteluissa hapen pääsyä systeemiin ei ole estetty; kolonnitestin pH-arvot poikkesivat ravistelutestien pH-arvoista). Kahden laboratorion tulosten vertailussa todettiin jonkin verran eroja kolonnituloksissa. Testiolosuhteet (virtausnopeudet, näytemäärät, kolonnirakennelma) olivat jonkin verran erilaiset testilaboratorioissa, mikä todennäköisesti selittää eroavuudet. Testiolosuhteiden vaikutus erityisesti pienten pitoisuuksien tutkimuksissa on yleensä merkittävä.

Kolonnitestien ja ravistelutestien laboratorion sisäinen toistettavuus oli hyvä (ks. taulukot 20 ja 23).

Taulukko 20. Kaksivaiheisten CEN-pikaravistelutestien tulokset ja toistettavuus. Merkittävät pitoisuudet tummennettu.

Näyte	*Testi*	*L/S*	*pH *)*	*Johtokyky (mS/m)*)*	*Redox (mV)*)*	**Cr**	**Mo**	**Se**	**V**	**SO_4**	**Cl**	**Na**	**Ca**	**K**
300	Testi A	2,0	11,9	274	170	<0,01	0,07	0,02	<0,02	<0,3				
		10,0	11,6	149	242	<0,1	**1,8**	**0,35**	<0,1	<35				
	Testi B	2,0	11,1	155	406	0,03	0,59	<0,02	<0,02	4				
		10,0	11,6	140	367	0,14	**1,8**	<0,26	<0,1	19				
301	Testi A	2,0	11,8	266	186	<0,01	0,01	<0,02	<0,02	0,2				
		10,0	11,6	172	252	<0,05	0,05	**0,14**	<0,1	<1				
	Testi B	2,0	11,5	210	278	<0,01	0,02	0,03	<0,02	1				
		10,0	11,6	180	293	<0,05	0,29	**0,25**	<0,1	1				
302	Testi A	2,0	11,2	261	223	<0,01	0,04	<0,02	<0,02	1,8				
		10,0	12,0	191	402	<0,05	0,16	**0,11**	<0,1	<2				
	Testi B	2,0	11,5	252	323	<0,01	0,05	<0,02	<0,02	0,8				
		10,0	11,6	162	310	<0,8	0,27	<0,1	<0,5	<2				
	Testi A (lab 2**)	2,0	11,7	2860	-	<0,1	<0,2	-	<0,5	<1	340	200	890	290
		10,0	11,6	158	-	<0,1	<0,5	-	<0,5	11	430	260	2600	360
	Testi B (lab. 2 **)	2,0	11,7	2830	-	<0,1	<0,1	-	<0,5	1	300	200	870	290
		10,0	11,6	156	-	<0,1	<0,5	-	<0,5	9	410	260	2900	360
303	Testi A	2,0	11,9	319	205	<0,01	<0,01	<0,02	<0,02	<0,2				
		10,0	11,7	165	209	<0,05	<0,05	<0,1	<0,1	<1				
	Testi B	2,0	11,5	270	297	<0,01	0,01	0,02	<0,02	0,8				
		10,0	11,7	187	295	<0,05	0,28	**0,11**	<0,1	<2				

jatkuu..

Taulukko 20. Jatkoa

Näyte	*Testi*	*L/S*	*pH *)*	*Johtokyky (mS/m)*)*	*Redox (mV)*)*	**Cr**	**Mo**	**Se**	**V**	**SO_4**	**Cl**	**Na**	**Ca**	**K**
304	Testi A	2,0	9,2	261	300	0,28	**2,9**	0,08	0,03	2400				
		10,0	10,3 *)	69 *)	395 *)	0,35	**3,3**	**0,15**	0,22	2900				
	Testi B	2,0	9,6	254	423	0,26	**2,9**	**0,12**	<0,02	2200				
		10,0	10,6 *)	70 *)	318 *)	0,32	**3,2**	**0,19**	<0,13	2600				
305	Testi A	2,0	9,1	281	326	0,20	**2,7**	0,07	<0,02	2200				
		10,0	11,0	19	375	0,28	**3,4**	**0,31**	<0,1	3900				
	Testi B	2,0	9,6	261	329	0,24	**3,1**	**0,11**	<0,02	2400				
		10,0	10,1	80	332	0,32	**3,6**	**0,43**	<0,1	3700				
401	Testi A	2,0	11,3	208	228	<0,01	0,02	0,02	<0,02	0,4				
		10,0	12,0	188	340	<0,05	0,16	**0,17**	<0,1	<2				
	Testi B	2,0	11,4	227	367	<0,01	0,05	0,02	<0,02	1,2				
		10,0	11,6	171	415	<0,05	**0,57**	**0,20**	<0,1	<2				
	Testi C	2,0	11,4	228	319	<0,01	0,05	<0,02	<0,02	1,2				
		10,0	11,7	180	337	<0,05	**0,60**	**<0,2**	<0,1	<2				
402	Testi A	2,0	11,5	269	221	<0,01	0,02	<0,02	<0,02	0,8				
		10,0	11,9	165	315	<0,05	0,26	**0,10**	<0,1	2				
	Testi B	2,0	11,5	216	287	<0,01	0,01	<0,02	<0,02	0,6				
		10,0	11,7	155	321	<0,2	0,28	**<0,16**	<0,2	1,3				

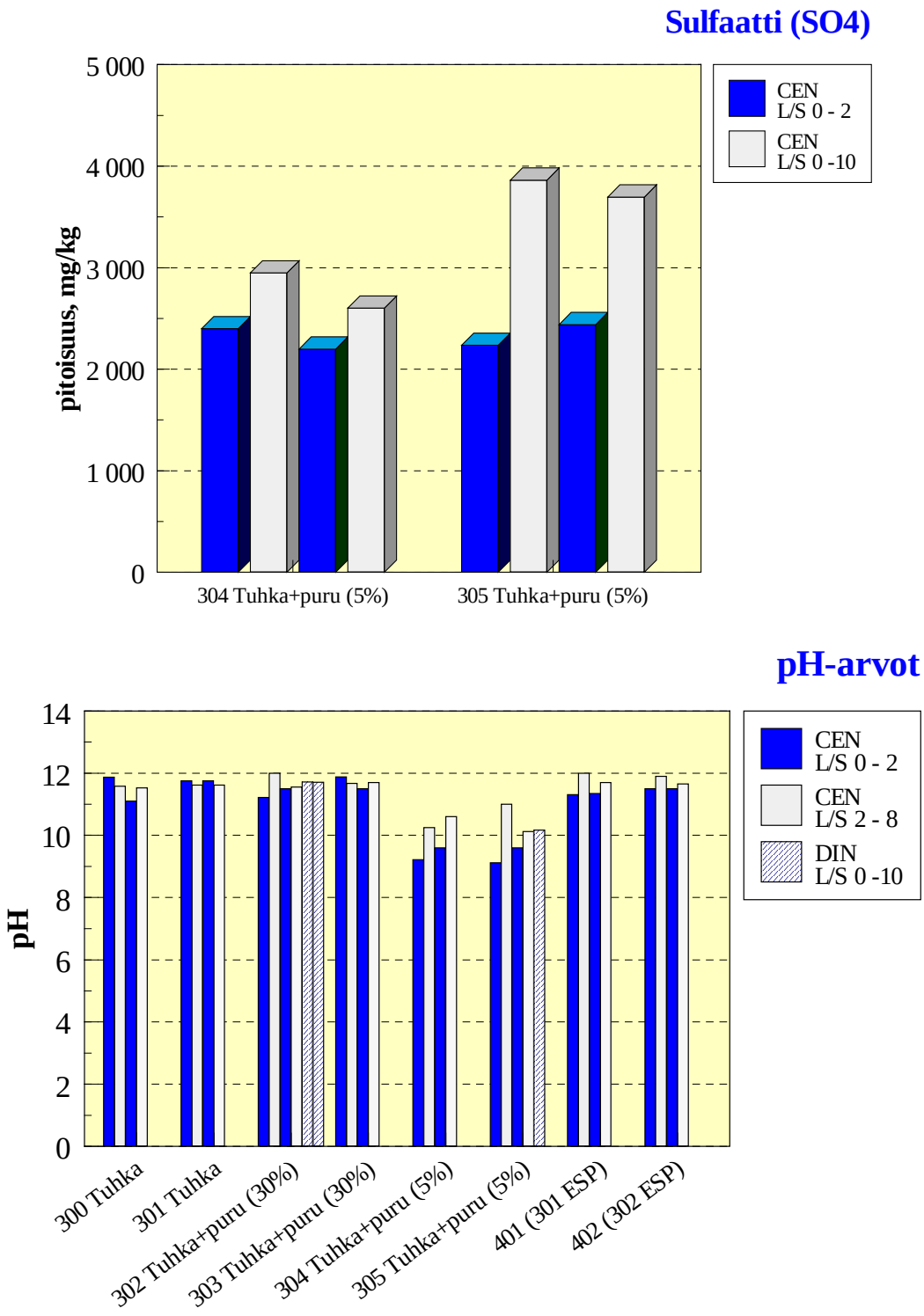
*) L/S 10 tulokset pH:ssa, johtokyvyssä ja redoxissa ovat mitattuja pitoisuuksia toisen ravistelun uuttovedestä
**) ei kuulu akkreditoinnin piiriin

