

## **Lentotuhkan itsekovetus**

Tutkimusselostus VTT Energiassa tehdyistä laboratorionkokeista

Tutkimusselostus ENE23/T0032/97

**Saara Isännäinen**

**Hanna Huotari**

**Hannu Mursunen**

Metsätehon raportti 30

10.11.1997

Konsortiohanke: Enso Oy, Imatran Voima Oy, Metsähallitus,  
Metsäliitto Osuuskunta, Metsäteollisuus ry,  
Pölkky Oy, UPM-Kymmene Oy, Vapo Timber Oy

Asiasanat: tuhka, itsekovetus

© Metsäteho Oy

Helsinki 1997

## ALKUSANAT

Tämä tutkimus tehtiin tilaustyönä Metsäteho Oy:lle ja se liittyy Metsätehon koordinoimaan Biotuhkan hyödyntäminen metsänparannusaineena –hankkeeseen. Tutkimuksen tavoitteena oli laboratoriokokeiden avulla tuottaa tietoa pölytuhkan kovettumisesta kostutuksen jälkeen ja esittää tuloksiin perustuvia suosituksia tuhkan tehdaskäsittelyssä sovellettaviksi.

Tutkimus tehtiin VTT Energiassa Jyväskylässä. Projektipäällikkönä toimi Saara Isännäinen. Käytännön kokeita tekivät Hanna Huotari ja Hannu Mursunen.

Helsingissä marraskuussa 1997

Antti Korpilahti

# SISÄLLYS

<b>Kuvailusivu</b> .....	<b>4</b>
<b>1 TAVOITE</b> .....	<b>5</b>
<b>2 TUHKAN KOVETTUMISEN TEORIAA</b> .....	<b>5</b>
<b>3 KOKEELLINEN TYÖ</b> .....	<b>6</b>
3.1 Esikokeet .....	7
3.2 Koesarjat eri tekijöiden vaikutuksesta kovettumiseen.....	9
3.2.1 Säilytyslämpötilan vaikutus kovettumiseen.....	10
3.2.2 Kosteuspitoisuuden, alkulämpötilan ja säilytyslämpötilan vaikutus kovettumiseen .....	11
3.2.3 Kostutus biolietteellä .....	14
3.2.4 Kostutus viherlipesakalla.....	14
3.2.5 Turvetuhkan kovettuminen .....	14
3.2.6 Kokeet tehtaalla .....	14
<b>4 JOHTOPÄÄTÖKSIÄ</b> .....	<b>15</b>
<b>KIRJALLISUUS</b> .....	<b>17</b>

## LIITTEET

1 Murtolujuuden mittauslaite sekä varsinaisissa kokeissa käytetty sekoitin
2 Valokuvat tuhkapartikkeleista eri kosteuspitoisuudella
3 Tuhkanäytteiden analyysitulokset
4 Koesarja eri tekijöiden vaikutuksesta kovettumiseen
5 Tuhkapartikkelien kovettuminen eri lämpötiloissa
6 Varsinainen koesarja mittaustuloksineen
7 Valokuva tuhkanäytteistä

<p><b>Suorittajaorganisaatio ja osoite</b> VTT Energia PL 1603 40101 JYVÄSKYLÄ</p> <p><b>Projektipäällikkö</b> Tutkija Saara Isännäinen</p> <p><b>Diaarinumero</b></p>	<p><b>Tilaaaja</b> Metsäteho Oy PL 194 00131 Helsinki</p> <p><b>Tilaaajan yhdyshenkilö</b> Antti Korpilahti</p> <p><b>Tilaus- tai viitenumero</b></p>
<p><b>Projektin nimi ja suoritustunnus</b> Lentotuhkan itsekovetus</p>	<p><b>Raportin numero ja sivumäärä</b> ENE23/T0032/97 17 s. + liitt. 13 s.</p> <p><b>Päiväys</b> 22.9.97</p>

<p><b>Raportin nimi ja tekijät</b> LENTOTUHKAN ITSEKOVETUS</p> <p>Saara Isännäinen, Hanna Huotari &amp; Hannu Mursunen</p>
<p><b>Tiivistelmä</b></p> <p>Tutkimuksessa tehtiin lyhyt kirjallinen katsaus puutuhkan kovettumisen teoriaan ja olemassa olevaan tutkimustietoon sekä selvitettiin kokeellisesti ne keskeisimmät olosuhteet lentotuhkan itsekovettumisessa, joihin käytännön toiminnassa voidaan vaikuttaa.</p> <p>Pääpaino oli laboratoriossa tehdyssä kokeellisessa tutkimuksessa, jossa selvitettiin kosteuspitoisuuden, lähtölämpötilan, säilytyslämpötilan yms. tekijöiden vaikutusta tuhkan kovettumiseen pienillä tuhkamäärillä tehdyillä kokeilla. Työssä jouduttiin lisäksi selvittämään tuhkan ja veden sekoitusta sekä kovettumisen seurantamenetelmiä. Kokeiden tulosten perusteella tuhkan itsekovetuksessa merkityksellisimmiksi tekijöiksi osoittautuivat:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• tuhkan kostutus</li> <li>• tuhkan ja veden lämpötila</li> <li>• säilytyslämpötila</li> <li>• tuhkan laatu</li> </ul> <p>Tuhka tulee kostuttaa niin, että siihen ei jää kuivia hiukkasia, mutta toisaalta liian suuren vesimäärän käyttö heikentää kovettumista. Äänekosken kuorikattilan tuhalla optimikosteudeksi saatiin 35 % .</p> <p>Tuhka/vesi-seoksen optimilämpötilaksi ilman reaktiolämpöä saatiin hieman yli 30 °C. Tuhkan ja veden yhteislämpötilan ollessa kovin korkea, on seurauksena lujuuden heikkeneminen. Toisaalta alhaisessa lämpötilassa reaktiot ovat hitaita ja lujuus jää alhaiseksi. Myös sekoituksen kannalta lämpötilalla on merkitystä. Lämpimässä reaktiot ovat nopeampia, jolloin kostutettu tuhka jähmettyy nopeasti.</p> <p>Hyvissä olosuhteissa kostutettu tuhka kovettuu melko hyvin säilytyslämpötilan ollessa plussan puolella, mutta korkea säilytyslämpötila nopeuttaa kovettumista. Optimilämpötilaksi saatiin näissä kokeissa hieman alle 20 °C. Pakkasessa tuhka ei kovetu tai se on erittäin hidasta, mutta sulamisen jälkeen kovettumista tapahtuu.</p> <p>Tuhkan laadulla, kuten kalsiumoksidin ja muiden itsekovetuksessa reagoivien aineiden määrällä, on erittäin suuri merkitys sen kovettumiseen.</p>

