



Projekti INFO

43

Kemiallisten menetelmien käyttö tavoitteena biotuhkien hyödyntäminen

Biotuhkat muodostuvat biomassan poltossa tai kaasutuksessa. Poltossa muodostuneet tuhkat ovat raskaampia ja hienojakoisempia kuin kaasutuksessa muodostuneet tuhkat. Tuhkien fysikaalis-kemialliset ominaisuudet on määritettävä hyötykäyttöä suunniteltaessa. Ominaisuudet vaihtelevat riippuen mm. käytetyistä polttoaineista ja polttoaineiden suhteista sekä poltto- tai kaasutustekniikasta. Liukoisuusominaisuuksien määrittäminen on tärkeää, koska lainsäädäntö määrää suurimmat sallitut raskasmetallipitoisuudet, joita tuhkasta saa liueta. Liukoisuudelle on asetettu raja-arvoja sekä lannoitekäytössä että maanrakentamiskäytössä. Myös kaatopaikkasijoitukselle on asetettu liukoisuuksien raja-arvoja.

Perusominaisuudet

Sähkönjohtavuus kertoo veteen liuenneiden elektrolyyttien eli ionien kokonaismäärän liuoksessa. Mitä suurempi sähkönjohtavuus on, sitä enemmän liuoksessa on ioneja, jotka voivat kuljettaa sähköä. pH kertoo vesiliuoksessa olevien vetyionien määrän. Jos $\text{pH} = 7$, liuos on neutraali. Emäksisessä liuoksessa $\text{pH} > 7$ ja happamassa liuoksessa $\text{pH} < 7$.

Kuiva-ainepitoisuuden määrittäminen perustuu standardiin SFS-EN 12880, jossa näyte kuivataan vakiopainoon yön yli $105\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa. Hehkutushäviö määritetään standardin SFS-EN 12879 mukaisesti, ja siinä näytettä hehkutetaan yön yli $550\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa. Hehkutushäviö kuvastaa näytteen sisältämää orgaanista materiaalia.

Näytteen sisältämän orgaanisen hiilen kokonaispitoisuus (TOC) määritetään standardin SFS-EN 1484 mukaisesti. Määrittämisessä näyte hapetetaan ja vapautunut hiilidioksidi mitataan. Tulos ilmoitetaan liuenneena orgaanisen hiilen kokonaispitoisuutena (DOC), sillä näyte uutetaan vedellä ennen määrittämistä. Kokonaishiilipitoisuus (TC) määritetään alkuaineanalyysillä ja biohajoavuusmääritykset (BOD) tehdään BOD Oxitop-laitteistolla.

Neutralointikyky ja puskurikapasiteetti

Neutralointikyvyn ja reaktiivisuuden määrittäminen ovat tärkeitä suureita tarkasteltaessa tuhkan kalkituskykyä. Neutralointikyvymäärittäminen tehdään standardin SFS-EN 12945 mukaisesti. Määrittämisessä kuivaa näytettä liuotetaan suolahappoon ja ylimäärä haposta titrataan natriumhydroksidiliuoksella. Neutralointikyky riippuu tuhkan sisältämistä liukoisista emäksisistä komponenteista, kuten oksideista, hydroksideista, karbonaateista ja silikaateista. Reaktiivisuus kertoo kuinka suuri osa neutralointikyvystä on nopevaikutteista ja määrittäminen perustuu standardiin SFS-EN 13971. Määrittäminen suoritetaan titraamalla näytettä suolahapolla ja pitämällä näytteen pH arvossa 2 kymmenen minuutin ajan.

Liuksen pH laskee tyypillisesti, kun siihen lisätään happoa, koska haposta vapautuu liuokseen vetyioneja. Puskuriliuoksessa pH pysyy lähes vakiona, kun happoa lisätään pieniä määriä. Tämä johtuu liuksen sisältämistä ioneista, joilla on kyky neutraloida lisättyjä vetyioneja. Tällaisia ioneja ovat esimerkiksi karbonaatit, vetykarbonaatit ja hydroksidit. Puskurikapasiteetti määritetään titraamalla tuhka-vesi-seosta suolahapolla. Titrauskäyrän perusteella voidaan määrittää kuinka monta moolia suolahappoa on lisättävä, jotta pH saavuttaa tietyn arvon. Tuhkan puskurikapasiteetin määrittämisellä mallinnetaan mm. happosateen vaikutusta ja sitä kautta metallien liukoisuutta.

Taulukkoon 1 on koottuna biotuhkista yleensä määritettävät fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet.

Taulukkoon 1 on koottuna biotuhkista yleensä määritettävät fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet.