Taulukko 21. Tuhkanäytteiden kaksivaiheisten CEN-pikaravistelutestien arseeni-, kadmium-, elohopea-, mangaani-, nikkeli-, lyijy- ja sinkkitulokset (kumulatiiviset määrät mg/kg). Muut mitatut pitoisuudet ovat taulukossa 4.

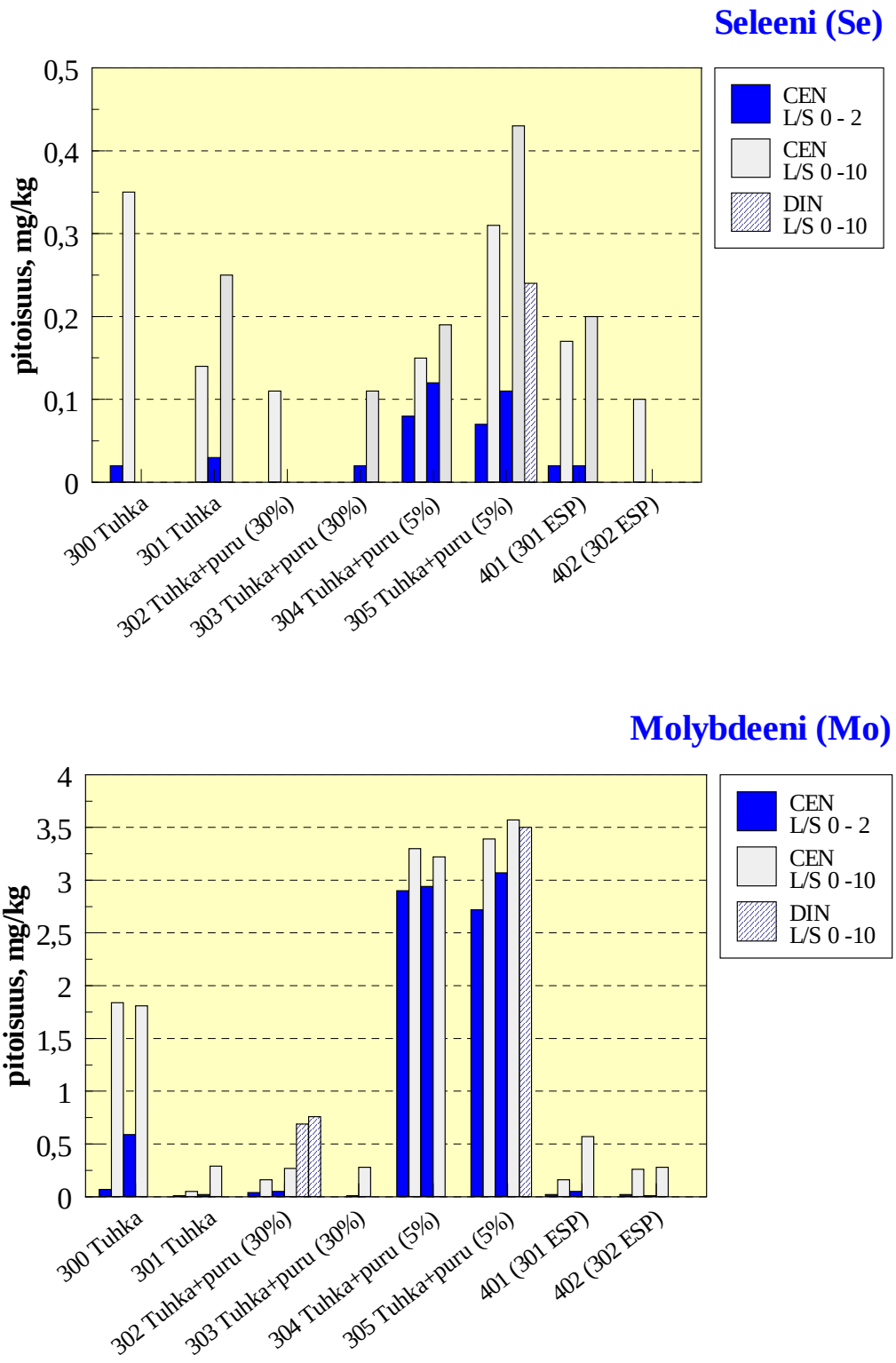
Näyte	*Testi*	L/S	**As**	**Cd**	**Hg**	**Mn**	**Ni**	**Pb**	**Zn**
300	Testi A	2,0	<0,02	<0,002	<0,0004	<0,01	<0,004	<0,01	<0,02
		10,0	<0,1	<0,01	<0,002	<0,05	<0,02	<0,05	<0,1
301	Testi A	2,0	<0,02	<0,002	<0,0004	<0,01	<0,004	<0,01	<0,02
		10,0	<0,1	<0,01	<0,002	<0,05	<0,02	<0,05	<0,1
302	Testi A	2,0	<0,02	<0,002	<0,0004	<0,01	<0,004	<0,01	<0,02
		10,0	<0,1	<0,01	<0,002	<0,06	<0,02	<0,05	<0,1
303	Testi A	2,0	<0,02	<0,002	<0,0004	<0,01	<0,004	<0,01	<0,02
		10,0	<0,1	<0,01	<0,002	<0,05	<0,02	<0,05	<0,1
304	Testi A	2,0	<0,02	<0,002	<0,0004	<0,01	<0,004	<0,01	<0,02
		10,0	<0,1	<0,01	<0,002	<0,05	<0,02	<0,05	<0,1
305	Testi A	2,0	<0,02	<0,002	<0,0004	<0,01	<0,004	<0,01	0,03
		10,0	<0,1	<0,01	<0,002	<0,05	<0,02	<0,05	0,11
401	Testi A	2,0	<0,02	<0,002	<0,0004	<0,01	<0,004	<0,01	<0,02
		10,0	<0,1	<0,01	<0,002	<0,07	<0,02	<0,05	<0,1
402	Testi A	2,0	<0,02	<0,002	<0,0004	<0,01	<0,004	<0,01	<0,02
		10,0	<0,1	<0,01	<0,002	<0,05	<0,02	<0,05	<0,1

Taulukko 22. Yksivaiheisen CEN-ravistelutestin tulokset ja toistettavuus. Muutamien metallien vertailu (määrät mg/kg). Merkittävät pitoisuudet tummennettu.