<p><b>Raportin päävastuullinen laatija</b></p> <p>Tutkija Saara Isännäinen</p> <p><b>Hyväksynyt</b></p>	<p><b>Tarkastanut</b></p> <p>Ryhmäpäällikkö Pentti Pirkonen</p> <p><b>Julkisuus</b></p>
---	---



## 1 TAVOITE

Tämän tutkimuksen tavoitteena oli kokeellisesti selvittää ne keskeisimmät olosuhteet puuperäisiä polttoaineita ja turvetta käyttävien voimalaitosten lentotuhkan itsekovettumisessa, joihin käytännön toiminnassa voidaan vaikuttaa. Tämän lisäksi tehtiin kirjallisuuden avulla lyhyt katsaus tuhkan kovettumisen teoriaan ja olemassa olevaan tutkimustietoon

## 2 TUHKAN KOVETTUMISEN TEORIAA

Puutuhka sisältää puussa olleen epäorgaanisen aineksen. Tuhkan monipuolinen ravinnesisältö samoin kuin sen korkea pH kannattaisi hyödyntää palauttamalla tuhka takaisin metsään. Käsittelemättömän tuhkan sisältämät reaktiiviset yhdisteet, esimerkiksi oksidit, voivat aiheuttaa metsämaassa pH-sokin ja palamisvaurioita kasveille (Steenari ja Lindqvist 1996). Myös tuhkan pölyäminen tuo levitykseen oman ongelmansa. Tuhkan stabiloinnilla pyritään vähentämään edellä mainittuja haittavaikutuksia.

Stabilointi suoritetaan kastelemalla tuhka vedellä, jolloin tuhka kovettuu. Koko kovettumisprosessi muodostuu kemiallisten reaktioiden sarjasta, johon vaikuttavat mm. tuhkan kemiallinen koostumus, pH, lämpötila, vesi/kiinteäfaasi-olosuhteet, partikkelikoko ja ilman hiilidioksidi. Kovettumisen kannalta on oleellista myös tuhkan palamattoman osan osuus. Ne tuhkat, joilla palamaton osuus on kovin suuri, eivät kovetu pelkästään kostuttamalla.

Kalsiumoksidi (CaO) on puu- ja kuorituhkassa vallitsevin oksidi. Veden läsnäollessa tuhkassa oleva kalsiumoksidi hydratoituu yhtälön 1 mukaisesti. Reaktio on nopea ja siinä muodostuu lämpöä.



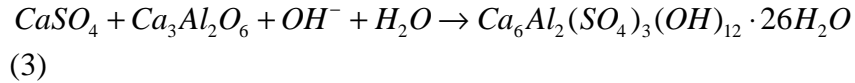
Tuhkan kovettuminen tapahtuu karbonaatin muodostumisen myötä. Karbonoinnissa ilman hiilidioksidi reagoi hydroksidin kanssa seuraavasti:



Kovettumisen nopeus on aluksi suuri, mutta pienenee aikaa myöten. Kokeissa on havaittu selvää hidastumista 3 - 7 päivän jälkeen (NUTEK 1993). Karbonaatti voi muodostua kuivassakin tuhkassa, jos se saa olla kontaktissa ilman kanssa. Tuhkan hiukkaskoko ei tällöin muutu, koska karbonointi tapahtuu ilman uusien isojen partikkeleiden muodostumista. Tuhka pitää siten itsekovetusta varten säilyttää ilmattomasti ennen veden lisäämistä.

Uusimpien tutkimusten mukaan sopivalla tuhkan koostumuksella voi kovettumisessa muodostua myös kalsiumsilikaattihydroksidia tai kalsiumalumiinaattisulfaattihydroksidia ( $Ca_6Al_2(SO_4)(OH)_{12} \cdot 26H_2O$ ) eli ettringiittiä (NUTEK 1996). Näiden muodostuminen on hitaampaa, mutta niillä voi olla

merkittävä vaikutus lopputuotteen kovuuteen. Kalsiumsilikaattihydroksidi muodostuu piidioksidista, kalsiumhydroksidista ja vedestä. Ettringiitin muodostuminen vaatii sulfaatin, liukoisten aluminaatin ja kalsiumhydroksidin läsnäoloa. Sen reaktioyhtälö voidaan kirjoittaa seuraavasti:



Jos ettringiitin muodostuminen ei ole mahdollista, kalsiumsulfaatti muodostaa kipsiä,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (NUTEK 1996). Puhtaassa puutuhkassa kalsiumsulfaatin pitoisuus on pieni ja siten ettringiitin merkitys kovettumisessa on vähäinen. Jos tuhkassa on mukana turve- tai kivihiilituhkaa, kalsiumsulfaattipitoisuus on suurempi ja ettringiitin merkitys kasvaa (Steenari *et al.* 1996).

Tuhkan kovettuminen liitetään käytännössä prosessiin, jossa tuotetaan tuhkasta suurempia partikkeleita. Pelletoinnissa ja granuloinnissa levitykselle sopivan kokoiset partikkelit muodostetaan ennen tuhkan kovettumista. Itsekovetuksessa sen sijaan kovettunut tuhka murskataan sopivan kokoiseksi partikkeleiksi.

Ruotsissa Skogsstyrelsen on esittänyt suosituksia metsään levitettävän tuhkan ominaisuuksille:

- Palamattoman aineksen osuuden on oltava alle 10 %.
- Polttoaineiden olisi oltava homogeenisia, jotta tuhkan laatu olisi tasaista. Jonkin verran turvetta tai muita polttoaineita sallitaan, mutta esimerkiksi roskien polttoa ei sallita.
- Tuhka on hyvin kovetettua tai rakeistettua.
- Tuhkapartikkeleista korkeintaan 30 % saa olla halkaisijaltaan alle 0,25 mm ja korkeintaan 5 % yli 5 mm.