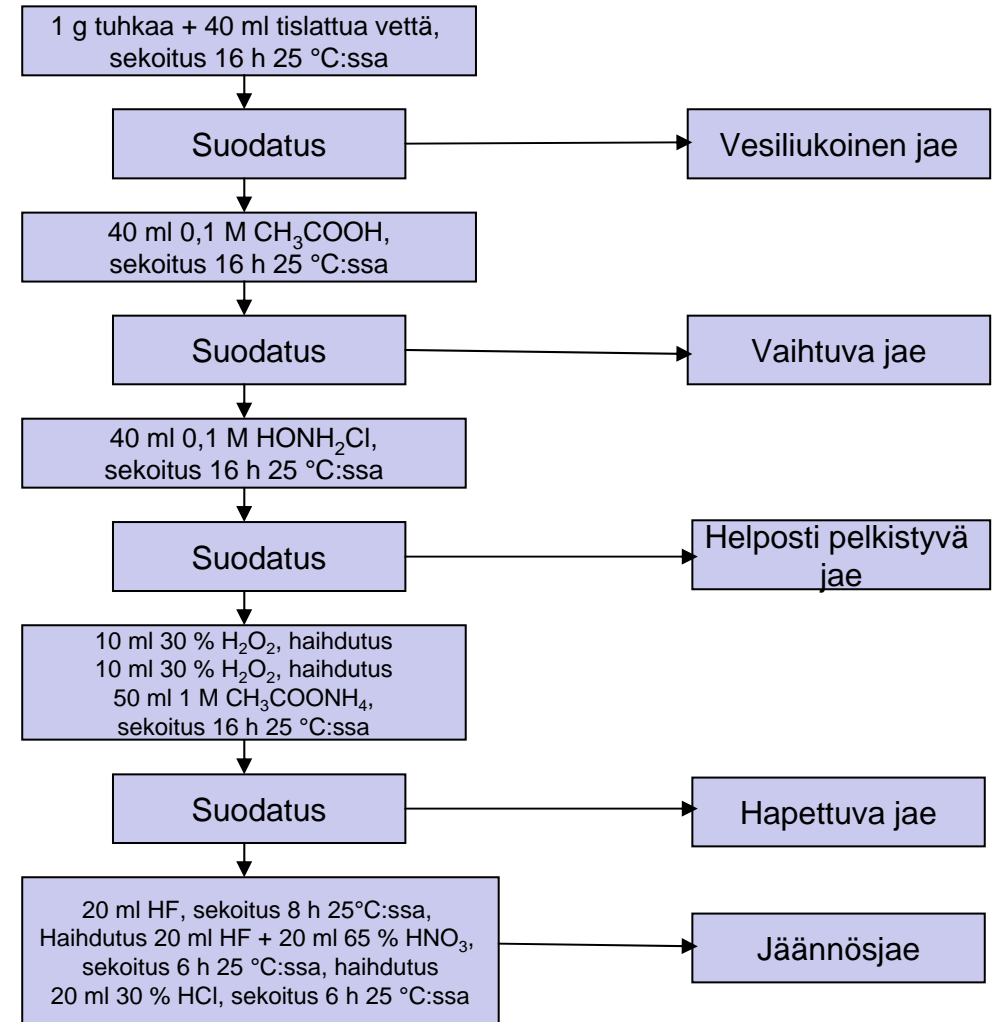
Parametri	Yksikkö	Standardi
Sähkönjohtavuus	mS/cm	
pH	-	
Kuiva-ainepitoisuus	%	SFS-EN 12880
Hehkutushäviö	%	SFS-EN 12879
DOC	mg/l	SFS-EN 1484
TC	%	
BOD	mg/l O ₂	
Neutralointikyky	% (Ca)	SFS-EN 12945
Reaktiivisuus	% (Ca)	SFS-EN 13971
Puskurikapasiteetti	mol HCl	

Ravinteiden määrittäminen

Ravinteet määritetään MTT:n tutkimuskeskuksen kehittelemällä menetelmällä, jossa Ca, Na, K ja Mg uutetaan uuttoliuoksella, joka sisältää ammoniumasetaattia ja etikkahappoa. Cu ja Zn uutetaan uuttoliuoksella, joka sisältää edellisten lisäksi myös Na₂EDTA:aa. Ravinnepitoisuudet määritetään pitoisuuksista riippuen ICP-OES:llä tai ICP-MS:llä.

Sekventiaalinen uutto

Viisivaiheisen sekventiaalisen uuton vaiheet on esitetty viereisessä kaaviossa. Olosuhteet (mm. pH, liuoksessa olevat anionit ja ligandit) vaikuttavat voimakkaasti raskasmetallien liukoisuuteen. Sekventiaalinen uutto jakaa raskasmetallit liukoisuuden mukaan eri jakeisiin: vesiliukoiseen, vaihtuvaan, helposti pelkistyvään, hapettavaan ja jäännös- jakeeseen. Ensimmäinen uuttovaihe kuvastaa haposadetta ja antaa tietoa riskeistä, joita tuhkan sijoittaminen luontoon voi aiheuttaa. Viimeinen vaihe ei mallinna mitään olosuhdetta, mutta se kertoo metallien kokonaismäärän (kokonaisriski).



Sari Kilpimaa, tutkija
E-mail: sari.kilpimaa@oulu.fi

Toivo Kuokkanen, dosentti
E-mail: toivo.kuokkanen@oulu.fi

Ulla Lassi, professori
E-mail: ulla.lassi@oulu.fi