Näyte	*Testi*	*L/S*	*pH*	*Johtokyky (mS/m)*	*Redox (mV)*	**Cr**	**Mo**	**Se**	**V**
302	Testi A	10,0	11,7	194	326	0,07	0,69	<0,2	<0,1
	Testi B	10,0	11,7	182	334	0,07	0,76	<0,2	<0,05
305		10,0	10,2	120	337	0,16	**3,5**	**0,24**	0,35



Kuva 3a. Tutkittujen näytteiden kaksi- ja yksivaiheisten CEN-pikaravistelutestien suodosten pH-arvot sekä näytteiden 304 ja 305 kaksivaiheisessa CEN-pikaravistelutesteissä liuenneet sulfaattipitoisuudet kahdessa rinnakkaistestissä, mg/kg. Kuvassa yksivaiheinen testi on merkitty "DIN".

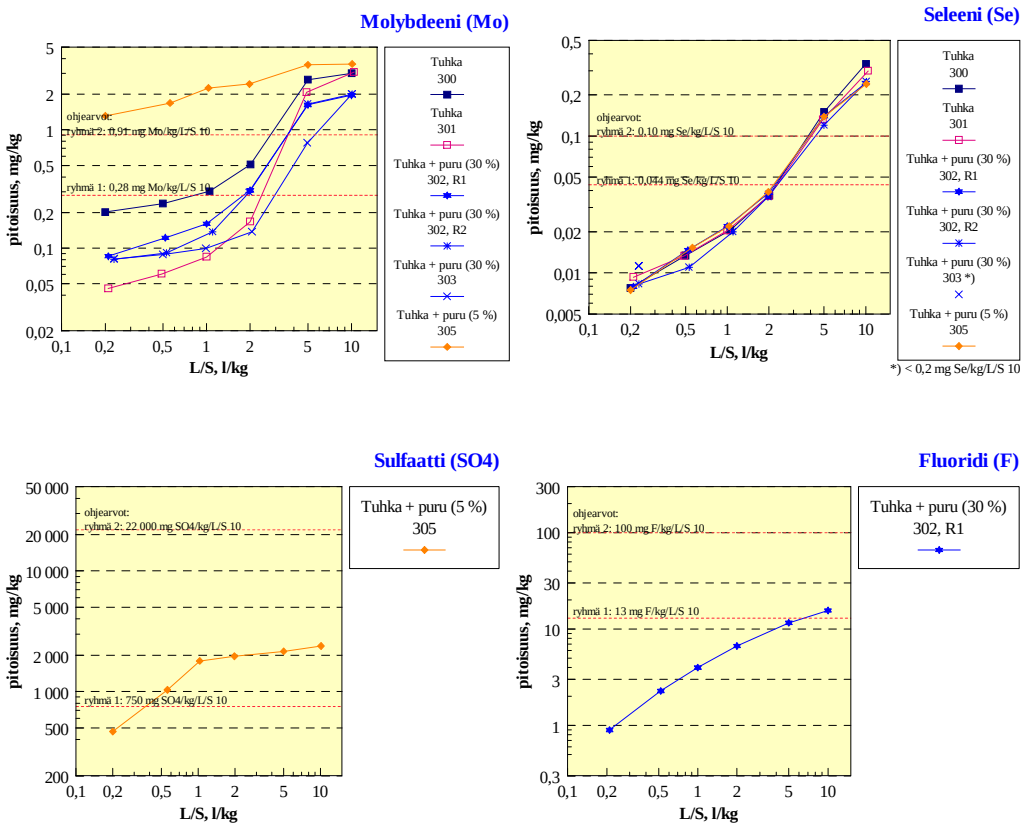


Kuva 3b. Tutkittujen näytteiden kaksivaiheisissa ja yksivaiheisissa CEN-pikaravistelutesteissä liuenneet seleeni- ja molybdeenipitoisuudet, mg/kg. Kuvassa yksivaiheinen CEN-testi merkitty "DIN".

Taulukko 23. Tuhkanäytteiden kolonnitestien tulokset (kumulatiiviset määrät mg/kg). Merkittävät pitoisuudet tummennettu.

Näyte	*Testi*	*L/S*	*pH*	*Johtokyky (mS/m)*	*Redox (mV)*	**Cr**	**Mo**	**Se**	**V**	**Ca**	**Na**	**K**	**Cl**	**F**	**SO_4**
300		2,0	11,7	135	197	0,01	0,20	0,04	<0,03						
		10,0	11,4	56	228	0,33	**3,01**	**0,34**	<0,4						
301		2,0	11,4	92	185	<0,01	0,17	0,04	<0,02						
		10,0	11,6	16	303	0,29	**3,08**	**0,30**	<0,2						
302	Testi A	2,0	11,7	107	260		0,31	0,04	<0,02					6,7	
		5,0	10,2	33	464		**1,6**	**0,14**	<0,12					12	
		10,0	8,5	29	413		**2,0**	**0,24**	<0,27					16	
	Testi B	2,0	10,2	99	202		0,29	0,04	<0,02						71
		5,0	10,9	45	379		**1,7**	**0,12**	<0,1						180
		10,0	10,3	30	357		**2,0**	**0,25**	<0,4						
	Lab. 2 *)	2,0	11,5	157	-	<0,01	0,3	<0,04	<0,1	725	340	520	524		58
		5,0	12,0	157	-	<0,02	0,6	<0,1	<0,2	1 480	430	680	574		62
		10,0	11,8	119	-	<0,1	0,8	<0,2	<1	2 000	490	790	631		70
303		2,0	11,8	157	262	0,005	0,14	<0,03	<0,03						
		10,0	11,7	68	213	0,34	**2,0**	<0,2	<0,2						
305		2,0	9,1	48	322		**2,4**	0,04	<0,02						2 000
		10,0	9,0	22	450		**3,6**	**0,25**	<1,3						2 400

*) ei kuulu akkreditoinnin piiriin



Kuva 4. Tutkittujen näytteiden kolonnitesteissä liuenneet kumulatiiviset seleeni- ja molybdeenipitoisuudet (mg/kg) sekä näytteen 305 sulfaattipitoisuudet (mg/kg) ja näytteen 302 fluoridipitoisuudet (mg/kg).