Lähdekirjallisuudessa tuhkan kovettumista oli tarkasteltu lähinnä kovettumisessa tapahtuvia kemiallisia reaktioita. Tuhkanäytteiden kemiallinen karakterisointi oli tehty alkuaineanalyseillä, röntgendiffraktiolla, elektronimikroskoopilla (SEM) ja FTIR-spektroskopiolla. Tuhkan rakennetutkimuksiin oli käytetty elektronimikroskooppia.

### 3 KOKEELLINEN TYÖ

Kokeellisen tutkimuksen tavoitteena oli selvittää olosuhteiden vaikutus tuhkan partikkelikokoon ja kovuuteen. Koska vastaavaa selvitystä ei ole tehty aikaisemmin, oli työssä aluksi selvitettävä mm. tuhkan ja veden sekoitusta sekä kovettumisen seurannan mittausten menetelmiä. Tutkimus- ja mittausten menetelmät muuttuivat työn edetessä. Mm. kovettumiseen vaikuttavien tekijöiden selvittämisessä käytettiin erilaisia menetelmiä kuin optimin (suurimpaan kovuuteen johtavien tekijöiden) hakemisessa tärkeimmille tekijöille. Tämä tehtiin sen vuoksi, että saataisiin tuntemattomien muuttujien vaikutus mah-

dollisimman pieneksi. Viimeisissä kokeissa jäljiteltiin tehtaalla tapahtuvaa itsekovetusta.

Kovetetun tuhkan partikkelikoko määritettiin seulonnalla ja partikkelien kovuutta mitattiin sekä seulontakestävyydellä että murtolujuudella.

Seulontakestävyys määritettiin seulomalla kovetettu tuhka ensin 2 minuutin ajan, jonka jälkeen jakeet punnittiin. Seulontaa jatkettiin vielä 6 min, jonka jälkeen jakeet punnittiin uudelleen. Käytetyt seulakoot olivat 40, 8, 4, 2, 1, 0.63, 0.5 ja 0.25 mm. Seulontakestävyudessa verrattiin 6 min lisäseulontan tulosta 2 min seulontaan.

Murtolujuus määritettiin Amandus Kahl Nachf. ”Pellet Hardness Tester” -laitteella (liite 1, kuva 1). Puristuksen tulos vaihteli jonkin verran tekijän mukaan sekä siksi, että puristava osa ei koskettanut partikkeleita tasaisesti niiden epäsäännöllisyyden takia. Murtolujuus mitattiin useammasta partikkelista (aluksi 10:stä ja myöhemmin 20:stä partikkelista). Mittaustuloksista laskettiin keskiarvo. Eri koesarjojen tuloksia ei voi suoraan verrata toisiinsa, mutta saman koesarjan mittaukset teki sama henkilö yhtäjaksoisesti, jolla pyrittiin vähentämään mittauksen virhelähteitä. Koesarja tarkoittaa tässä samaan aikaan ja/tai samalla menetelmällä tehtyä koejoukkoa, joiden tulokset ovat vertailukelpoisia.

Tutkittava puutuhka oli Metsä-Serla Oy:n Äänekosken tehtaan kuorta ja lietettä polttavan kuorikattilan lentotuhkaa. Tuhkanäyte otettiin mahdollisimman tuoreena sähkösuotimen siilosta. Turvetuhkanäytteet saatiin IVO:n Rauhalahden voimalaitokselta (polttoaineena turve) ja IVO:n Joensuun voimalaitokselta. Tuhkien laatu (2 Äänekosken tuhkanäytettä ja turvevoimaloiden tuhkanäytteet) analysoitiin Geologian Tutkimuskeskuksen kemian laboratoriossa. Analyysitulokset on esitetty liitteessä 3.

### 3.1 Esikokeet

Esikokeiden tarkoituksena oli löytää oikea tekniikka ja olosuhteet varsinaisia kokeita varten.

Tutkittavana näytteenä oli Metsä-Serla Oy:n Äänekosken tehtaan kuorikattilan lehtotuhka (polttoaineena kuori ja liete). Ensimmäiseksi pyrittiin löytämään sellainen veden lisääksen ja sekoituksen tekniikka, joilla samoissa olosuhteissa saataisiin toistettavasti samanlaisia partikkeleita, jotta olosuhteiden vaikutusta voitaisiin luotettavasti selvittää. Alustavissa kokeissa testattiin:

1. veden lisäämistä kerralla ja sekoitusta lusikalla rikkomatta muodostuneita partikkeleita
2. veden lisäämistä kerralla, sekoitusta tasaiseksi partikkelit rikkoen ja ravistelua partikkeleiden muodostamiseksi kattilassa ”maalipurkinsekoittimella”
3. veden lisäämistä kerralla ja sekoitusta ruuvilla
4. veden lisäämistä suihkuna kuljettimelta tippuvaan tuhkakasaan ja



## 5. veden lisäämistä kerralla ja puristusta lihamyllyn läpi

Parhaiten itsekovetusprosessia olisi kuvannut menetelmä 1, mutta kokeiden toistettavuus oli sekoittumisen epätasaisuuden takia huono. Menetelmä 3 olisi kuvannut parhaiten Metsä-Serla Oy:n Äänekosken tehtaalla käyttöön otettavaa menetelmää ja sen toistettavuus oli menetelmän 2 kanssa samaa luokkaa. Tarkoitukseen soveltuvaa sekoitinta ei kuitenkaan ollut käytettävissä. Jatkoon valittiin menetelmä 2, joka on itsekovetuksen ja granuloinnin välimuoto.