5.3.3.2 pH-olosuhteiden vaikutus haitta-aineiden liukoisuuteen tuhkasta

Tuhkan ja ympäröivän materiaalin pH:n ja puskurointikyvyn vaikutusta haitta-aineiden liukoisuuteen tutkittiin ravistelutesteillä, joissa uuttoliuoksen pH pidetään jatkuvalla happo- tai emäslisäyksellä vakiona pH-arvoissa 7, 8, 10 ja 12 (taulukot 24–25).

pH-olosuhteiden muutokset eivät vaikuttaneet molybdeenin liukoisuuteen kummassakaan tuhkanäytteessä. Sen sijaan pH:n muutos vaikutti kromin ja seleenin liukoisuuteen. Liukoisuus kasvoi pH-arvon laskiessa. Kromin liukoisuudet olivat tutkituilla pH-arvoilla kuitenkin pienet, alle 1 mg/kg (vrt. tuloksia liitteessä 1 esitettyihin ohjearvoihin). Sulfaatin liukoisuus vaihteli suuresti rinnakkaistesteissä. Näytteen 304 sisältämän sulfaatin liukoisuus kasvoi selvästi pH-arvon laskiessa. Näytteen 302 sisältämän sulfaatin liukoisuus oli pieni ennen pH-säätöä, ja tulokset ovat vertailukelpoisia CEN-pikaravistelutestin ja kolonnitestin tuloksiin (vrt. taulukkoja 20 ja 23).

Tulosten perusteella voidaan arvioida tuhkan puskurikapasiteettiä muuttuvissa oloissa. Typpihapon kulutus vaihteli jonkin verran rinnakkaistesteissä mahdollisesti tuhkan

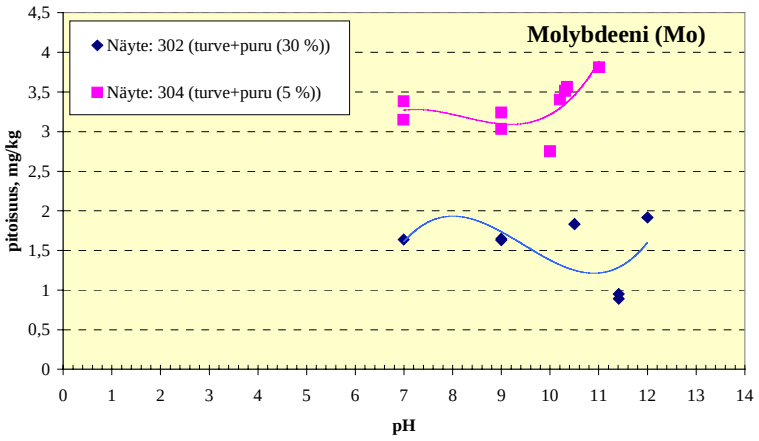
koostumuksen ja testiolojen vaihtelun mukaan. Tällä hetkellä VTT:llä ei ole vielä riittävästi taustatietoja eri materiaalien puskurikapasiteetista. Esimerkiksi emäksisen betonimurskeen vesisuodoksen neutralointiin tarvittiin happoa 0,6 mol/kg (pH-säätö arvosta 12 arvoon 10). Vastaavasti emäksisen teräskuonan vesi-suodoksen neutralointiin pH-arvosta 12 pH-arvoon 8 tarvittiin happoa 0,5 mol/kg ja ferrokromikuonan neutralointiin vain 0,009 mol/kg. VTT:n käsityksen ja alustavan arvion mukaan tuhkan puskurikapasiteetti on ainakin kohtalainen, eli tuhka pysyy todennäköisesti neutraalina useita vuosia, koska sadeveden puskurikapasiteetti on pieni. Todellista neutralointiaikaa on mahdotonta arvioida ilman sisältämän ja mahdollisessa biologisessa toiminnassa syntyvän hiilidioksidin neutralointikyvyn vuoksi.

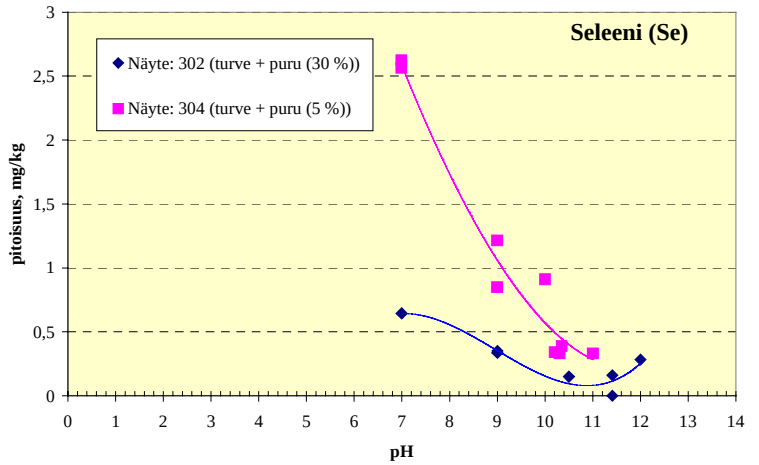
Taulukko 24. pH-staattisten testien tulokset (määrät mg/kg). Ravistelutesteissä L/S-suhde noin 10.

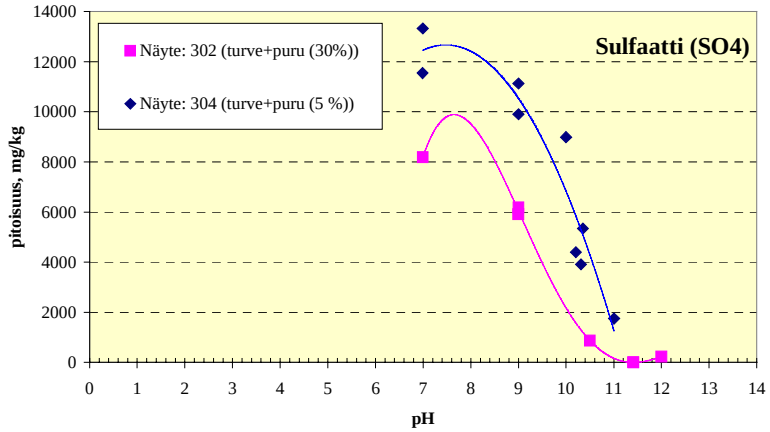
pH	Cr	Mo	Se	V	SO_4
Näyte 302					
11,4 oma pH	0,09	1,0	< 0,2	< 0,1	4
11,4 oma pH	0,08	0,9	0,16	< 0,1	< 2
12,0	0,15	1,9	0,28	0,10	230
10,5	0,38	1,8	0,15	< 0,1	870
9,0	0,48	1,6	0,33	< 0,1	5900
9,0	0,48	1,6	0,35	< 0,1	6200
7,0	0,53	1,6	0,64	0,14	8200
Näyte 304					
10,4 oma pH	0,37	3,6	0,39	0,10	5300
10,3 oma pH	0,37	3,5	0,33	0,10	3900
10,2 oma pH	0,43	3,4	0,34	0,10	4400
11,0	0,40	3,8	0,33	0,26	1800
10,0	0,30	2,7	0,91	< 0,11	9000
9,0	0,40	3,2	1,2	0,14	11000
9,0	0,33	3,0	0,85	0,10	9900
7,0	0,37	3,1	2,6	1,6	13000
7,0	0,40	3,4	2,6	1,4	12000

Taulukko 25. Hapon tai emäksen kulutus eri pH-olosuhteissa tuhkanäytteille. Happona käytettiin typpihappoa ja emäksenä natriumhydroksidia.

pH	**Hapon tai emäksen kulutus (mol H^+ tai OH^-/kg)**	
	Näyte 302	**Näyte 304**
12,0	0,30 (emäs)	-
11,0	-	0,05 (emäs)
10,5	0,14 (happo)	-
10,0	-	0,05 (happo)
9,0	0,29–0,36	0,13–0,22
7,0	0,43	0,39–0,48



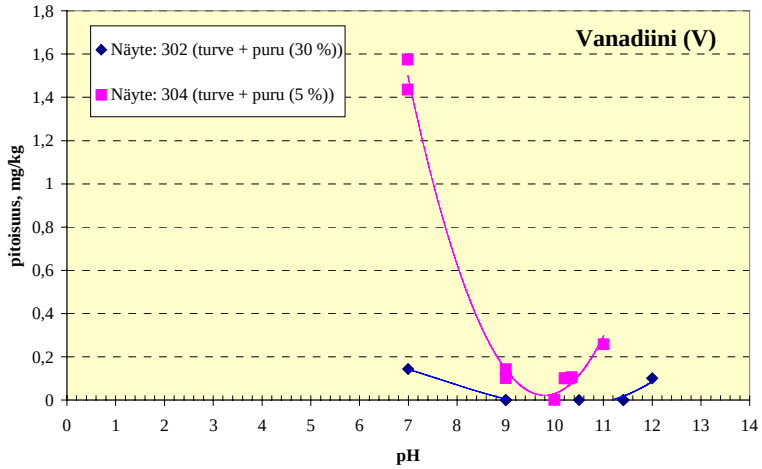


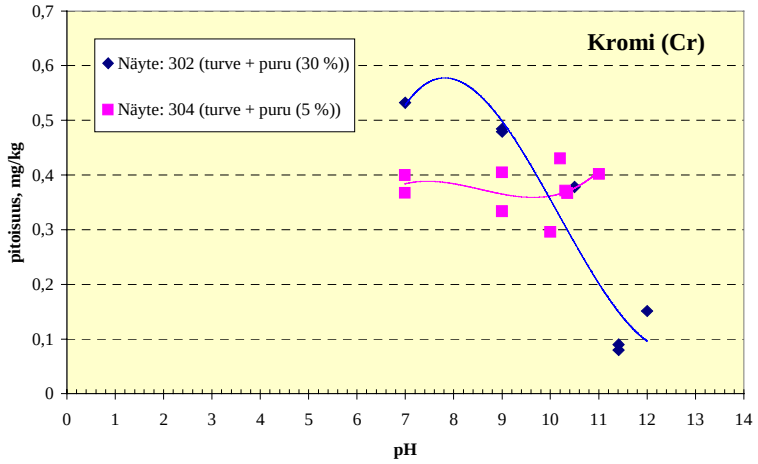


jatkuu..

Kuva 5. Kahden tuhkan pH-staattisten testien tulokset.

..jatkoa





Kuva 5. Kahden tuhkan pH-staattisten testien tulokset.

5.3.4 Suositus sekapolton tuhkan sijoitukselle

Yleistä

Teollisuuden sivutuotteiden sijoituskelpoisuuden arvioinnissa VTT on käyttänyt hollantilaisia tulkintakriteereitä (ks. liite B). VTT ei ole katsonut tässä vaiheessa aiheelliseksi poiketa tästä käytännöstä ennen kuin hyväksytty riskitaso on määritelty Suomessa. Tällä hetkellä Suomen ympäristökeskuksen Tekes-projektissa ”Teollisuusjätteiden ulkoisen hyödyntämisen kriteerit” (Jaana Sorvari) selvitetään hyväksyttävän riskitason määrittelyperusteet. Projekti kuuluu osaprojektina VTT:n koordinoimaan Tekes-projektiin ”Si-

vutuotteet maarakenteissa – käyttökelpoisuuden osoittaminen" (Esa Mäkelä), jossa pyritään luomaan selkeät kriteerit sivutuotteiden käytölle.

VTT:n julkaisussa 809 on esitetty lentotuhka- ja rikinpoistotuotemassoille soveltuvat sijoituskohteet ja sijoitusedellytykset. Näitä sijoituskriteerejä voidaan pitää hyväksyttävinä myös sekapolton tuhkalle. Sijoitusohjeita on myöhemmin täsmennetty (Mroueh et al. 1998). Kaikissa sijoituskohteissa tuhkamassat on sijoitettava vähintään 0,5 metriä pohjaveden tason yläpuolelle. Pohjaveden tasolla tarkoitetaan keskimääräistä tasoa, joka määritellään paikallisesti. Massojen sijoittaminen orsivesitason alapuolelle ei ole hyväksyttävää. Sijoitus tärkeille pohjavesialueille ei ole koskaan suositeltavaa. Lisäksi suositellaan, että sivutuoterakentaminen keskitetään isoihin massasijoituskohteisiin. Liiallisen hajasijoittamisen estämiseksi pienimmän yhteen kohteeseen sijoitettavan tuotemäärän tulisi olla 1 000 tonnia (kuiva-aineena ilmoitettuna).

Arvio sekapolton tuhkan sijoituskelpoisuudesta

Tulosten mukaan tuhkista liukeni lähinnä molybdeeniä ja seleeniä. Molybdeenin liukoisuus CEN-pikaravistelutestissä ja kolononnitestissä vaihteli.

Tuhkanäytteiden molybdeenipitoisuudet kolonnitesteissä ylittävät selvästi hollantilaisen ohjearvon. Tuhkanäytteistä 300 ja 301 liukeni myös merkittäviä määriä seleeniä. Muiden tutkittujen metallien liukoisuudet olivat pieniä.

VTT:n käsityksen mukaan yleisiä ohjeita sekapolton tuhkan sijoituskelpoisuudesta maarakentamisessa ei voida tällä hetkellä antaa. Sekapolton tuhkan käytössä maarakentamisessa tarvitaan tapauskohtainen riskitarkastelu. Sekapolton tuhka voidaan vain käyttää maarakentamisessa, jos sijoitustavan suunnittelulla (esim. eristämiskerrokset) ja sijoituskohteen valinnalla (esim. kaupunkialueet, teollisuusalueet) voidaan osoittaa, että mahdolliset päästöt ovat merkityksettömiä.

6. Tuhkan ympäristökelpoisuuden jatkotutkimustarpeet

Tuhkan hyötykäytön edellytyksenä on tuhkalaadun vaihtelujen tunteminen. Tutkimuksessa ilmeni suuria laatuvaihteluja liukoisuusominaisuuksissa. Laadunvaihtelun syyt on tarpeen tutkia laajemmin seuraamalla polttoainevaihtelujen vaikutusta tuhkan koostumukseen ja liukoisuuteen. Myös tuhkan näytteenottojärjestelmästä (esim. tarvittavien osanäytteiden määrä edustavan kokoomanäytteen saamiseksi) tarvitaan lisätietoja. Liukoisuustesteissä todettiin jonkin verran vaihteluja kahden testilaboratorion tuloksissa. Ilmeisesti koeolojen vaikutus on merkittävä pienten pitoisuuksien tutkimuksissa. Mahdolliset testilaboratorioiden väliset vaihtelut voidaan selvittää erityisesti laadunvalvontatestin osalta esimerkiksi järjestelmällä rengastestejä. Turvetuhkan sisältämän seleenin ja fluoridin ympäristövaikutuksia ei tällä hetkellä tunneta ja niitä olisikin vielä tarkemmin selvitettävä.

Tuhkien laatuvaihtelun tunteminen ja ympäristölaadun varmistaminen mahdollistaa jatkossa myös syntyvien tuhkien tuotteistamisen ja haitattoman hyötykäytön. Mahdolliset käyttäjät ja urakoitsijat sekä myös viranomaiset edellyttävät usein laatujärjestelmää tuhkien ympäristökelpoisuuden osoittamiseksi. Lisäksi käytännön ympäristölaadunvarmistusjärjestelmään kuuluvat näytteenotto-ohjeet, analyysimenetelmät, testaussuositus sekä dokumentointi voidaan liittää osaksi voimalaitoksen omaa, muun laaduntarkkailun yhteydessä toteutettavaa laadunvarmistusjärjestelmää.