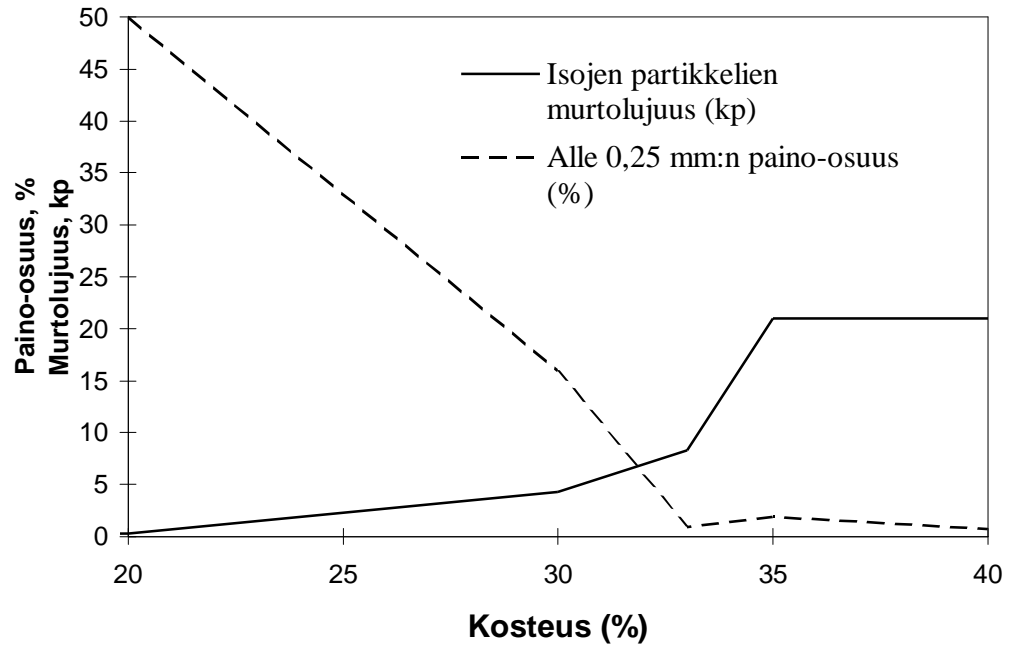
Koska veden määrä todettiin heti ensimmäisten kokeiden jälkeen kriittiseksi muuttujaksi partikkeleiden muodostumisen ja kovuuden kannalta, pyrittiin esikokeilla selvittämään kosteuspitoisuudelle rajat, joiden välissä vakioidulla sekoitustekniikalla voitaisiin toimia. Tuhkan lämpötila oli kokeissa 22 °C ja sitä punnittiin 300 g koetta kohti. Samanlämpöinen vesi lisättiin huoneenlämpötilassa tuhkaan kerralla, sekoitettiin tasaiseksi lusikalla ja ravisteltiin maali-purkinsekoittimella 4 + 0,5 min (ravisteltiin ensin 4 min, kaavittiin astian reunoihin jäänyt tuhka ja sekoitusta jatkettiin vielä 0,5 min). Seulontakestävyys-ässä verrattiin 6 min lisäseulonnan pienimmän jakeen (alle 0.25 mm) osuutta 2 min seulonnan tulokseen. Murtolujuus määritettiin 10:lle suurin piirtein samankokoiselle partikkelille ja lujuuksille laskettiin keskiarvo.

Kosteuspitoisuuden (=lisätty vesi/(vesi+tuhka)\*100) optimi partikkelikoon ja murtolujuuden suhteen oli hyvin kapea ( taulukko 1, kuva 1) eli kosteusalue, jossa jatkossa työskenneltäisiin, olisi välillä 30 - 40 %. Liitteessä 2 on valokuvat partikkeleista eri kosteuksissa. Seulontakestävyys ei korreloinut kovin hyvin murtolujuuden kanssa.

TAULUKKO 1 Tuhkan kosteuden vaikutus eri ominaisuuksiin.

Kosteus (%)	Keskimääräinen raekoko (mm)*	Alle 0,25 mm:n painosuus (%)	Isojen partikkelien murtolujuus (kp)	Partikkelien keskimääräinen murtolujuus (kp)	Seulontakestävyys (%)
20	2,0	50	0,3	0,2	46
30	3,4	16	4,3	0,9	94
33	4,4	1	8,3	3,4	94
35	21,6	2	21	21	95
40	50,2	1	21		94

\* keskimääräinen raekoko on summa kullekin seulalle jääneen jakeen massa %\* seulatasojen silmäkoon keskiarvo



**Kuva 1.** Kosteuden vaikutus suurten partikkeleiden murtolujuuteen ja alle 0,25 mm:n partikkeleiden paino-osuuteen koko massasta.

### 3.2 Koesarjat eri tekijöiden vaikutuksesta kovettumiseen

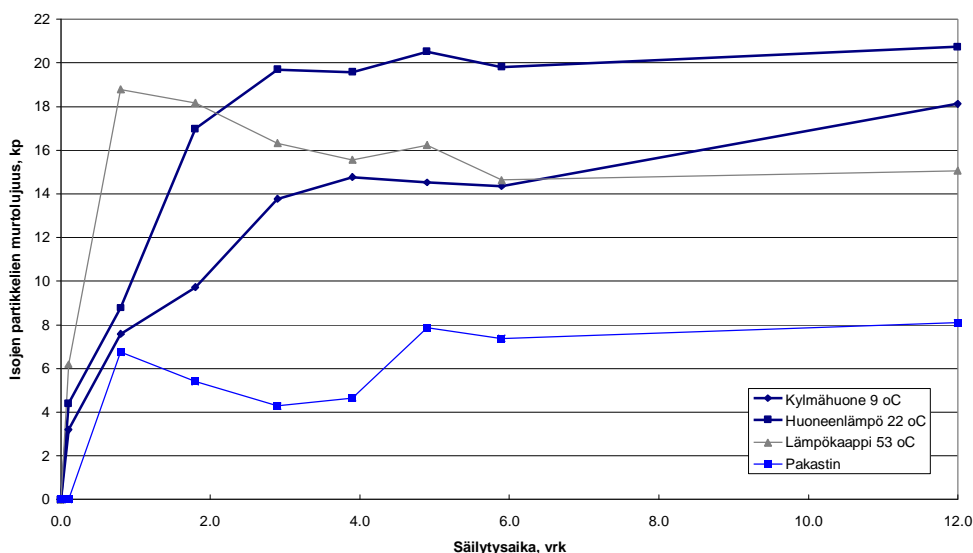
Itsekovetuksessa vaikuttavia tekijöitä tutkittiin käyttäen apuna monimuuttuja-analyysiä (PLS). Ensimmäisen koesarjan tarkoituksena oli selvittää ne tekijät, joilla on merkitystä tuhkan kovettumiseen ja jotka on tarpeen ottaa muuttujaksi tarkempia kokeita tehtäessä. Koesarjassa muutettiin lisättävän veden määrää, veden lämpötilaa, tuhkan lämpötilaa, säilytyslämpötilaa, kerros paksuutta, tuhkan peittämistä kannella ja tuhkan ikää eli säilytysaikaa ennen koetta (liite 4/1). Tuhkan määrä kokeissa oli 300 g. Vesi lisättiin kerralla, sekoitettiin tasaiseksi lusikalla ja ravisteltiin 2 + 0,25 min kattilassa ”maali-purkinsekoittimessa”. Kappaleiden murtolujuus mitattiin 7 vrk:n kuluttua.