Lähdeluettelo

Aalbers, Th.G., de Wilde, P.G.M., Rood, G.A., Vermij, P.H.M., Saft, R.J., van den Beek, A.I.M., van de Broeckman, M.H., Masereeuw, P., Kamphuis, Ch., Dekker, P.M. & Valtinjn, E. 1993. Milieuhygiënische kwaliteit van primaire en secundaire bouwmaterialen in relatie tot hergebruik en bodem- en oppervlaktewaterenbescherming. Rijksinstitutuut vor Volksgezondheid en Milieuhygiene, RIVM-rapport nro 771 402 006. 456 s.

Assmuth, T. 1997. Selvitys ja ehdotuksia ympäristövaarallisten aineiden pitoisuuksien ohjearvoista maaperässä - tiedolliset perusteet, määrittelyperiaatteet, soveltaminen, kehittäminen. Suomen ympäristökeskuksen moniste nro 92.

Aunela-Tapola, L., Hatanpää, E., Hoffren, H., Laitinen, T., Larjava, K., Rasila, P. & Tolvanen, M. 1998. A study of trace element behaviour in two modern coal-fired power plants. II. Trace element balances in two plants equipped with semi-dry flue gas desulphurisation facilities. Fuel Processing Technology. Vol. 55, s. 13–34.

Harju, T., Piepponen, S., Salmikangas, T., Tolvanen, M., Lehtovaara J. & Siltaloppi, L. 1998. Experimental Mass Balance Studies of Trace elements in the peat-fired power plants. In: The 11th World Clean Air and Environment Congress Durban, South Africa 14 – 18 September 1998. South Africa: South African Association for Clean Air. Vol. 1, paper number 3A-1. 6 s.

Hatanpää, E., Hoffren, H., Hahkala, M., Laitinen, T., Larjava, K. & Tolvanen, M. 1995. Distribution of the trace elements in coal-fired power plant streams. Presented in EPRI/DOE International Conference on Managing Hazardous and Particulate Air Pollutants, August 15–17. 1995, Toronto, Ontario, Canada. Prepared by Electric Power Research Institute. Book 2, 14 s.

Isännäinen, S. & Huotari, H. 1994, Tuhkan ja metsäteollisuuden muiden jätejakeiden prosessointi lannoitekäyttöön soveltuvaksi. Esiselvitys. VTT Energia.

Klein, D.H., Andren, A.W., Carter, J.A., Emery, J.F., Feldman, C., Fulkerson, W., Lyon, W.S., Ogle, J.C., Talmi, Y., Van Hook, R.I. & Bolton, N. 1975. Pathways of thirty-seven trace elements through coal-fired power plant. Environmental Science and Technology. Vol. 9, nro 10, s. 973–979.

Maier, 1990. Emissionen rauchgasflüchtiger und filtergängiger Schwermetalle aus braunkohlebefeuerten Anlagen. VGB Kraftwerkstechnik 70, nro 10, s. 876–881.

Maier, H., Dahl, H., Gutberlet, H. & Dieckman, A. 1992. Schwermetalle in kohlbefeurten Kraftweken, VGB Kraftwerkstechnik. Vol. 72, nro 5, s. 439–443.

Manninen, H. 1996. Co-combustion studies for refuse-derived and packaging-derived fuels with solid fuels in fluidized-bed boilers. Doctoral dissertation. Kuopio: Kuopio University Printing Office. 69 s. + liit. 95 s. (Kuopio University Publications C. Natural and Environmental Sciences 50.)

Meij, R. 1989. Tracking trace elements at a coal-fired power plant equipped with a wet flue-gas desulphurisation facility. KEMA scientific and technical reports. Arnhem, Netherlands: KEMA. Vol. 7, nro 5, s. 267–355.

Mroueh, U.-M., Wahlström, M., Mäkelä E., Kivihiilivoimaloiden rikinpoistotuotteiden ja lentotuhkan hyötykäyttö maarakentamisessa. Suositus tuotteiden ympäristökelpoisuudesta maarakentamisessa. VTT Kemiantekniikka, Luonnos 18.6.1998.

Mäkelä, E., Wahlström, M., Mroueh, U.-M., Keppo, M. & Rämö, P. (1995), Kivahiilivoimaloiden rikinpoistotuotteiden ja lentotuhkan hyötykäyttö maanrakentamisessa. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 78 s. + liitt. 8 s. (VTT Julkaisuja 809).

Nilsson, J. & Timm, B. 1983. Miljöeffekter av ved- och torvförbränning. Statens naturvårdsverk PM 1708.

Taipale, R., 1996. Kiinteiden polttoaineiden ominaisuudet. Jyväskylä. Jyväskylän yliopisto, Kemian laitos, Pro gradu -tutkielma. 126 s.

Tolvanen, M., Laitinen, T., Aunela, L., Rasila, P., Hatanpää, E., Hoffren, H., Larjava, K. & Hahkala, M. 1995. Experimental trace element balance studies in two modern coal-fired power plants. In: Tolvanen, M. et al. (ed.) Emissions and Control. 10th World Clean Air Congress Espoo, Finland May 28 – June 2, 1995. Finland: the Finnish Air Pollution Prevention Society. Vol. 1, paper number 049, 4 s.

Tolvanen, M., Harju, T., Salmikangas, T., Jormanainen, P. & Lehtovaara, J. 1998. The effect of sludge mixed fuel burning on mass flows in a bark-fired power plant. In: The 11th World Clean Air and Environment Congress Durban, South Africa 14–18 September 1998. South Africa: South African Association for Clean Air. Vol. 2, paper number 6B-3, 6 s.

Vapo Oy, 1996. Turve - suomalainen luonnonvara. 24 s.

Vesterinen, R. 1997. Co-combustion of recycled fuels, peat and coal in fluidized bed reactors (Kierrätyspolttoaineen, turpeen ja kivihiilen seospoltto leijureaktorissa). Espoo: Technical Research Centre of Finland. 44 s. + liitt. 89 s. (VTT Julkaisuja – Publikationer 825). In Finnish.

Wahlström, M. & Laine-Ylijoki, J. 1996. Standardoidut liukoisuustestimenetelmät maarakentamisessa hyötykäytettävien materiaalien ympäristötestauksessa. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. (VTT Tiedotteita 1801). 44 s. + liitt. 16 s.

Wahlström, M. & Pohjola, V. 1987, Utlakning av metaller ur torflygaska. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 91 s. + liitt. 52 s. (VTT Tutkimuksia – Publikationer 483).

Ympäristöministeriö 1994. Saastuneet maa-alueet ja niiden käsittely Suomessa, Saastuneiden maa-alueiden selvitys- ja kunnostusprojekti; loppuraportti, Ympäristönsuojeluosasto, Muistio 5 1994, Helsinki: Ympäristöministeriö. 218 s.

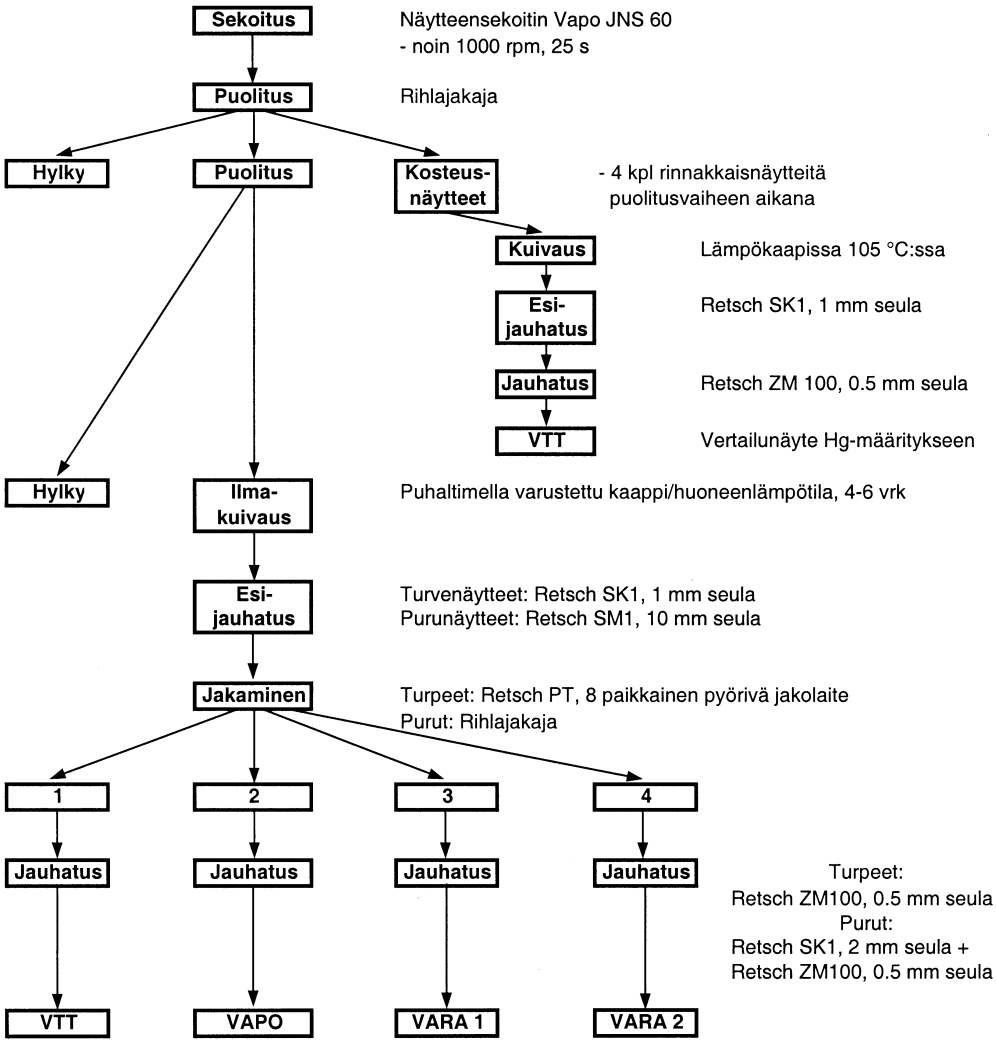
Liite A: Polttoainenäytteiden esikäsittely

SIHTI2-TUTKIMUSOHJELMA 1998

SEKAPOLTON VAIKUTUS TURVEVOIMALAITOKSEN AINEVIRTOIHIN - TUHKAN SIJOITUSKELPOISUUS

Polttoainenäytteiden esikäsittely

Näytekoko: noin 25-30 litraa muovisaaveissa kannet teipattuina.



Liite B:

HOLLANTILAISET YMPÄRISTÖKELPOISUUSKRITEERIT

Hollannissa käytetään kolonnitestiä tärkeänä testimenetelmänä arvioitaessa mineraalisen materiaalin hyötykäyttökelpoisuutta maarakentamisessa. Hollannissa on hyväksytty päätös, jonka mukaan mineraalisesta hyötykäyttömateriaalista arvioidut päästöt sadan vuoden aikana saavat aiheuttaa korkeintaan yhden prosentin lisäyksen materiaalin alapuolella olevaan metrin paksun maakerroksen haitta-ainepitoisuuksissa. Päätös koskee mineraalisia rakennusmateriaaleja (esim. lentotuhkaa, kuonaa, tiiltä, hiekkaa), joissa kalsiumin, piin ja alumiinin kokonaispitoisuudet ovat vähintään 10 %. Lisäksi päätöksessä on esitetty enimmäispitoisuusarvoja orgaanisten haitta-aineiden kokonaismäärälle.

Hollannissa on julkaistu hollantilaisen RIVM-tutkimuslaitoksen raportti (Aalbers, Th. G. *et al.*, RIVM-rapport no 771402006, 1993), jossa on esimerkkitapaukselle useilla oletuksilla laskettu kolonnitestissä liukeneville aineille enimmäispitoisuudet siten, ettei em. yhden prosentin sääntö ylittyisi. Taulukkoon 1 on koottu RIVM-raportissa materiaalin käytölle esitetyt kahdet ohjearvoehdotukset. Tiukemman enimmäispitoisuusohjearvon (ryhmä 1) alittuessa tutkittavaa materiaalia voidaan käyttää lähes rajoituksetta ja väljemmän enimmäispitoisuusohjearvon (ryhmä 2) alittuessa materiaalia voidaan käyttää maarakentamisessa siten, että veden pääsy materiaaliin on estetty ja materiaali sijoitetaan vähintään 0,5 m pohjaveden tason yläpuolelle.

Taulukko 1. Kolonnitestille (kumulatiivinen L/S 10) ehdotetut enimmäispitoisuusarvot granuloiduille rakennusmateriaaleille esimerkkitapauksessa, jossa materiaalikerroksen paksuus on 0,7 m (viite: Aalbers et al. 1993).

Aine	**Enimmäispitoisuusohjearvot, mg/kg**	
	Ryhmä 1	**Ryhmä 2**
As	0,88	7,0
Ba	5,5	58
Cd	0,032	0,066
Co	0,42	2,5
Cr	1,3	12
Cu	0,72	3,5
Hg	0,018	0,076
Mo	0,28	0,91
Ni	1,1	3,7
Pb	1,9	8,7
Sb	0,045	0,43
Se	0,044	0,10
Sn	0,27	2,4
V	1,6	32
Zn	3,8	15
Br	2,9	4,1
Cl	600	8 800
CN-kompleksi	0,067	0,38
CN-vapaa	0,013	0,076
F	13	100
SO_4	750	22 000

Julkaisija

Vuorimiehentie 5, PL 2000, 02044 VTT
Puh. (09) 4561
Faksi (09) 456 4374

Julkaisun sarja, numero ja raporttikoodi

VTT Tiedotteita 2073
VTT–TIED–2073

Tekijä(t)

Harju, Tiina, Tolvanen, Merja, Wahlström, Margareta, Pihlajaniemi, Miina, Helenius, Jouko, Salokoski, Pia, Siltaloppi, Leena & Lehtovaara, Jaakko

Nimeke

Turvevoimalaitoksen raskasmetallitase ja tuhkan sijoituskelpoisuus

Tiivistelmä

Tutkimuksen tavoitteena oli määrittää kokeellisesti, kuinka purun lisäys vaikuttaa turvepolton hivenainetaseeseen voimalaitoksella, jossa on kiertoleijupetikattila. Tutkittaviksi komponenteiksi valittiin ympäristövaikutusten kannalta merkittävät As, Cd, Cr, Hg, Mn, Mo, Ni ja Pb. Lisäksi tutkittiin lentotuhkan liukoisuusominaisuuksia tuhkan hyötykäyttömahdollisuuksien arvioimiseksi.