Kokeiden perusteella merkittävimmit muuttujiksi todettiin veden määrä sekä veden ja tuhkan lämpötila. Säilytyslämpötilalla ei näissä kokeissa todettu olevan merkittävää vaikutusta kovettumiseen. Kappaleiden kovettumista kuvasi parhaiten partikkelien murtumislujuus. Tuhkan säilyttäminen ennen koetta avoimessa astiassa heikensi kovettumista jonkin verran samoin kuin tuhkan säilyttäminen kokeen aikana peitettynä. Liitteessä 4/2 on esitetty kuvina koesarjan tulokset olosuhteiden vaikutuksesta kappaleiden murtolujuuteen.

### 3.2.1 Säilytyslämpötilan vaikutus kovettumiseen

Kokeiden tarkoituksena oli selvittää säilytyslämpötilan vaikutusta tuhkan kovettumisnopeuteen.

Tuhkan kovettumista tutkittiin neljässä eri lämpötilassa. 300 g:aan tuhkaa lisättiin 150 g 10 °C:sta vettä kylmähuoneessa (+ 9 °C), sekoitettiin tasaiseksi lusikalla ja ravisteltiin 2 + 0,25 min kattilassa (”maalipurkinsekoittimesa”). Tuhkasta seulottiin omiin astioihin yli 8 mm:n, 4 - 8 mm:n partikkelit sekä alle 4 mm:n partikkelit. Partikkeleiden kovettumista -20, 9, 22 ja 50 °C:een lämpötiloissa seurattiin mittaamalla murtolujuus. Murtolujuus mitattiin sekä suurimmista että keskikokoisista partikkeleista. Kuvassa 2 on esitetty halkaisijaltaan yli 8 mm:n partikkelien murtumislujuuden muuttuminen säilytysajan funktiona. Liitteessä 5 on esitetty myös pienempien partikkelien (4 - 8 mm) murtolujuuden kehittyminen eri lämpötiloissa.



**Kuva 2.** Tuhkapartikkelien kovettuminen eri lämpötiloissa. Tuhka on kostutettu 33 %:n kosteuteen.

Pakkasessa kovettumista ei käytännössä tapahtunut. Pakastetun näytteen murtolujuuden mittaaminen oli ongelmallista. Näytteen mittaaminen jäätyneenä tai liian pitkän sulatuksen jälkeen vaikuttavat mittaustulokseen (antavat liian isot arvot). Kun näyte otettiin pakastimesta sulamaan, alkoi kovettumista tapahtua välittömästi ja parin päivän kuluttua saavutettiin kutakuinkin huoneenlämmössä kovettujen partikkelien lujuustaso eli pakkas ei pilaa tuhkapartikkelien kovettumismahdollisuuksia.

### 3.2.2 Kosteuspitoisuuden, alkulämpötilan ja säilytyslämpötilan vaikutus kovettumiseen

Aikaisempien kokeiden tarkoituksena oli selvittää eri olosuhteiden vaikutuksesta tuhkan kovettumiseen ilmiönä. Tärkeätä oli saada mittauksia varten mahdollisimman tasalaatuisia partikkeleita. Näin saatiin paremmin selville eri tekijöiden vaikutus kovettumiseen.

Seuraava koesarja tehtiin pyrkien jäljittelemään tehtaalla käytettävää itsekovetusprosessia ja kovetetun tuhkan murskausta. Koesarjaan valittiin 3 päämuuttujaa ja kullakin muuttujalle 4 eri arvoa. Koesarjassa olivat muuttujina:

- tuhkan ja veden laskennallinen alkulämpötila 5 - 90 °C,
- lisättävä veden määrä 500 - 700 g/1 kg tuhkaa ja
- säilytyslämpötila -20, +1, +9 ja +21 °C.

Tuhkan määrä kokeissa oli 1 kg. Tuhka ja vesi sekoitettiin 30 s:n ajan voimakkaasti sekoittaen porakoneeseen asennetulla sekoittimella (liite 1, kuva 2). Yhdessä kokeessa oli lyhyempi sekoitusaika (15 s). Yhdessä kokeessa tuhka kostutettiin selkeyttimen kuiva-ainepitoisuudeltaan noin 3 % biolietteellä ja yhdessä kokeessa kostutukseen käytettiin selkeyttimeltä otettua viherlipeäsakkaa (liite 6).