Sekapoltossa polttoaineiden Cr-, Ni- ja Pb-pitoisuudet laskivat verrattuna turveajoihin. Sekapolttoaineen Cd-, Hg- ja Mo-pitoisuuksissa ei havaittu selkeää muutosta. Turpeen poltossa ja sekapoltossa savukaasun Hg esiintyy pääsääntöisesti höyryfaasissa. Mn esiintyy pääosin savukaasujen hiukkasfaasissa sekä turpeen poltossa että turpeen ja purun sekapoltossa.

Purun lisäyksellä turvevoimalaitoksella ei todettu olevan vaikutusta savukaasujen kokonaishiukkaspitoisuuteen. Sen sijaan hiukkasfaasin Mn- ja Ni-pitoisuudet kasvoivat ja Pb-pitoisuus pieneni hieman samoin kuin höyryfaasin Cr- ja Hg-pitoisuudet. Sekapolton vaikutuksesta As-, Cr-, Ni- ja Pb-virrat pienentyivät ja Mn-virrat kasvoivat.

As-, Cr-, Mn-, Ni-, Pb-taseiden sulkeminen onnistui sekä pelkkää turvetta poltettaessa että purun sekapolton aikana. Massataseiden perusteella havaittiin haitallisten hivenaineiden poistuvan pääosin sähkösuodattimen erottamana lentotuhkassa.

Tulosten mukaan tuhkista liukeni lähinnä molybdeeniä ja seleeniä. Eri tuhkien molybdeenin liukoisuus CEN-pikaravistelutestissä ja kolonnitestissä vaihteli.

Tuhkanäytteiden molybdeenipitoisuudet kolonnitesteissä ylittivät selvästi hollantilaisen ohjearvon. Joistain tuhkanäytteistä liukeni myös merkittäviä määriä seleeniä. Muiden tutkittujen metallien liukoisuudet olivat pieniä.

Tutkimuksen mukaan yleisiä ohjeita sekapolton tuhkan sijoituskelpoisuudesta maanrakentamisessa ei voida tällä hetkellä antaa. Sekapolton tuhkan käyttöön maarakentamisessa tarvitaan tapauskohtainen riskitarkastelu.

Avainsanat

power plants, peat, wood, wood fuels, sawdust, circulating fluidezed beds, ashes, chemical composition, heavy metals, environmental impacts, storage

Toimintayksikkö

VTT Kemiantekniikka, Prosessit ja Ympäristö, Biologinkuja 7, PL 1401, 02044 VTT

ISBN	Projektinumero
951–38–5775–1 (nid.) 951–38–5776–X (URL: http://www.inf.vtt.fi/pdf/)	K8SU00062

Julkaisuaika	Kieli	Sivuja	Hinta
Tammikuu 2001	Suomi, engl. abstr.	67 s. + liitt. 2 s.	B

Projektin nimi	Toimeksiantaja(t)
SIHTI proj. 516T Sekapolton vaikutus turvevoimalaitoksen ainevirtoihin – tuhkan sijoituskelpoisuus	IVO T&K, PVO Oy, PVO-lämpövoima Oy, Seinäjoen Voimalaitos Oy, Vapo Oy, VTT Kemiantekniikka

Avainnimeke ja ISSN	Myynti:
VTT Tiedotteita – Meddelanden – Research Notes 1235–0605 (nid.) 1455–0865 (URL: http://www.inf.vtt.fi/pdf/)	VTT Tietopalvelu PL 2000, 02044 VTT Puh. (09) 456 4404 Faksi (09) 456 4374

Published by

Vuorimiehentie 5, P.O.Box 2000, FIN-02044 VTT, Finland
Phone internat. +358 9 4561
Fax +358 9 456 4374

Series title, number and report code of publication

VTT Research Notes 2073
VTT–TIED–2073

Author(s)

Harju, Tiina, Tolvanen, Merja, Wahlström, Margareta, Pihlajaniemi, Miina, Helenius, Jouko, Salokoski, Pia, Siltaloppi, Leena & Lehtovaara, Jaakko

Title

Mass balance studies of trace metals at a peat-fired power plant and utilisation of fly ash

Abstract

The aim of the study was to determine experimentally the mass balances of trace elements at a peat-fired power plant equipped with a circulating fluidized bed burning pure peat and a mixture of peat and sawdust. The trace elements As, Cd, Cr, Hg, Mn, Mo, Ni and Pb were chosen for the mass balance studies due to their detrimental environmental effects. In 1998 both experimental mass balance determinations and the leaching behaviour of fly ashes were studied. The leaching studies were conducted to collect information about the possibility of utilizing fly ash.

The concentrations of Cr, Ni and Pb for the mixure of peat and sawdust were lower compared to peat, no evident difference was found in the concentrations of Cd, Hg and Mo. Mn appears mainly in the particulate phase of the flue gases and Hg appears mainly in the vaporous phase of the flue gases burning peat or a mixture of peat and sawdust.

As a conclusion of co-combustion studies at the peat-fired power plant, it was also discovered that the mixed fuel had no effect on total particle concentration in flue gases. The concentrations of Mn and Ni in the particulate fraction of the flue gas increased and the concentration of Pb decreased slightly. The concentrations of Cr and Hg in the vaporous fraction of the flue gas decreased also during co-combustion. The mass flows of As, Cr, Ni and Pb were lower and the flows of Mn were higher during co-combustion compared with peat combustion.

The mass balances converge well for As, Cr, Mn, Ni and Pb burning peat or a mixture of peat and sawdust. The mass balance studies show that most of these trace elements are removed at the plant in the fly ash which is separated by the electrostatic precipitator.

Only Mo and Se were leached in significant amounts from some ash samples. The correlation between the leaching of Mo in different ash samples in the CEN-test and the column test was poor according to the results.

The leached amounts of Mo from the ash samples were significantly higher in the column test than the Dutch standard value. The leached amount of Se was also significant from a few ash samples. The leachiability of other studied elements were low.

According to that study general guidelines for the utility of fly ash from the co-combustion of peat and sawdust in soil construction is not possible to give at the moment. It is needed a case-specific risk inspection to assess the suitability of fly ash from the co-combustion of peat and sawdust in soil construction.

Keywords

power plants, peat, wood, wood fuels, sawdust, circulating fluidezed beds, ashes, chemical composition, heavy metals, environmental impacts, storage

Activity unit

VTT Chemical Technology, Processes and Environment, Biologinkuja 7, P.O.Box 1401, FIN–02044 VTT, Finland

ISBN	Project number
951–38–5775–1 (soft back ed.) 951–38–5776–X (URL: http://www.inf.vtt.fi/pdf/)	K8SU00062

Date	Language	Pages	Price
January 2001	Finnish, Engl. abstr.	67 p. + app. 2 p.	B

Name of project	Commissioned by
SIHTI proj. 516T Sekapolton vaikutus turvevoimalaitoksen ainevirtoihin – tuhkan sijoituskelpoisuus	IVO T&K, PVO Oy, PVO-lämpövoima Oy, Seinäjoen Voimalaitos Oy, Vapo Oy, VTT Chemical Technology

Series title and ISSN	Sold by
VTT Tiedotteita – Meddelanden – Research Notes 1235–0605 (soft back ed.) 1455–0865 (URL: http://www.inf.vtt.fi/pdf/)	VTT Information Service P.O.Box 2000, FIN–02044 VTT, Finland Phone internat. +358 9 456 4404 Fax +358 9 456 4374