Näytteiden painoa ja murtolujuutta seurattiin viikon ajan. Näyte punnittiin ja murtolujuus mitattiin 5...10 mm:n suuruisista, mittausta varten käsin murskatuista partikkeleista 1, 2 ja 3 vrk:n kuluttua. Pakastetuista näytteistä mittausta ei tehty, koska se olisi vaatinut näytteen ennenaikaisen sulatuksen. 7 vrk:n kuluttua näytteet punnittiin ja noin kolmasosa kustakin näytteestä murskattiin leukamurskaimella. Laboratoriokokeisiin ei löydetty vastaavaa murskainta kuin mikä tehtaalla on käytössä. Murskattu näyte seulottiin kolmeen osaan 8 mm:n ja 4 mm:n seuloilla. Hienojakeen (0-4 mm) määrä punnittiin. 4 mm:n seulalle jääneistä partikkeleista otettiin 20 kpl ja niistä mitattiin murtolujuus. Koesarja ja mittaustulokset on esitetty liitteessä 6. Pakkassessa säilytettyjen (niissä on tapahtunut faasimuutos) näytteiden tuloksia ei huomioitu tulosten laskennassa. Murtolujuudelle 7 vrk:n säilytyksen jälkeen saatiin seuraava regressioyhtälö ( $R^2$ -arvo 92,2 %):

$$ML = 33,91 - 0,7 \cdot Ko - 0,00155 \cdot (\text{alku}T - 33)^2 - 0,00895 \cdot (\text{säil.}T - 19)^2 \quad (4)$$

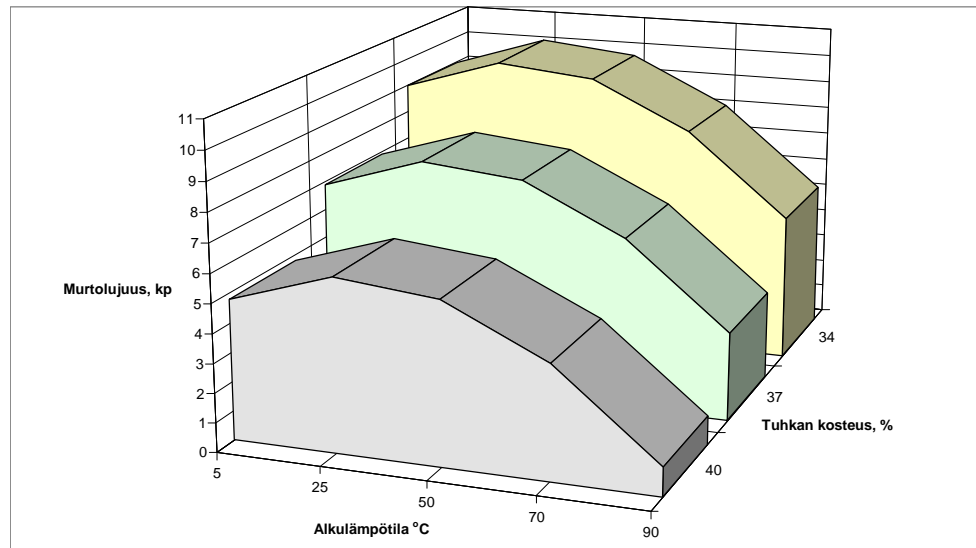
missä: ML = murtolujuus, kp  
Ko = tuhkan kosteus, % (=vesimäärä/(tuhkamäärä + vesimäärä)\*100)  
alkuT = tuhkan ja veden laskennallinen alkulämpötila, °C  
säil.T = säilytyslämpötila kovettumisen aikana, °C

Laskennallinen alkulämpötila saatiin tuhkan ja veden lämpötiloista ottamalla huomioon niiden lämpökapasiteetit seuraavan yhtälön mukaisesti:

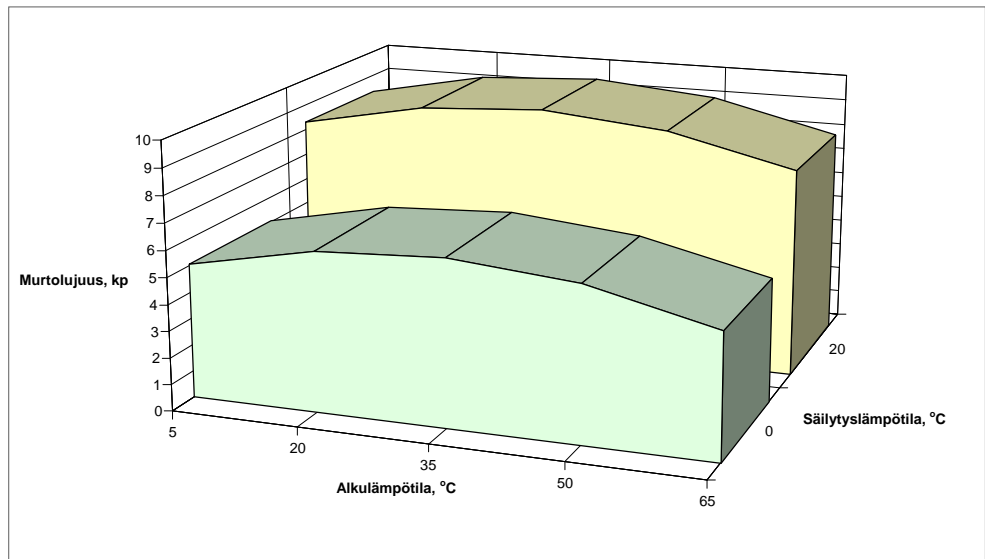
$$\text{AlkuT} = (0,19 \cdot \text{Tu} \cdot \text{TT} + 1 \cdot \text{Ve} \cdot \text{VT}) / (0,19 \cdot \text{Tu} + 1 \cdot \text{Ve}) \quad (5)$$

missä: AlkuT = tuhkan ja veden laskennallinen alkulämpötila, °C  
 Tu = tuhkan määrä, %  
 Ve = veden määrä, %  
 TT = tuhkan lämpötila, °C  
 VT = veden lämpötila, °C  
 Kertoimet 0,19 ja 1 saatiin soveltaen taulukoista (Hougen 1954), kun tiedetään, että veden lämpökapasiteetti on noin 1 (4,19 kJ/kg°C) ja esim. sementin noin 0,19 cal/g°C (0,8 kJ/kg°C).

Kuvat 3 ja 4 esittävät ko. yhtälön 4 avulla laskettuja tuloksia.



**Kuva 3.** Tuhkan ja veden laskennallisen alkulämpötilan sekä kosteuden vaikutus tuhkan kovettumiseen 7 vrk:n kuluessa.



**Kuva 4.** Tuhkan ja veden laskennallisen alkulämpötilan ja säilytyslämpötilan vaikutus tuhkan kovettumiseen 7 vrk:n kuluessa.

Mitä korkeampi oli tuhkan ja lisättävän veden laskennallinen alkulämpötila, sitä nopeammin reaktio tapahtui. Alhaisilla lämpötiloilla alkulämpötilan kohoaminen lisäsi myös tuhkapartikkelien lujuutta. Maksimilujuuteen päästiin hieman yli 30 asteen alkulämpötilassa (kuva 3).

Veden lisäyksen aiheuttaman reaktiolämmön seurauksena lämpötila kohoaa huomattavasti. Mitatut lämpötilan nousut olivat enimmillään yli 40 °C, mikä vastaa reaktiolämmöstä laskettuja arvoja. Alhaisissa alkulämpötiloissa nousu oli hitaampaa. Korkeissa alkulämpötiloissa veden haihtuminen oli voimakasta (lämpötila nousi veden kiehumispisteeseen) ja tuloksena oli lujuudeltaan heikompi kokkareita.

Veden lisäyksen jälkeisellä säilytyslämpötilalla on selvä vaikutus tuhkan kovettumiseen. Lämpötilan ollessa yli 0 °C tuhka kovettuu ja kovettuminen on sitä nopeampaa mitä korkeampi on lämpötila. Pakkasessa kovettumista ei käytännössä tapahdu tai se on ainakin hyvin hidasta. Kun pakastettuna ollut näyte murskattiin noin kuukauden kuluttua ja kovuus mitattiin uudelleen, kovettumista ei havaittu tapahtuneen. Näyte jätettiin tällöin huoneenlämpöön ja analysoitiin taas viikon kuluttua. Silloin näyte oli selvästi kovettunut; murtolujuus oli 3,6 kp. Vastaava huoneenlämmössä säilytetty näyte olisi saavuttanut samassa ajassa suuremman murtolujuuden.

Merkittävimiksi tekijöiksi tuhkan kovettumisessa osoittautuivat veden määrä ja tuhkan ja veden laskennallinen alkulämpötila. Myös säilytyslämpötilalla on merkitystä kovettumiseen.

### **3.2.3 Kostutus biolietteellä**

Tarkoituksena oli tehdä vertaileva koe, jolla selvitetään biolietteen vaikutus tuhkan kovettumiseen. Veden sijasta kostutukseen käytettiin selkeyttimeltä otettua kuiva-ainepitoisuudeltaan noin 3-prosenttista biolietettä. Bioliete heikensi selvästi tuhkan kovettumista ja biolietteellä kostutetun tuhkan murtolujuudeksi saatiin noin puolta pienempi arvo kuin vastaavalle vedellä kostutetulle näytteelle.

### **3.2.4 Kostutus viherlipeäsakalla**

Yhdessä kokeessa tuhkan kostutukseen käytettiin selkeyttimeltä otettua viherlipeäsakkaa. Sakalla kostutettu näyte kovettui hyvin ja murtolujuus oli hieman alle 7 kp, mikä on samaa suuruusluokkaa kuin vastaavan vedellä kostutetun näytteen murtolujuus. Sekoitus oli tosin vaikeampaa, sillä huoneenlämmössä säilytetty viherlipeäsakka oli melko viskoottista. Sakalla kostutetun tuhkan väri poikkesi vedellä kostutetun tuhkan väristä.

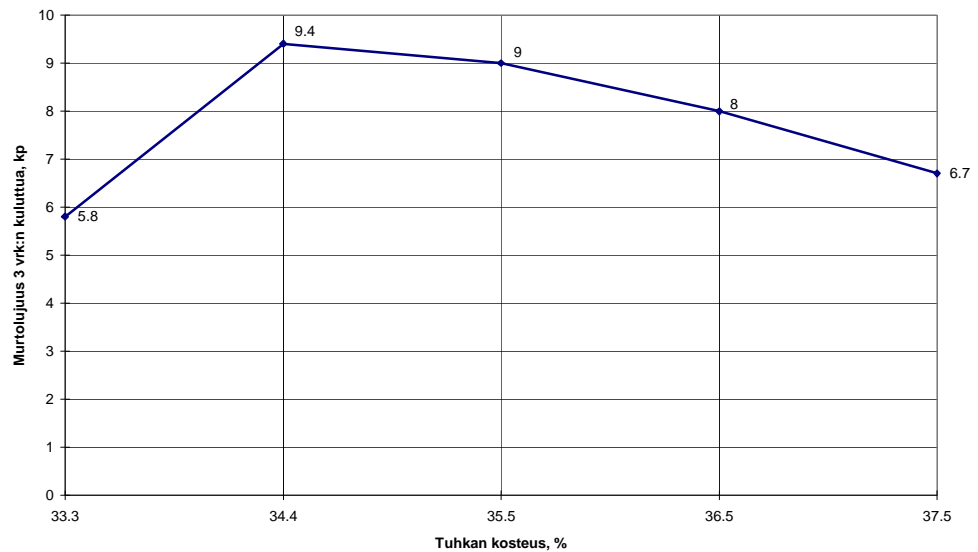
### **3.2.5 Turvetuhkan kovettuminen**

Turvetuhkan kovettumiskokeita tehtiin IVO:n Rauhalahden ja Joensuun voimalaitoksilta otetuilla turvetuhkanäytteillä. Kummallakaan turvetuhkanäytteellä ei itsekovettumista saatu onnistumaan samoilla koejärjestelyillä kuin puutuhkalla. Syynä oli mahdollisesti selvästi vähäisempi kalsiumin määrä. Lisäämällä turvetuhkaan puutuhkaa, saatiin kovettumista tapahtumaan, mutta tällöinkin turvetuhka selvästi heikensi puutuhkan kovettumista.

### **3.2.6 Kokeet tehtaalla**

Metsä-Serla Oy:n Äänekosken tehtaalla tehtiin 7.4.1997 tuoreella tuhalla kokeita, joilla tarkistettiin laboratoriokokeiden tulos, ennen kaikkea lisättävän veden optimimäärä. Tuhkan lämpötilaksi siilossa mitattiin 92 °C ja ämpärisä heti siilosta oton jälkeen 85 °C. Tuhkan määrä oli joka kokeessa 1 kg. Lisättävän veden määrä vaihteli välillä 500 - 600 g ja sen lämpötila oli 17 °C. Sekoitus tehtiin samalla tavalla kuin laboratoriokokeissa. Kokeissa tuhkan ja veden laskennallinen lämpötila vaihteli välillä 32,9 - 34,5 °C, mikä on suunnilleen laboratoriokokeiden tulosten perusteella laskettu optimilämpötila.

Näytteet säilytettiin VTT Energiassa huoneenlämpötilassa ja ne murskattiin leukamurskaimella 3 vrk:n säilytyksen jälkeen. Murtolujuus mitattiin yli 8 mm:n seulalle jääneistä partikkeleista. Lujuuden maksimiarvo on samaa suuruusluokkaa kuin laboratoriokokeissa (kuva 5).



**Kuva 5.** Lisätyn vesimäärän vaikutus tuhkan murtolujuuteen.

## 4 JOHTOPÄÄTÖKSIÄ

Kokeiden tulosten perusteella tuhkan itsekovetuksessa merkityksellisimmiksi tekijöiksi osoittautuivat:

- tuhkan kostutus
- tuhkan ja veden lämpötila
- säilytyslämpötila
- tuhkan laatu

Tuhka tulee kostuttaa niin kosteaksi, että siihen ei jää kuivia hiukkasia, mutta toisaalta liian suuren vesimäärän käyttö heikentää kovettumista. Optimin hakeminen kullekin tuhkalle on tärkeää itsekovetuksen onnistumiselle. Tutkitulla Äänekosken kuorikattilan tuhkalla optimikosteudeksi saatiin 35 % (525 - 550 g vettä/1 kg tuhkaa).

Tuhka/vesi-seoksen lämpötilalla on merkitystä. Optimilämpötilaksi ilman reatiolämpöä saatiin hieman yli 30 °C, mihin päästään mm. lisäämällä 5 asteista vettä 110 asteiseen tuhkaan tai vastaavasti lisäämällä 45 asteista vettä 0-asteiseen tuhkaan. Mikäli tuhkan ja veden yhteislämpötila on niin korkea, että veden lisäyksen jälkeinen lämpötilan nousu johtaa veden nopeaan haihtumiseen (kiehumispisteen ylitys) on seurauksena lujuuden heikkeneminen. Toisaalta alhaisessa lämpötilassa reaktiot ovat hitaita ja lujuus jää alhaiseksi. Myös sekoituksen kannalta lämpötilalla on merkitystä. Lämpimässä reaktiot ovat nopeampia, jolloin kostutettu tuhka jähmettyy nopeasti.



Hyvissä olosuhteissa kostutettu tuhka kovettuu melko hyvin säilytyslämpötilan ollessa plussan puolella, mutta korkeammassa säilytyslämpötilassa kovettuminen on nopeampaa. Optimilämpötilaksi saatiin näissä kokeissa hieman alle 20 °C. Pakkasessa kovettumista ei tapahdu tai se on erittäin hidasta, mutta sulamisen jälkeen pakkasessa ollut tuhka alkaa välittömästi kovettua.

Tuhkan laadulla, kuten kalsiumoksidin ja muiden itsekovetuksessa reagoivien aineiden määrällä, on erittäin suuri merkitys sen kovettumiseen. Äänekosken sellutehtaan puuperäisellä tuhalla itsekovettuminen tapahtui hyvin, kun taas kahden eri laitoksen turvetuhkalla samoilla koejärjestelyillä tehdyissä kokeissa kovettumista ei tapahtunut.

Tuhkan kovettumisen mittaaminen onnistui näissä kokeissa parhaiten murtolujuuden mittaamisena. Tosin murtolujuuteen vaikuttavat mm. partikkelin muoto (miten se asettuu mittaussäiliön leukojen väliin), partikkelin koko (pienemmällä partikkelilla saadaan pienempi murtolujuus) sekä ennen kaikkea mistä osasta näytettä mitattava partikkeli on (sisäosa on heikompaa) yms. Kuitenkin mittaamalla useita partikkeleita saadaan riittävän luotettava tulos.

Tässä tutkimuksessa selvitettiin kosteuspuiteisuuden, lähtölämpötilan, säilytyslämpötilan yms. tekijöiden vaikutusta tuhkan kovettumiseen pienillä tuhkamäärillä tehdyillä kokeilla. Tehtaalla tuhkamäärä on suuri ja se saattaa aiheuttaa omia ongelmia. Tehtaalla ongelmia saattaa aiheuttaa tuhkan liian nopea kovettuminen.

Jatkossa tulisi tutkia

- tehdaskokein suurten kokkareiden tai suuren kerrospaksuuden vaikutusta kovettumiseen,
- rakeiden riittävä lujuus/optimilujuus levityksen ja vaikutusten kannalta sekä
- tuhkan ja veden sekoitustekniikkaa. Ihanteellista olisi löytää yksinkertainen sekoitustekniikka, jolla saadaan sopivan kokoisia partikkeleita niin, ettei tarvittaisi erillistä kokkareiden murskausta. Tällöin olisi kyse tuhkan rakeistuksesta ja rakeiden kovettumisesta hallituissa olosuhteissa.

## KIRJALLISUUS

**Hougen, O. A., Watson, K. M. ja Ragatz, R. A.** 1954. Chemical Process Principles, Part 1, Material and Energy Balances. John Wiley & Sons, Inc. New York. ss. 263 ja 268.

NUTEK 1993. Tekniker för behandling av aska. R 1993:42. Ramprogram askåterföring. NUTEK, Sydkraft ja Vattenfall. Tukholma. S. 19-22.

NUTEK 1996. Biobräsleaskor innehåll och härdningsegenskaper. R 1996:28. Ramprogram askåterföring. NUTEK, Sydkraft ja Vattenfall. Tukholma. S. 19-22.

**Steenari, B.-M. ja Lindqvist, O.** 1996. Chemical Characteristics and Hydratization Reactions of Bio Fuel Ashes. Finnish-Swedish Flame Days. Naantali. Syyskuu 3-4.

**Steenari, B.-M., Lindqvist, O. ja Tomsic, A.** 1996. Wood ash recycling to forest soil - Chemical aspects. 9 th European Bioenergy Conference. Kesäkuu 24-27.